



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO DE ZIRCONATO DE ESTRONCIO DOPADO CON
TIERRAS RARAS PARA SU EVALUACIÓN LUMINISCENTE.

Tesis para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta
Julian Mariano Mendoza Palacios

Director de Tesis:

Dr. Juan Zárate Medina

Codirector de Tesis:

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Morelia, Michoacán. Diciembre del 2025.

CONTENIDO

Resumen	6
Abstract	7
Capítulo 1 Introducción	8
Objetivos	9
Objetivo general	9
Objetivos particulares.....	9
Metas	9
Hipótesis	9
Capítulo 2 Marco Teórico	11
2.1. Materiales Cerámicos	11
2.1.1. <i>Procesamiento de materiales cerámicos</i>	12
2.2. Métodos de síntesis de materiales cerámicos	13
2.2.1. <i>Método de precipitación</i>	15
2.2.2. <i>Método de evaporación</i>	17
2.2.3. <i>Método Czochralski</i>	17
2.2.4. <i>Zona de fusión</i>	18
2.2.5. <i>Precipitación a partir de soluciones o fases fundidas (método de flujo)</i>	18
2.2.6. <i>Deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés)</i>	18
2.2.7. <i>Spray pirolisis</i>	18
2.2.8. <i>Sol-gel</i>	19
2.3. Materiales luminiscentes: tierras raras	19
2.4. Perovskitas y efecto del dopaje	20
2.4.1. <i>Síntesis de perovskitas de SrZrO₃</i>	20
2.5. Luminiscencia	21
2.5.1. <i>Fluorescencia</i>	23
2.5.2. <i>Fosforescencia</i>	24
2.5.3. <i>Luminiscencia estimulada</i>	26
2.6. Defectos en el material	28
2.6.1. <i>Relación entre trampas electrónicas ocupadas y la dosis de radiación.</i>	29
2.7. Sensores de Radiación	36
2.8. Dosimetría de Radiación	37
2.8.1. <i>Materiales dosimétricos termoluminiscentes</i>	38

2.9 Métodos de caracterización fisicoquímica	39
2.9.1. Difracción de Rayos X (DRX)	39
2.9.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	40
2.9.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	41
2.9.4 Análisis de termoluminiscencia.....	41
2.10. Aplicaciones de los materiales dosimétricos	42
2.10.1. Datación de piezas arqueológicas	43
2.10.2. Biología y bioquímica	43
2.10.3. Ciencia forense.....	43
2.10.4. Geología.....	44
2.10.5. Control de calidad en la industria	44
2.10.6. Dosimetría.....	44
2.11. Estado actual del arte.....	45
Capítulo 3 Desarrollo Experimental.....	51
3.1. Metodología	51
3.2. Preparación de muestras	59
3.3 Caracterización	60
3.3.1 Difracción de rayos X	60
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	60
3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	60
3.3.4 Análisis Termoluminiscente.	60
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	61
4.1. Difracción de Rayos X.....	61
4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	66
4.3. Espectroscopia IR.....	70
4.4. Evaluación termoluminiscente	72
Capítulo 5 Conclusiones.....	78
Bibliografía	79

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1. Pasos unitarios para el procesamiento de materiales cerámicos.....</i>	13
<i>Figura 2.2 Diagrama de fases binario del sistema ZrO₂-SrO [14].</i>	15

<i>Figura 2.3 Diagrama de flujo de los pasos generales que implica el proceso de coprecipitación para la obtención de materiales nanoparticulados. Imagen extraída y modificada de [17].</i>	16
<i>Figura 2.4 Diagrama de flujo para el proceso de coprecipitación para la obtención de SrZrO₃ con y sin dopaje.</i>	21
<i>Figura 2.5 Tipos de luminiscencia según el mecanismo de excitación y el tiempo de respuesta y emisión tras la excitación. Figura extraída y modificada de [25].</i>	22
<i>Figura 2.6 Fenómeno de fluorescencia. Figura extraída de [28].</i>	24
<i>Figura 2.7 Fenómeno de fosforescencia. Imagen extraída de [28].</i>	25
<i>Figura 2.8 Diagrama de Bräunlich donde se describe el proceso de luminiscencia estimulada. Figura extraída de [29]</i>	27
<i>Figura 2.9 a) Modelo de un tipo de trampa-centro de recombinación. b) Un tipo de trampa profunda y un centro de recombinación adicional. c) Un tipo de trampa poco profunda y un tipo de centro de recombinación. d) Un centro de recombinación no radiativo competitivo. Imagen extraída de [30].</i>	31
<i>Figura 2.10 Sistema genérico de sensor pasivo para convertir radiación en luz, que consiste en el convertidor de radiación en luz, una fibra óptica, un limitador espectral y un sistema de detección y conteo. Imagen modificada de. [7].</i>	37
<i>Figura 2.11. Modelo que incluye los mecanismos de luminiscencia térmicamente estimulada. Imagen extraída de [30]</i>	39
<i>Figura 2.12 Curvas TL de muestras de SrZrO₃ sin dopante y dopada con Ce³⁺ [3].</i>	46
<i>Figura 2.13 Curvas TL de las muestras S1-S6 [42].</i>	48
<i>Figura 2.14. Patrón DRX de polvos de zirconato de estroncio con estructura de perovskita. Imagen extraída de [43].</i>	49
<i>Figura 2.15 Patrón DRX de SrZrO₃ con diferentes concentraciones de tierras raras. Imagen extraída de [44].</i>	50
<i>Figura 3.1. a) Coprecipitación inversa para la obtención de los precursores de SrZrO₃. b) agitación constante de las soluciones precursoras. c) Precipitado lavado y filtrado. d) Precursores del SrZrO₃ secos.</i>	58
<i>Figura 3.2 Harshaw TLD 3500, Equipo usado para medir la radiación absorbida por</i>	

<i>un material termoluminiscente o dosimétrico.</i>	59
<i>Figura 4.1 Difractograma de muestras de SrZrO₃ calcinados a 900 °C y 1200 °C por 1 h.</i>	62
<i>Figura 4.2 Difractogramas de las muestras sin dopar y dopadas con diversos porcentajes de Eu y Dy calcinadas a 900 °C.</i>	63
<i>Figura 4.3 Difractogramas de las muestras sin dopar y dopadas con diversos porcentajes de Eu y Dy calcinadas a 1200 °C.</i>	64
<i>Figura 4.4 Micrografías de las muestras sin dopar calcinadas a a) 900 ° y b) 1200 °C por 1 h, con c) 2% de Eu³⁺ a 900 °C y d) con 5% de Eu³⁺, ambas calcinadas a 900 °C por 1 h.</i>	66
<i>Figura 4.5 Micrografías de las muestras sin dopar calcinadas a 900 °C por 5 h a) sin dopante, b) con un 2% de Eu³⁺ y c) con un 5% de Eu³⁺.</i>	68
<i>Figura 4.6 Microscopías de las muestras de SrZrO₃ dopadas con Dy³⁺ al a) 2% y al b) 5%.</i>	69
<i>Figura 4.7 Espectros IR de las muestras a) sin dopar y dopadas con Eu y b) de las muestras dopadas con Dy.</i>	71
<i>Figura 4.8 Curvas TL de las muestras con y sin dopante calcinadas a 900 °C durante 5h.</i>	73
<i>Figura 4.9 Curvas TL de las muestras con y sin dopante calcinadas a 1200 °C.</i>	74
<i>Figura 4.10 Curvas TL de las muestras calcinadas a 900 °C e irradiadas durante 2 minutos.</i>	77

Indice de tablas

<i>Tabla 1. Cambio en los parámetros de red en función a la concentración de tierras raras. Tabla extraída de [8].</i>	50
<i>Tabla 2. Valores de band gap de la perovskita de SrZrO₃ sin y con diferentes concentraciones de dopantes. Tabla extraída de [8].</i>	51
<i>Tabla 3 Reactivos utilizados para la síntesis de SrZrO₃.....</i>	52
<i>Tabla 4 Materiales y equipos usados para la síntesis de SrZrO₃</i>	52

Resumen

En este trabajo se sintetizaron perovskitas de zirconato de estroncio (SrZrO_3) empleando coprecipitación inversa. Se determinó que el Eu^{3+} aceleró la formación de dicha fase, observando una relación entre la concentración de Eu^{3+} y la temperatura de consolidación de la fase ortorrómica, ya que el europio se acerca al Sr en radio iónico, provocando una distorsión en la red mínima. Para la caracterización termoluminiscente las muestras se irradiaron con luz UV con longitud de onda de 254 nm en un cuarto oscuro. Se observó que las muestras dopadas con Eu^{3+} en bajas dosis atenuaron la señal termoluminiscente en contraste a las muestras sin dopante, pero con el incremento al 5% se obtuvo una señal más fuerte, esto por la mayor frecuencia de los centros luminiscentes del Eu^{3+} . Las muestras dopadas con Dy^{3+} mostraron un incremento en la intensidad de emisión muy relevante con respecto al Eu^{3+} . Se observó que la temperatura de calcinación afectaba a la temperatura requerida para que los electrones pudieran salir de las trampas electrónicas, aquellas muestras calcinadas a 900 °C dopadas mostraron mayor emisión en un rango de temperatura de entre 250-300 °C, la muestra sin dopante mostró mayor emisión a 250 °C, y aquella muestra dopada con un 5% Dy^{3+} presentó mayor emisión entre 150-200 °C y 300-350 °C. Las muestras calcinadas a 1200 °C dopadas con Dy^{3+} tuvieron mayor emisión entre 300-350 °C, la muestra dopada con 2% de Eu^{3+} mostro mayor emisión a poco más de 250 °C, y la de 5% de Eu^{3+} emitía con mayor intensidad a 300 °C; por otro lado, la muestra sin dopante presento 3 principales curvas entre 100-150 °C, 200-250 °C y 300 °C. Las trampas observadas corresponden a defectos asociados a vacancias de oxígeno y distorsiones locales inducidas por los dopantes en la red cristalina.

Palabras clave: Perovskitas, termoluminiscencia, tierras raras, coprecipitación, zirconatos de estroncio.

Abstract

In this work, strontium zirconate (SrZrO_3) perovskites were synthesized using reverse coprecipitation. It was determined that Eu^{3+} accelerated the formation of this phase, with a relationship observed between the Eu^{3+} concentration and the consolidation temperature of the orthorhombic phase. This is because europium's ionic radius is closer to that of Sr, causing minimal lattice distortion. In the thermoluminescent characterization, the samples were irradiated with UV light with a wavelength of 254 nm in a dark room. It was observed that the samples doped with low doses of Eu^{3+} attenuated the thermoluminescent signal compared to undoped samples. However, increasing the concentration to 5% resulted in a stronger signal, due to the higher frequency of the Eu^{3+} luminescent centers. Samples doped with Dy^{3+} showed a very significant increase in emission intensity compared to Eu^{+3} . It was observed that the calcination temperature affected the temperature required for electrons to escape from the electron traps. Samples calcined at 900 °C and doped showed greater emission in a temperature range between 250-300 °C. The undoped sample showed greater emission at 250 °C, and the sample doped with 5% Dy^{3+} showed greater emission between 150-200 °C and 300-350 °C. Samples calcined at 1200 °C and doped with Dy^{3+} had greater emission between 300-350 °C. The sample doped with 2% Eu^{3+} showed greater emission at just over 250 °C, and the 5% Eu^{3+} sample emitted most intensely at 300 °C. On the other hand, the undoped sample showed 3 main curves between 100-150 °C, 200-250 °C and 300 °C. The observed traps correspond to defects associated with oxygen vacancies and local distortions induced by the dopants in the crystal lattice.

Keywords: Perovskites, thermoluminescence, rare earths, coprecipitation, strontium zirconates.

Capítulo 1 Introducción

Los zirconatos son materiales basados en zirconio (Zr), los cuales en combinación con otros elementos dan como resultado, materiales con características y propiedades de gran interés científico e industrial. En el caso particular de los zirconatos de estroncio (SrO-ZrO_2), el interés sobre estos ha sido tal que se han estudiados desde los años 50's [1]. Mayormente este tipo de materiales son utilizados como revestimientos de barrera térmica (RBT), debido a que los zirconatos de estroncio poseen puntos de fusión de 2700 °C [1, 2]. Estos elevados puntos de fusión son resultado de la estructura tipo perovskita (ABO_3) de los zirconatos de estroncio, conservando sus propiedades aislantes en rangos de temperatura de (1700-2000 °C) [2].

En cuanto a propiedades luminiscentes, los tipos de zirconatos que las poseen son en realidad muy pocos, sin embargo, dentro de la nanoescala esto cambia, ya que empiezan a aparecer nuevas propiedades, provocando que estos materiales puedan emitir luz en el espectro visible [3]. La obtención de nanomateriales se ha convertido en un tema de interés debido a los comportamientos anómalos que se presentan en dichas escalas, provocando que los materiales cambien sus propiedades, por lo que obtener nanocristales puede resultar más interesante para aplicaciones como en detección y dosimetría de radiación, datación arqueológica, en ciencias forenses, control de calidad industrial, entre otras [3, 6, 9].

La termoluminiscencia (TL) es un fenómeno donde un material emite luz tras ser irradiado con radiación ionizante o electromagnética, y posteriormente ser calentado. La cinética de esta reacción puede variar en función al tipo de zirconato y elemento dopante utilizados, a la cantidad de radiación ionizante y temperatura de calentamiento utilizadas [3, 4]. Por otro lado, al dopar ZrSrO_3 con tierras raras (TR) se puede observar actividad fotoluminiscente (FL), la cual se atribuye a las transiciones f-f y f-d de los iones de las TR, haciendo que la intensidad de la luz emitida dependa de los sitios de simetría y de la matriz del material anfitrión [5].

Mediante este trabajo se busca ampliar la literatura y ahondar en las propiedades TL del SrZrO_3 con y sin dopantes, ya que es una propiedad poco explorada en conjunto con el dopaje de tierras raras y en como estas afectan a las propiedades TL del material, haciéndolo útil para aplicaciones de detección, medición o dosimetría de radiación.

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar zirconato de estroncio dopado con tierras raras y evaluar propiedades luminiscentes.

Objetivos particulares

- Obtener precursores de zirconatos de estroncio mediante el método de coprecipitación inversa sin dopar y dopados.
- Obtener fase perovskita, SrZrO_3 mediante calcinación de los polvos obtenidos por coprecipitación.
- Dispersar los polvos calcinados aglomerados mediante molienda mecánica y sonicación.
- Caracterizar química y estructuralmente los polvos resultantes.
- Evaluar las propiedades termoluminiscentes de los polvos obtenidos de SrZrO_3 con y sin dopaje.

Metas

- Obtener SrZrO_3 fase perovskita mediante el método de coprecipitación inversa y verificar la presencia de fases secundarias mediante difracción de rayos X.
- A partir de las curvas de brillo termoluminiscente encontrar la composición de dopaje con Eu^{3+} o Dy^{3+} que tenga una distribución y profundidad de trampas del SrZrO_3 adecuada para aplicaciones dosimétricas.
- Encontrar una relación entre la estructura cristalina del sistema SrZrO_3 dopado y las propiedades termoluminiscentes.

Hipótesis

El europio (Eu^{3+}) y el dispropio (Dy^{3+}) son dopantes luminiscentes capaces de modificar la estructura electrónica del SrZrO_3 . Su incorporación introduce o ajusta trampas dentro del gap energético, afectando el proceso de captura y liberación de electrones y, en consecuencia, la luminiscencia del material. En este trabajo se analizará como estos dopantes permiten

modular su respuesta termoluminiscente, principalmente en intensidad y forma de la curva de emisión del SrZrO₃ bajo excitación ionizante.

Capítulo 2 Marco Teórico

En esta sección se aborda lo que es un material cerámico y las rutas de síntesis por medio de las cuales se pueden obtener, así como también se describe lo que son las tierras raras y los diferentes tipos de luminiscencia. Asimismo, describir el efecto de los defectos en los cristales sobre las propiedades luminiscentes y los diversos modelos que describen el comportamiento de los electrones y las trampas electrónicas.

2.1. Materiales Cerámicos

Por definición, los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos, generalmente cristalinos, formados por elementos metálicos y no metálicos unidos mediante enlaces iónicos y/o covalentes. La fortaleza de estos enlaces le confiere una elevada estabilidad química y resistencia a la corrosión, así como alta dureza y resistencia mecánica; sin embargo, estas mismas características los hacen materiales frágiles y de baja elasticidad [7]. Comúnmente se asocia la palabra ‘cerámico’ a materiales que están dentro del ámbito estructural, artístico u ornamental, ya que se trata de materiales que vemos generalmente incorporados en la construcción, cancelería, en utensilios de cocina o piezas artísticas, entre otras; sin embargo, todas estas son aplicaciones que se le dan a aquellos cerámicos denominados como ‘tradicionales’. Los cerámicos avanzados son materiales inorgánicos diseñados para aplicaciones tecnológicas específicas, en los que se controla de manera precisa la composición, microestructura y fase cristalina con el fin de obtener propiedades funcionales superiores. A diferencia de los cerámicos tradicionales, los cerámicos avanzados presentan características como alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad iónica, propiedades ópticas o respuesta eléctrica, lo que los hace adecuados para sensores, dispositivos electrónicos, recubrimientos, biomateriales y aplicaciones energéticas. Un aspecto importante de estos nuevos materiales cerámicos reside en su procesamiento, que es el control de los polvos iniciales y en la estructura final, lo cual se logra mediante el uso de materias primas de alto valor agregado, las cuales poseen elevados grados de pureza y características morfológicas regulares, las cuales se procesan mediante rutas de síntesis que permiten la obtención de productos con un mayor control en las características finales [8, 9].

No obstante, los materiales cerámicos pueden ser un tema de estudio bastante complejo, ejemplo de ello son sus propiedades mecánicas, ya que su comportamiento mecánico real

suele ser menos predecible en contraste con los metales, lo cual es algo imprescindible en su constitución estructural, esto quiere decir que se constituye por fases cristalinas y no cristalinas, las cuales dependen a su vez de las transformaciones sufridas, efecto de su proceso de fabricación y de su desempeño en una aplicación donde el material se someta a elevadas temperaturas [7, 9].

Los materiales cerámicos nanoestructurados se definen como materiales inorgánicos compuestos mediante unidades con un tamaño inferior a los 100 nm en cualquiera de sus dimensiones. Los nanocerámicos pueden clasificarse en base a las dimensiones que tienen dentro de la nanoescala, cero dimensionales son aquellos con una dimensión en la nanoescala, como nanocristales, unidimensional con 2 dimensiones, como nanocables o nanotubos, bidimensionales como nanopelículas o nanocapas, y los tridimensionales que tienen al menos una fase nanocrystalina, es decir, que el tamaño de grano es nanométrico. Los nanocerámicos, en especial lo que son a granel, con tamaño de grano nanométrico, poseen propiedades únicas y superiores a comparación de los cerámicos convencionales. Los procesos para la síntesis de nanocerámicos involucran la obtención de polvos no aglomerados con una distribución uniforme de tamaño y sinterizados hasta una densidad cercana a la teórica sin haber presentado crecimiento de grano [10]

2.1.1. Procesamiento de materiales cerámicos

Independientemente de la técnica o ruta de síntesis que se vaya a emplear para la obtención de materiales cerámicos, los pasos unitarios a seguir generalmente son iguales para todos los casos, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2.1.



Figura 2.1. Pasos unitarios para el procesamiento de materiales cerámicos.

La selección de los precursores cerámicos se estableció en función de las propiedades requeridas en el material final y del método de síntesis empleado. En este trabajo, la ruta de coprecipitación inversa permitió obtener un gel precursor homogéneo, el cual, tras el secado y la calcinación, condujo a la formación del material cerámico deseado. Características como la pureza, la distribución de tamaño de partícula, reactividad y la estructura polimórfica son factores que pueden afectar a las propiedades del material final y son características que deben considerarse desde un inicio [11].

2.2. Métodos de síntesis de materiales cerámicos

La transferencia y perdida de energía varía en base a la naturaleza del material termoluminiscente (TL) y de los defectos intrínsecos e inducidos por medio de impurezas o dopaje. La estructura de dichos defectos puede ser controlada según el método de síntesis empleado, por lo que es importante tener una relación entre el método de síntesis, los defectos estructurales y las propiedades TL del material [12, 13].

El sistema binario SrO-ZrO_2 ha sido ampliamente estudiado debido a la formación de compuestos intermedios de tipo perovskita, entre los que destaca el SrZrO_3 . El diagrama de

fases (figura 2.2) muestra las regiones de estabilidad de las diferentes fases sólidas y líquidas, así como las composiciones estequiométricas a distintas temperaturas.

Como se observa, a la proporción molar 1:1 de SrO y ZrO₂ se encuentra la fase SrZrO₃, la cual se forma de manera estable a altas temperaturas. El diagrama también indica la presencia de fases intermedias del tipo Sr_{n+1}Zr_nO_{3n+1} (n = 1, 2, 3), así como los límites de solubilidad de cada óxido. Estos detalles permiten comprender por qué, durante la síntesis, pueden coexistir fases secundarias ricas en Sr o en Zr cuando las condiciones de temperatura o proporción no son las adecuadas [14].

La inclusión de este diagrama es relevante porque proporciona un sustento termodinámico a la selección de las condiciones de síntesis y procesamiento utilizadas en este trabajo. En particular, ayuda a explicar la importancia de mantener la estequometría exacta SrO:ZrO₂ y la necesidad de emplear tratamientos térmicos apropiados para obtener la fase perovskita deseada, evitando la presencia de SrO o ZrO₂ libres que afectarían las propiedades estructurales y luminiscentes del material [15].

El método de síntesis es un factor determinante para controlar las propiedades termoluminiscentes de un material. Para materiales TL se emplean principalmente técnicas basadas en el procesamiento de polvos, como reacciones en estado sólido o métodos químicos en solución, aunque también pueden obtenerse en forma de monocrstales o películas delgadas mediante técnicas de crecimiento controlado. Sin embargo, para aplicaciones dosimétricas los monocrstales suelen presentar una distribución no homogénea de dopantes, por lo que deben triturarse hasta obtener un polvo con distribución uniforme, garantizando así una respuesta TL reproducible [12, 13].

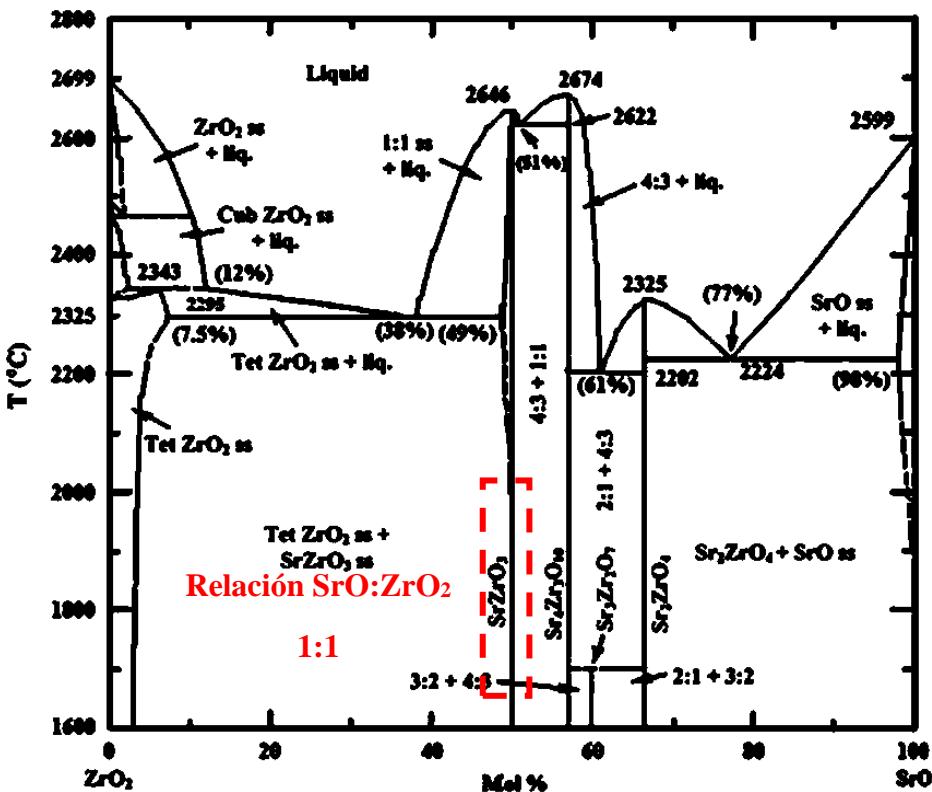


Figura 2.2 Diagrama de fases binario del sistema ZrO_2 - SrO [14].

2.2.1. Método de precipitación

En esta metodología, las soluciones de los reactantes precursores son mezcladas con el dopante y un agente precipitante, una vez que se obtiene el precipitado este se filtra, se lava y se le da un tratamiento térmico a altas temperaturas en una atmósfera inerte, para después ser enfriado a temperatura ambiente. El producto final es pulverizado y tamizado para obtener un tamaño de partícula más uniforme. Este método puede ser utilizado para sintetizar materiales como sulfatos de tierras alcalinas, óxidos metálicos, aluminatos de estroncio, fosfato de calcio, fluoruro de litio y sulfato de calcio [12]. En este proceso, los hidróxidos metálicos precipitan a partir de una sal precursora con baja solubilidad cambiando el pH del medio, adicionando un agente alcalino o ácido en el medio de reacción [16].

El proceso general de coprecipitación consta de los siguientes pasos: selección el precursor en función del material precipitado que se desea obtener → reacciones de precipitación → filtrado → lavado → secado → obtención del material precipitado. El diagrama de flujo del

proceso de coprecipitación en general se muestra en la figura 2.3. La coprecipitación química es sencilla y puede ser escalable para aplicaciones en la industria para la preparación de diversos materiales [17].

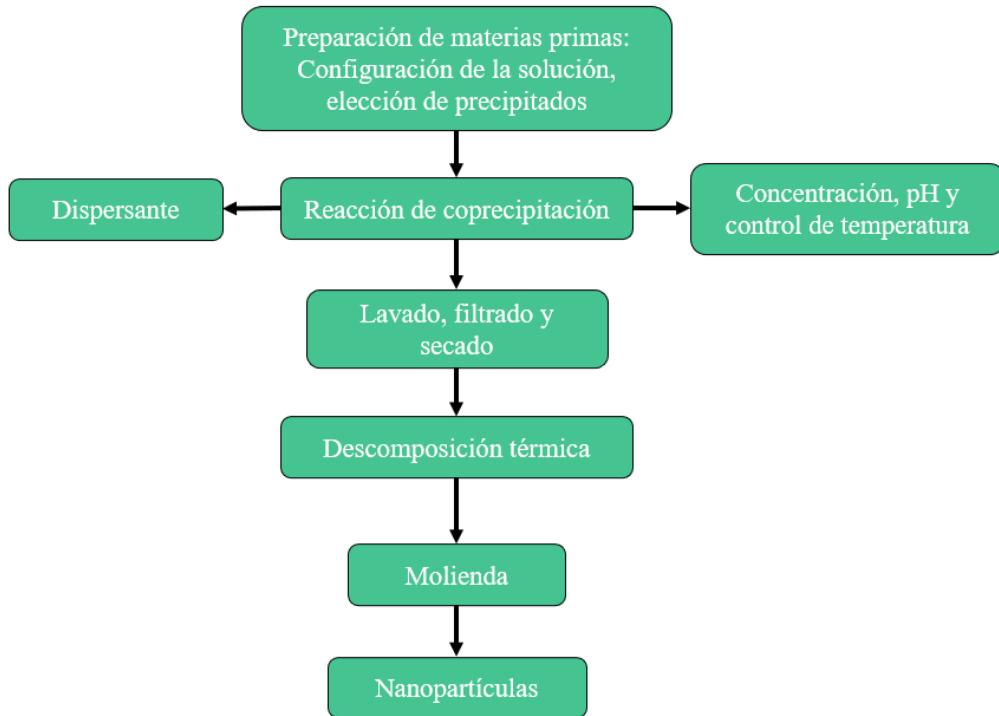


Figura 2.3 Diagrama de flujo de los pasos generales que implica el proceso de coprecipitación para la obtención de materiales nanoparticulados. Imagen extraída y modificada de [17].

Durante la precipitación tienen lugar diferentes etapas, las cuales son:

1. Mezcla líquida / supersaturación.
2. Nucleación.
3. Crecimiento de cristal para formar los productos primarios.
4. Conformación de las primeras partículas.

La nucleación depende enormemente de la concentración, debido a que existe una concentración critica de super saturación, por debajo de la cual la nucleación es muy lenta, pero por encima de dicho punto la nucleación es mucho más rápida [16]. Una vez que se crean los núcleos, estos crecen hasta formar cristales, la velocidad de crecimiento de los cristales por arriba del punto crítico de supersaturación tiene un comportamiento lineal en contraste a la nucleación que se comporta de forma exponencial. Otro paso importante es la

agregación, la cual da lugar a una menor cantidad de partículas, pero de mayor tamaño, las cuales aún son porosas, las cuales pueden estar en un rango de tamaños entre la nano y la microescala [16].

Este método posee varias ventajas con respecto a otras rutas de síntesis de nanopartículas, ya que no se requiere de condiciones especiales de atmósfera o presión durante el proceso, lo que contribuye a que sea un método más simple y económico. Además, las impurezas pueden ser retiradas mediante lavado y filtrado del producto final.

2.2.2. Método de evaporación

Este método consiste en mezclar homogéneamente los reactantes en una solución acida y añadiendo los dopantes en las concentraciones deseadas. Esta mezcla es colocada en un sistema sellado para el proceso de evaporación con una temperatura y a un tiempo definidos interaccionando con el ácido el cual es transportado al sistema mediante un flujo de aire o nitrógeno.

La cristalización puede ser controlada por medio de la temperatura o el flujo de gas. El producto obtenido es lavado varias veces para remover el ácido remanente y se someten a un tratamiento térmico, posteriormente se pulveriza y se selecciona el polvo con el tamaño de grano deseado. Esta metodología es ampliamente utilizada para la síntesis de sulfato de calcio con un solo dopante o codopado con tierras raras, también se ha utilizado para la síntesis de borato de litio y fósforos de óxidos metálicos [12].

2.2.3. Método Czochralski

En este método un solo cristal se hace crecer a partir de una fundición con la misma composición. La semilla del cristal se pone en contacto con la fundición, la cual se encuentra a una temperatura por encima del punto de fusión. Al retirar la semilla esta sube lentamente a la superficie, y la fundición comienza a solidificar en la misma orientación cristalográfica de la semilla original. El cristal en crecimiento y el crisol donde se encuentra el material fundido rotan en direcciones opuestas para poder mantener una temperatura constante. En esta metodología se utilizan gases inertes como argón o xenón a alta presión para prevenir perdidas de material por volatilización. Mediante este método es posible obtener cristales de corindón para ser utilizados como materiales TL, así como fosfatos de tierras raras y cristales de tetraborato de litio [12].

2.2.4. Zona de fusión

Este es un método ampliamente conocido, consiste en el crecimiento de cristales enfriando lentamente una pequeña zona fundida. Bajo estas condiciones los átomos son acomodados de forma que el cristal se forma con una orientación preferencial. Con esta metodología es posible sintetizar materiales como fluoruro de litio [12].

2.2.5. Precipitación a partir de soluciones o fases fundidas (método de flujo)

En esta metodología el crecimiento de cristal se da a partir de una fase líquida de diversas composiciones. Por ejemplo, para la obtener cristales de SiO₂ estos precipitan a partir de la fusión de haluros o boratos, los cuales son compuestos con bajos puntos de fusión. En estos casos el disolvente fundido se llama “flujo” el cual ayuda a reducir considerablemente la temperatura de fusión de los cristales. Esta metodología permite la síntesis de diferentes óxidos metálicos y algunas perovskitas [12].

2.2.6. Deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés)

Este método utiliza principios relacionados al transporte de reacciones en fase vapor, permitiendo obtener películas cristalinas de semiconductores muy puras, estas se forman por la descomposición de moléculas gaseosas por medio de pirolisis, fotolisis o reacciones químicas. Las películas obtenidas por este método suelen acoplarse a la estructura del sustrato sobre el que se depositan, provocando mecanismos de crecimiento epitaxial, es decir, un crecimiento preferencial en ambas direcciones de la superficie del sustrato. El diamante de uno de los materiales más populares producidos por este método [12].

2.2.7. Spray pirolisis

Se genera un spray por medio de un gas de transporte el cual debe ser inerte en el sistema, y una solución la cual se descompondrá en la superficie de un sustrato calentado a una temperatura deseada, para obtener películas. Deben utilizarse compuestos que se descompongan a bajas temperaturas y que no dejen ningún remanente sólido con una composición diferente a la de la película. Acetatos de diferentes cationes son utilizado para la obtención de películas de oxido o sulfuros. Así como es posible obtener materiales TL en forma de película mediante esta ruta también se pueden obtener polvos [12].

2.2.8. Sol-gel

Se trata de un método eficiente el cual utiliza el mismo tipo de reacciones entre los precursores que en los otros métodos, posteriormente hay una condensación de una red polimérica. De la misma manera el sol o el gel se pueden aplicar sobre un sustrato y someterse a un tratamiento térmico para eliminar la materia orgánica. Este resulta ser un método efectivo para la obtención de aluminatos, óxidos, nitruros, fosfatos y sulfuros [12].

2.3. Materiales luminiscentes: tierras raras

Los elementos conocidos como tierras raras o también llamados lantánidos, se caracterizan por poseer su capa 4f parcialmente llena. Estos elementos se han vuelto esenciales para las tecnologías modernas, donde entran los campos de la electrónica, imanes de alta capacidad, turbinas, pantallas ópticas y sistemas de defensa. Además, resulta ventajoso el hecho de que estos elementos son relativamente abundantes en la corteza terrestre, ya que estos se consideran raros por las propiedades luminiscentes que poseen y no por que sean escasos [18]. Poseen configuraciones electrónicas únicas y numerosos niveles de energía, lo cual les proporciona propiedades ópticas muy interesantes, entre ellas la luminiscencia, abarcando una amplia región espectral que puede ir desde la luz UV hasta el espectro infrarrojo cercano; además de que los espectros de excitación/emisión pueden ser modulados y poseen la capacidad de emitir fotones por períodos de tiempo bastante prolongados [19].

Las tierras raras trivalentes tales como Gd, Tb, Sm, Dy, Eu, Ho, Tm, Yb, Pr, Nd y Er exhiben propiedades optoelectrónicas únicas debido a las transiciones de orbitales f. Estos elementos muestran bandas de emisión características debido a las transiciones entre los estados electrónicos de mayor energía y los de emisión menos energéticos. No obstante, la emisión directa de las tierras raras es débil debido que las transiciones f-f prohibidas por paridad. Algunas tierras raras son particularmente emitentes, como es el caso del Gd, Tb, Dy y Eu. Estos últimos poseen transiciones electrónicas en la región visible y cercana al infrarrojo por las transiciones f-f en sus configuraciones electrónicas [20, 21].

Es por estas propiedades optoelectrónicas que son seleccionados en materiales centelladores, para convertir la energía de fotones incidentes para emitir luz. Estos materiales son ampliamente utilizados para la detección de radiación ionizante, como lo son partículas alfa

y beta, rayos X y rayos gamma. Asimismo, tienen aplicación en tecnologías de imágenes médicas, equipos de diagnóstico como escáneres PET (Tomografía por Emisión de Positrones) y SPECT (Tomografía Computarizada por Emisión de Fotón Único) y CT (Tomografía Computarizada) de rayos X, entre otros equipos. Es deseable que un material centellador tenga la capacidad de atenuar la radiación incidente, convirtiendo la energía absorbida en fotones de energías relativamente bajas [22].

2.4. Perovskitas y efecto del dopaje

Los materiales tipo Perovskita con formula general ABO_3 , donde A puede corresponder a elementos como Ca, Sr o Ba, y B puede ser Zr, Hf o Ti, entre otros; son materiales con gran versatilidad y excelentes propiedades químicas, físicas, eléctricas y termomecánicas. Actualmente estos materiales se consideran como redes huésped muy importantes ya que tienen aplicación en campos de catálisis, fotocatálisis, pilas de combustible, aplicaciones fotovoltaicas, optoelectrónica y pilas de combustible de oxido sólido. Una característica muy interesante de los materiales con estructura de Perovskita, es que la más mínima variación en su estructura y composición química puede dar pie a cambios enormes en sus propiedades físicas. El dopaje con especies externas en las redes de materiales con formula ABO_3 puede influenciar en sus propiedades ópticas y magnéticas mediante la creación de defectos en la su estructura, especialmente los elementos pertenecientes al grupo de los lantánidos [23].

2.4.1. Síntesis de perovskitas de $SrZrO_3$

Con el fin de obtener perovskitas de $SrZrO_3$ en fase ortorrómica, con un alto grado de pureza y una dispersión de tamaño y morfología homogénea; lo ideal es recurrir a una ruta de síntesis en donde se tenga control de todos estos factores, y que a su vez ya este muy bien fundamentada dentro de la bibliografía. Es por esto que se obtendrá el material deseado con y sin dopar por medio de la vía de coprecipitación. La coprecipitación es una ruta de síntesis ampliamente utilizada para la síntesis de materiales en el orden nanométrico debido a su simplicidad, bajo costo y a lo sencillo que es controlar las condiciones de operación.

Ya que el objetivo de este trabajo es la obtención de perovskitas de $SrZrO_3$ sin y con dopaje de tierras raras en pequeños porcentajes (aproximadamente del 2 – 5 % en peso), se utilizarán

varios precursores para llevar a cabo el proceso de precipitación, lo que incluye oxicloruro de zirconio y nitratos de estroncio y tierras raras, como precursores metálicos, e hidróxido de amonio como agente precipitante. Obteniendo al menos una muestra sin dopantes y tres muestras dopadas con diferentes porcentajes de peso de las tierras raras. De manera que el proceso de coprecipitación a realizar quedaría de forma general como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.4.

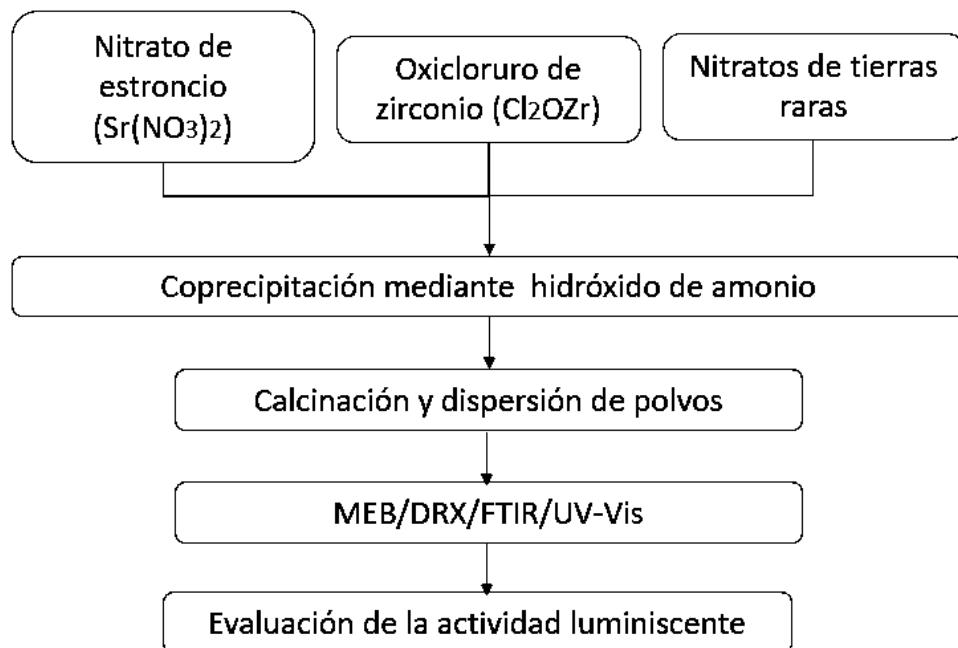


Figura 2.4 Diagrama de flujo para el proceso de coprecipitación para la obtención de SrZrO_3 con y sin dopaje.

2.5. Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno mediante el cual un material libera energía almacenada en forma de luz mediante algún tipo de excitación previa, ya sea por irradiación con luz infrarroja (IR) o ultravioleta (UV), no incluye radiación de cuerpo negro. La ley de Stoke dicta que la longitud de onda de la luz emitida debe de tener una longitud de onda más grande que la radiación incidente y, por lo tanto, una energía menor [24].

Existen diversos tipos de luminiscencia, catalogados en base al mecanismo de excitación, los más comunes son los que se describen en la figura 2.5 [25]:

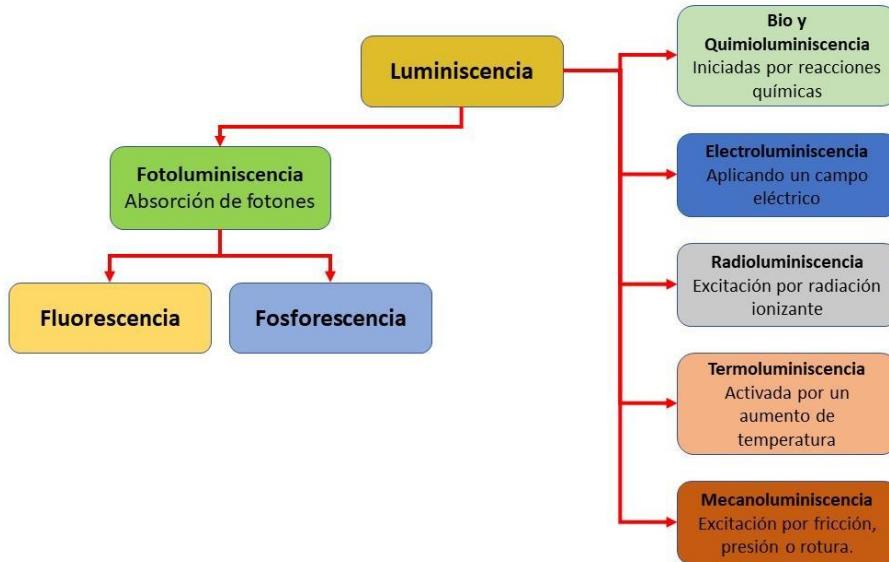


Figura 2.5 Tipos de luminiscencia según el mecanismo de excitación y el tiempo de respuesta y emisión tras la excitación. Figura extraída y modificada de [25].

- Fotoluminiscencia: se basa en la absorción de radiación electromagnética, esta a su vez se divide en dos subcategorías basadas en el tiempo de emisión.
 - Fluorescencia: emisión rápida, los electrones pasan de un estado excitado al basal en nanosegundos.
 - Fosforescencia: emisión retardada, los electrones quedan atrapados en un estado metaestable, para posteriormente pasar al estado basal en microsegundos o incluso en horas.
- Bioluminiscencia y Quimioluminiscencia: ambas son producidas por reacciones químicas, en el caso de la bioluminiscencia son reacciones en seres vivos.
- Electroluminiscencia: estimulada por la inducción de un campo eléctrico.
- Radioluminiscencia: estimulada por la exposición a radiación ionizante.
- Termoluminiscencia: reemisión de energía absorbida previamente tras calentar el material.
- Mecanoluminiscencia: excitación de un sólido o sustancia mediante esfuerzos mecánicos. Se divide en cuatro subcategorías.
 - Triboluminiscencia: ocurre cuando los enlaces del material se rompen por esfuerzos de fricción.
 - Fractoluminiscencia: generada por fracturas en ciertos cristales.

- Piezoluminiscencia: generada por esfuerzos de compresión.
- Sonoluminiscencia: destellos de luz emitidos por sustancias al someterse a sonidos de alta frecuencia.

Estos materiales, generalmente conocidos como fósforos son comúnmente sólidos inorgánicos, a los cuales se les puede introducir de forma intencionada un agente o impureza dentro de su red cristalina. Estas impurezas denominadas ‘dopantes’ se introducen en la red en muy pequeñas cantidades, ya que un exceso de estos puede conllevar a una pérdida de eficiencia en el proceso de luminiscencia, lo cual se denomina como un efecto de atenuación por concentración. La energía, que posteriormente será transformada en luz, puede ser absorbida tanto por la red hospedadora como por la impureza. Por lo general son las impurezas quienes emiten la energía en la mayoría de los casos. Cuando hay una baja absorción energética se agregan otras impurezas denominadas ‘sensibilizadores’, los cuales cumplen la función de absorber la energía y transferirla a los iones activadores. Estos activadores poseen un espectro de emisión, el cual depende en gran medida del ambiente químico que le rodea, esta dependencia es aún mayor para iones de tierras raras [26, 27].

2.5.1. Fluorescencia

La fluorescencia es un fenómeno de emisión en el que la luz es emitida antes de 10^{-8} s después de la absorción y este bajo constante excitación. El efecto de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura del medio, sin embargo, si depende de la probabilidad de transición desde el nivel E_e hacia el estado basal o de mínima energía E_0 , como se ilustra en la figura 2.6 [28]. La fluorescencia es un fenómeno óptico que ocurre cuando un electrón, tras absorber un fotón de alta energía, pasa de un estado fundamental E_0 a un estado excitado E_e . Posteriormente, el electrón regresa al estado fundamental emitiendo un fotón con una energía menor a la absorbida (mayor longitud de onda), de acuerdo con la ley de Stokes.

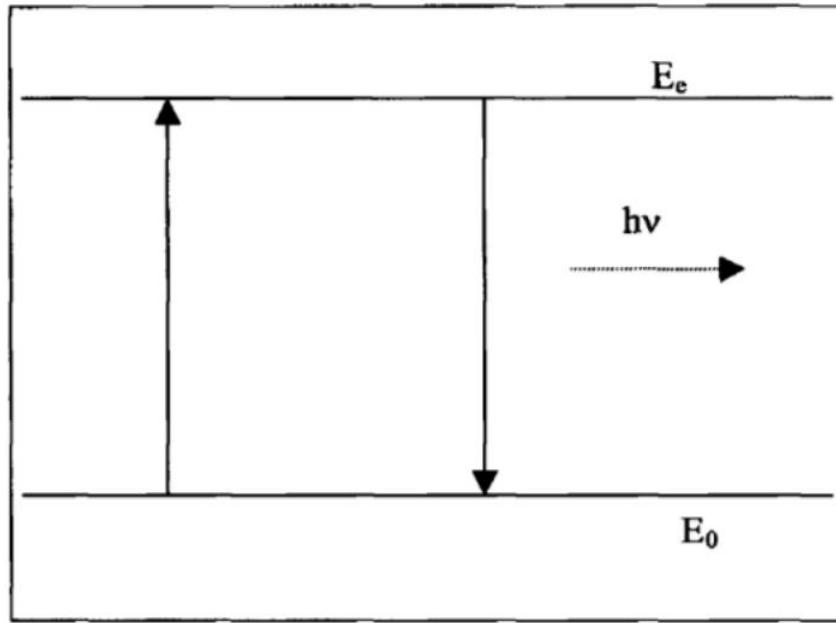


Figura 2.6 Fenómeno de fluorescencia. Figura extraída de [28].

2.5.2. Fosforescencia

Los fenómenos de fosforescencia cuentan con tiempos de retraso mayores a 10^{-8} s tras haber ocurrido la excitación, y la emisión de luz se observa tras retirar la fuente de excitación, es decir, el material seguirá emitiendo luz durante un tiempo tras dejar de ser excitado. El tiempo de decaimiento de este fenómeno si es dependiente de la temperatura. Este fenómeno ocurre cuando un electrón, que se encuentra en su estado basal E_0 , es excitado hacia un estado energéticamente mayor pero que es metaestable E_m , donde el electrón se queda atrapado, por lo cual no hay una emisión de energía en forma de luz, ya que la transición electrónica de un estado a otro está parcial o totalmente bloqueada por la radiación estimulante incidente como se muestra en la figura 2.7 [28].

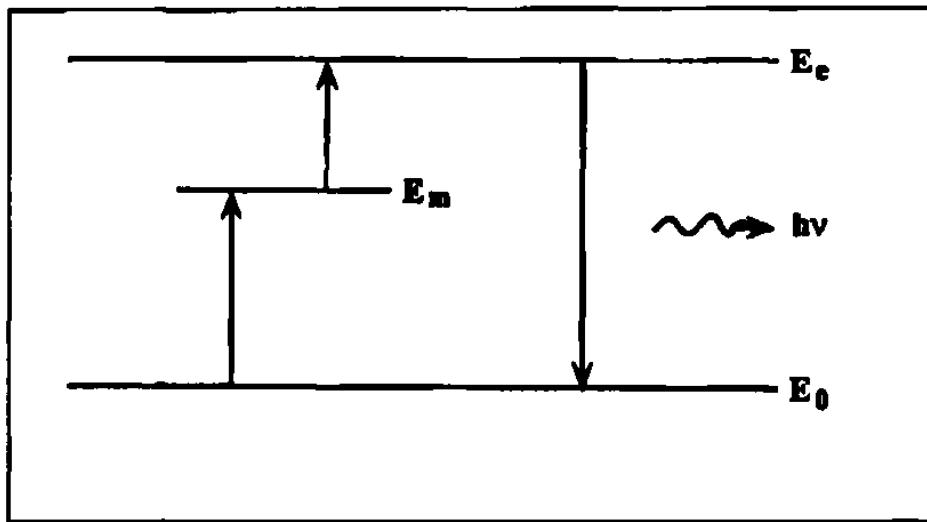


Figura 2.7 Fenómeno de fosforescencia. Imagen extraída de [28].

Considerando que un electrón absorbe energía $E_e - E_m$ con la cual pasa a un estado excitado ya que la transición $E_m \rightarrow E_e$ es permitida, es posible suministrar dicha energía a temperatura ambiente. Una vez excitado el electrón se produce una emisión de luminiscencia (fosforescencia), la cual continuara aun si se retira la fuente de excitación mientras aún queden cargas atrapadas en estados metaestables, aunque la emisión gradualmente irá disminuyendo. Para tiempos de retraso muy pequeños, aproximadamente en el orden de 10^{-4} s resulta complicado distinguir entre fluorescencia y fosforescencia, ya que la única posibilidad de establecer una diferencia entre ambos fenómenos es si este es dependiente de la temperatura o no. Si se eleva la temperatura del sistema o se induce algún estímulo energético de otro tipo de forma que aumenten las transiciones $E_m \rightarrow E_e$, la emisión de luz será aún más intensa además de que se mantendrá por un tiempo más prolongado, minimizando el decaimiento debido a una transición más rápida del estado metaestable. En este caso la fosforescencia se conoce como luminiscencia estimulada, en la cual se presentan tiempos de retraso entre la excitación y la emisión que pueden ir desde algunos minutos hasta miles de millones de años.

2.5.3. Luminiscencia estimulada

La luminiscencia estimulada es un fenómeno que consta de dos etapas principales. En la primera etapa debe de incidir radiación ionizante o electromagnética sobre el sólido para que este almacene la energía, la cual es liberada durante la segunda etapa por un estímulo energético externo (distinto a la energía ionizante utilizada para excitar el sólido). Los materiales con la capacidad de mostrar este fenómeno son por lo general aislantes o semiconductores con un ancho de banda prohibida o band gap grande. El modelo de bandas plantea que los materiales aislantes y semiconductores poseen una zona de baja energía, conocida como banda de valencia E_v y otra zona de mayor energía, llamada banda de conducción E_c . Estas bandas tienen de por medio una zona energética prohibida E_p , en la cual no debería de haber electrones de un material cuya estructura cristalina es perfecta. Sin embargo, en la realidad esto no sucede así, ya que la estructura cristalina de los materiales siempre tendrá defectos que generaran estados energéticos metaestables dentro de la banda prohibida. Los materiales a 0 K, poseen niveles energéticos por debajo de la energía de Fermi E_f vacíos. La radiación ionizante que incide en el sólido producirá una excitación electrónica, generando el conocido para electrón-hueco, donde los electrones se desplazan desde la banda de valencia, dejando un hueco en esta, hacia la banda de conducción, no obstante, una parte de los electrones quedara atrapada en estados metaestables dentro del band gap. Si se aplica una energía externa lo suficientemente potente, esta puede liberar a los electrones atrapados, que pasarán a la banda de conducción, los cuales pueden recombinarse con los huecos atrapados en los defectos. La recombinaión de los electrones con los huecos atrapados produce una emisión de radiación. En la figura 2.5 se puede apreciar un diagrama de Bräunlich, el cual se basa en el comportamiento de la función $f(E)$ de ocupación para describir el proceso de luminiscencia estimulada [29].

En la Figura 2.8 en el extremo izquierdo (Figura 2.8 A), se representa la función de ocupación de Fermi-Dirac $f(E)$ del material a 0 K, durante el estado inicial todas las trampas con energías por encima de E_f están vacías, mientras que las trampas con energías por debajo de E_f están llenas, esto se ilustra mediante la distribución sombreada. Posterior a la excitación provocada por la radiación ionizante se observa una modificación en $f(E)$ (Figura 2.8 B), en estas condiciones se encuentran electrones atrapados dentro del band gap, por encima de E_{fe} e igual concentración de huecos por debajo de E_{fh} . Se definen dos cuasiestados de Fermi, E_{fe} y E_{fh} ,

para electrones y huecos, respectivamente, donde se representan los estados de no equilibrio, donde están atrapados. Durante la relajación energética (Figura 2.8 C), provocada por el estímulo externo, $f(E)$ regresa al estado previo a la perturbación. Mediante este proceso, los cuasiestados de Fermi se desplazan gradualmente hacia el nivel de equilibrio de Fermi, así como la concentración de cargas atrapadas decae hacia sus valores de equilibrio (Figura 2.8 D) [29].

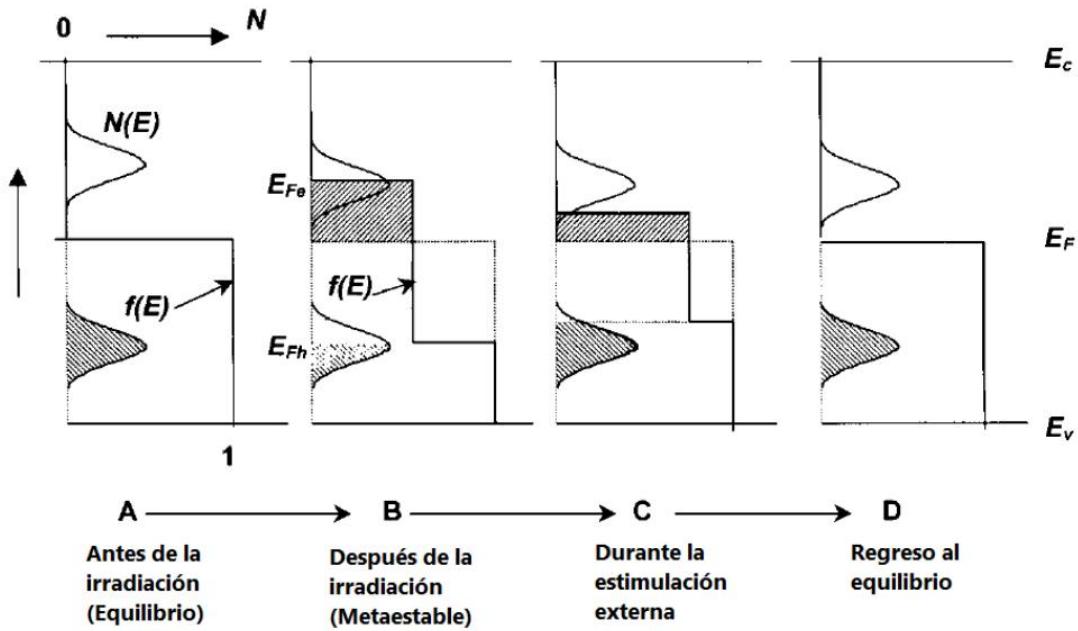


Figura 2.8 Diagrama de Bräunlich donde se describe el proceso de luminiscencia estimulada.

Figura extraída de [29]

2.5.3.1 Termoluminiscencia

En las trampas electrónicas existe algo conocido como profundidad de trampa, que es la energía con la que el portador de carga, ya sea un electrón o un 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, las cuales están en 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-Boltzman. No obstante, para electrones o huecos que están enlazados a una trampa del material, esta estadística no sirve para describir el fenómeno con precisión. Si se tiene una situación de electrones enlazados a un tipo de trampa, generalmente se describe este inconveniente con una distribución de ocupación de

trampas, en 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 , viene dada por la ecuación de Boltzman [30]:

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

Donde n_0 es el número total de electrones y n la cantidad de electrones con una energía ΔE , superior a nivel basal de la trampa a la temperatura T . El parámetro más importante es (n/n_0) de las trampas totales ocupadas que podrían tener una energía ΔE , igual a la profundidad de la trampa E , porque esta sería el porcentaje de electrones con energía suficiente para salir de la trampa.

2.6. Defectos en el material

Para que un material pueda mostrar luminiscencia estimulada es imprescindible que posea defectos en su estructura, presentando variaciones en su red cristalina que difieran al modelo de una celda unitaria perfecta a lo largo del material y que la reproducción cíclica de la celda no sea perfecta. En estos defectos quedan energéticamente localizados los electrones o huecos que son generados al incidir la radiación ionizante sobre el material. Los defectos tienen la capacidad de confinar a los electrones en estados energéticos metaestables bien localizados, los cuales 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 provocados por los defectos distribuidos espacialmente, por lo que se considera como un fenómeno de densidad. La densidad de los defectos en un material depende de la naturaleza del mismo, y generalmente no hay estudios de identificación y caracterización de las trampas electrónicas presentes en los diferentes materiales [30].

Los defectos cristalinos se dividen en dos grupos principales, primero tenemos aquellos que son inherentes a los materiales, y que están ahí por naturaleza de estos; y después tenemos aquellos que son producidos por medios externos, como el dopaje de materiales con impurezas. Una forma de inducir defectos en los materiales es calentándolos a altas temperaturas y después enfriarlos de forma abrupta. Cuando un átomo o ion de la estructura cristalina se desplaza de su lugar en la red cristalina y se coloca en un intersticio, dejando

una vacancia, se produce un defecto conocido como de Frenkel. Si se llegan a producir un par de vacancias anión-catión se produce un defecto conocido como de Schottky, el cual es más frecuente en cristales iónicos. Las concentraciones de los defectos de Frenkel n_i y Schottky n_v , considerando el equilibrio termodinámico a una temperatura T expresada en grados Kelvin K, vienen dadas por las ecuaciones de Schulman y Compton [30]:

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

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

Donde N es el número de puntos de red cristalina ideal, N_i es el número total de posiciones intersticiales, W_i la energía requerida para producir defectos de Frenkel, W_s la energía necesaria para producir defectos de Schottky, k es la constante de Boltzman, A y B son constantes [30].

2.6.1. Relación entre trampas electrónicas ocupadas y la dosis de radiación.

La intensidad de la radiación emitida por estímulo depende de la cantidad de trampas electrónicas en las que se encuentren electrones atrapados, lo cual depende de la dosis suministrada al material previo al estímulo. Un modelo simple es considerar que la tasa de llenado de trampas n , es directamente proporcional a la dosis D y a su vez directamente proporcional a las trampas vacantes. Si la cantidad total de trampas en el material es N , de las cuales 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 [30]:

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

Donde α es la fracción de trampas electrónicas que se ha llenado por unidad de dosis. Utilizando la condición inicial donde $n=0$ cuando $D=0$, se obtiene:

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

Esta ecuación demuestra que la dosis necesaria para llenar todas las trampas depende del parámetro α , el cual puede obtenerse a partir del estudio de la curva termoluminiscente del

material para diferentes dosis. Otra forma para determinar la relación entre el llenado de trampas y la dosis suministrada es el planteamiento de ecuaciones diferenciales, donde se proponen relaciones matemáticas para flujos de electrones durante la emisión, donde se incluyen las concentraciones de trampas y huecos. Generalmente estas ecuaciones se resuelven numéricamente y dependen de condiciones suministradas, por lo que se deben conocer los parámetros que caracterizan al material. Un resultado importante obtenido con este método, es que n depende del porcentaje de huecos producidos durante la excitación, por lo que la termoluminiscencia depende también del porcentaje de la dosis. Además, se ha demostrado que este perfil de dependencia cambia con la producción total de electrones y huecos, la que está relacionada con la dosis total. La dependencia de la señal con el porcentaje de dosis tiene implicaciones muy importantes en el contexto de la dosimetría, pero son pocos los materiales que presentan este comportamiento [30].

2.6.1.1. Modelo trampa electrónica-centro de recombinación

Es el modelo que describe el fenómeno de termoluminiscencia más sencillo de interpretar, ya que se toma en cuenta un solo tipo de trampa electrónica y un solo tipo de centro de recombinación. Asimismo, se hace la suposición de que hay un electrón atrapado en cada trampa y de forma análoga solo existe un hueco confinado por centro de recombinación. Los electrones son liberados de la trampa mediante un estímulo externo, que provoca que el electrón pase a ocupar un sitio en la banda de conducción. Entonces los electrones en la banda de conducción pueden recombinarse con los huecos atrapados en el centro de recombinación y emitir luminiscencia, como se ilustra en la figura 2.9 a. Aunque existe la posibilidad de ocurrir un proceso de reatrapamiento, que consiste en que los electrones vuelvan a ser confinados en la trampa, como se observa en la figura 2.9 b [30].

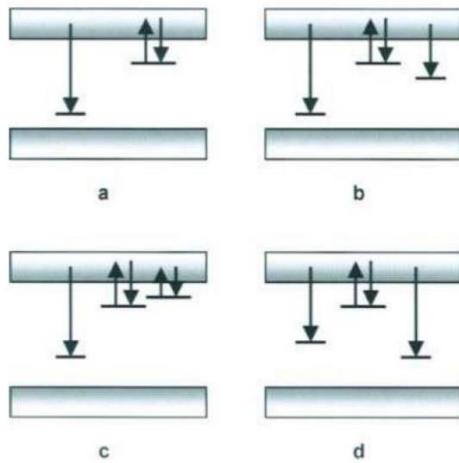


Figura 2.9 a) Modelo de un tipo de trampa-centro de recombinación. b) Un tipo de trampa profunda y un centro de recombinación adicional. c) Un tipo de trampa poco profunda y un tipo de centro de recombinación. d) Un centro de recombinación no radiativo competitivo. Imagen extraída de [30].

Donde se puede expresar la condición de neutralidad mediante la expresión:

$$n_c + n = h + h_v \quad (6)$$

Donde n_c y n son las concentraciones de electrones atrapados en la banda de conducción y en las trampas, respectivamente; h y h_v son las concentraciones de huecos atrapados en los centros de recombinación y en la banda de valencia, respectivamente. Si se considera que al final del periodo de radiación existe equilibrio térmico, 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:

$$n_c + n = h \quad (7)$$

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

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dh}{dt} \quad (8)$$

Es posible establecer diferentes relaciones de variaciones temporales para distintos procesos por los que pasan los electrones durante un proceso de luminiscencia estimulada térmicamente (excitación, reatrapamiento y recombinación).

$$R_{exc} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (9)$$

Tasa de reatrapamiento:

$$R_{reat} = n_c A_n (N - n) \quad (10)$$

Tasa de recombinación:

$$R_{rec} = n_c A_h h \quad (11)$$

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 [30].

2.6.1.2. *Modelo de Randall y Wilkins*

Randall y Wilkins [30], propusieron el primer modelo para describir el fenómeno de termoluminiscencia, donde se desprecia el reatrapamiento, por lo que $R_{reat}=0$. Lo que implica que la intensidad termoluminiscente debería ser directamente proporcional a R_{exc} , de forma que:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int p \cdot dt \quad (12)$$

$$I = -c \frac{dn}{dt} = -cpn \quad (13)$$

Donde se considera que $T=T_0+\beta t$ y c representaba el factor de eficiencia óptica, relacionada con la lectura luminiscente de los electrones liberados y la eficiencia de la lectura del instrumento colector de luz. Es posible considerar $c=1$ debido a que no afecta a la forma de la curva de brillo, solamente su intensidad. Arreglando la ecuación anterior, se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (14)$$

Si se considera que el material es calentado a una tasa constante de forma que $\frac{dT}{dt}=\beta K s^{-1}$, entonces la ecuación resultante es:

$$\frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (15)$$

Integrando esta ecuación, podemos obtener el valor de n para cualquier temperatura de calentamiento:

$$n = n_0 \exp\left[- \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (16)$$

Donde n_0 es la concentración inicial de portadores de carga atrapados y T_0 es la temperatura inicial. Sustituyendo n en la expresión de la intensidad, se tiene la dependencia de la lectura con cada valor de temperatura:

$$I = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[- \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (17)$$

De esta expresión podemos obtener la curva en su parte inicial por un crecimiento exponencial, donde n no cambia. Por otro lado, la probabilidad de excitación térmica p , dada por la excitación $s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, durante la primera parte de la curva, mientras que el valor n puede considerarse constante e igual a n_0 . Cuando la concentración de portadores de carga n disminuye considerablemente, la curva deja de ascender de forma exponencial.

Posteriormente, la curva alcanza un valor 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:

- Inicialmente crece lentamente hasta un máximo, donde baja de forma abrupta.
- Los picos de luminiscencia se desplazan a mayores valores de T a medida que E aumenta, a mayores valores de E mayor será la fuerza de enlace de los portadores de carga, por lo que para liberarlos se necesitará de una mayor temperatura. Asimismo, con el aumento de E la intensidad disminuye, pero el ancho aumenta a mitad del pico, de forma que la integral se mantiene constante para un valor determinado de n_0 .
- La temperatura T_m para la intensidad máxima mantiene una relación cuasilineal con respecto al aumento de E .
- Para valores determinados de E y β , los picos luminiscentes se desplazan a menores valores de T , con el aumento de s . Así que E y s tienen un efecto inverso sobre T_m . Esto se basa en que, a mayores valores de s , aumenta la velocidad de vaciado de las trampas. Asimismo, implica un aumento en las intensidades de los picos y una disminución en su ancho a media altura.
- Para valores dados de E y s , el valor de T_m aumenta a medida que crece β , por lo que la altura de los picos incrementa mientras se hacen más estrechos, conservando el área bajo la curva.
- T_m y la forma no cambian con la variación de n_0 , lo que 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 n_0 es mayor para determinados valores de E , β y s . Con lo que se demuestra que, si la dosis es directamente proporcional a la cantidad inicial de trampas ocupadas, la intensidad es directamente proporcional a la dosis suministrada [30].

2.6.1.3. Modelo de Garlick y Gibson

Basándose en el modelo de un solo tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación para modificar el modelo de Randall-Wilkins, considerando que una vez que el electrón queda

liberado de una trampa, dirigiéndose a la banda de conducción, existe cierta probabilidad de que este se recombine con un hueco o sea reatrulado por una trampa vacante, donde se diferencia con el modelo de Randall y Wilkins, donde el reatrappamiento era despreciable. Si se representan los coeficientes de probabilidad de recombinación y reatrappamiento por A_n y A_h , respectivamente, entonces, la probabilidad de que un electrón en la capa de valencia sea atrapado por una trampa o recombinaido por un centro de recombinación, se pueden representar las expresiones A_hn y $A_n(N-n)$, respectivamente. Teniendo como referencia la ecuación de intensidad del modelo de Randall y Wilkins, la cual se modifica por un factor de $\frac{n}{N}$, de manera que se obtiene [30]:

$$I = -\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{n}{N}\right) ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = -\left(\frac{n^2}{N}\right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (18)$$

Donde se puede notar que la intensidad termoluminiscente ahora 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 obtiene:

$$I = -\frac{n_0^2}{N} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[1 + \left(\frac{n_0 s}{N \beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (19)$$

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 que $n \ll N$ (baja dosis), por lo que $A_n N$ se hace mucho mayor que $A_h N$. En este modelo las curvas termoluminiscentes poseen las siguientes características:

- La caída de la curva es un poco más lenta que el ascenso, por lo que se distingue de las curvas con primer orden cinético, que tienen un descenso más rápido que en el ascenso.
- Para un conjunto de valores E , s , β y $\frac{n_0}{N}$, la posición de T_m cambia hacia mayores temperaturas, respecto a una curva de primer orden cinético con parámetro iniciales idénticos, a excepción de cuando $n_0 = N$ (lo que indica que hay una saturación de

trampas ocupadas), para esta última condición, la posición de T_m es similar para primer y segundo orden cinético.

- Los picos termoluminiscentes cambian hacia una mayor temperatura y se vuelven más anchos a medida que disminuye el coeficiente $\frac{n_0}{N}$ (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.

El resto de características de las curvas de segundo orden cinético, relacionadas con los parámetros E , s , β y $\frac{n_0}{N}$, son iguales a las curvas con cinética de primer orden [30].

2.7. Sensores de Radiación

Básicamente existen 2 tipos de sensores de radiación, activos y pasivos. Los sensores activos requieren de una fuente de energía externa para funcionar, ya que estos convierten la radiación absorbida en electricidad, la cual activa un transmisor o modulador óptico. Los sensores pasivos son aquellos que convierten la radiación incidente en luz sin la necesidad de que se les aplique corriente o voltaje de manera externa. Estos son los sistemas más simples, dentro de los cuales se encuentran los centelladores, fósforos y sensores Cerenkov. De forma que los sensores pasivos resultan ser más sencillos y convenientes que los activos como sistemas convertidores de radiación en luz (CRL). En la figura 2.10 se puede apreciar un sistema usado para sensores pasivos y los componentes que lo constituyen [31].

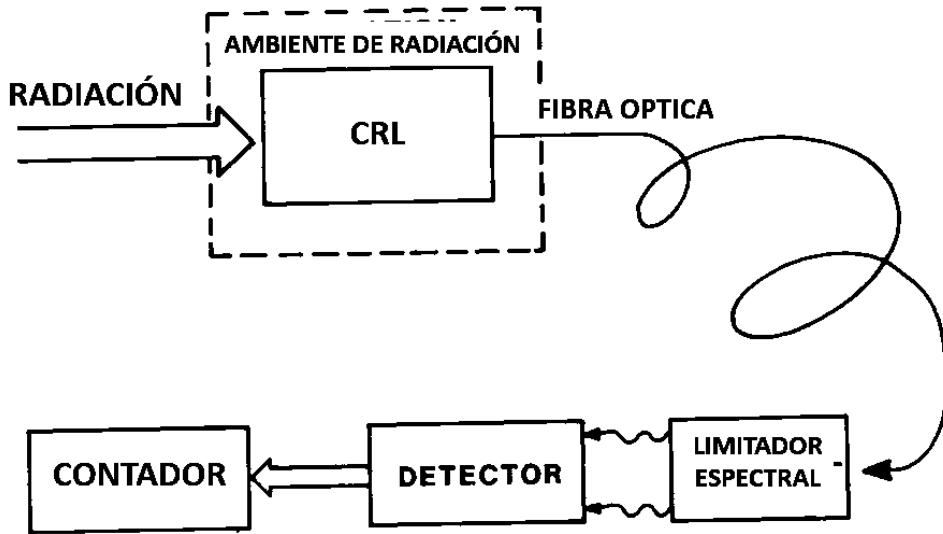


Figura 2.10 Sistema genérico de sensor pasivo para convertir radiación en luz, que consiste en el convertidor de radiación en luz, una fibra óptica, un limitador espectral y un sistema de detección y conteo. Imagen extraída y traducida de. [7].

2.8. Dosimetría de Radiación

La dosimetría tiene como función el determinar la energía absorbida por un medio que es alcanzado por rayos alfa, beta, electrones, fotones, radiación ionizante secundaria, rayos gamma y X, neutrones, etc. Es importante conocer la radiación absorbida por un material en función de la profundidad en el diseño de sistemas de sensores, debido a que esta puede provocar cambios en la estructura del sólido. Sin embargo, según el tipo de energía ionizante incidente, puede haber cambios en los sistemas biológicos debido a la energía liberada durante la trayectoria de la partícula ionizante [32].

En el caso del espectro abarcado entre la luz UV y los rayos X más tenues, la gran mayoría de la energía que incide en sistemas biológicos será absorbida. Por lo tanto, la energía absorbida estará dada por la integral de la intensidad en función del tiempo. No obstante, esta equivalencia deja de ser válida para energías con mayor capacidad de penetración, como rayos X más fuertes y rayos gamma, las cuales pueden transferir sus energías de forma total o parcial a los electrones adyacentes, los cuales son excitados con energías que generalmente son mayores a su función de trabajo [32].

2.8.1. Materiales dosimétricos termoluminiscentes

Este tipo de materiales ha sido ampliamente estudiado desde hace ya varias décadas, ya que son de especial interés para el control radiológico del personal que labora cerca de fuentes de radiación ionizante. Asimismo, los materiales TL se han estado utilizando con mayor frecuencia en radioterapia y estudios de dosimetría retrospectiva [33].

El mecanismo por medio del cual la energía incidente es transformada en una emisión de luz por este tipo de materiales es de los puntos más importantes dentro de su diseño, ya que el umbral de detección y la precisión de las mediciones dependen de la eficiencia con la que la energía es transformada. Los mecanismos de transferencia y perdida de energía difieren mucho entre cada material debido a la naturaleza y composición de estos, así como de los defectos intrínsecos y aquellos que son inducidos intencionalmente en forma de dopantes [12].

Para la implementación de estos sistemas de perovskitas de zirconato de estroncio dopadas con tierras raras, se considera que los electrones atrapados en una trampa superficial (nivel 1) por efecto de la radiación ionizante, pueden ser liberados mediante estímulos térmicos o fotónicos (TL o FL), (expresado mediante una flecha hacia arriba en la figura 2.11), hacia una trampa dosimétrica (nivel 2), desde donde se estimulan los electrones; una trampa profunda (nivel 3), donde los electrones quedan atrapados y quedan localizados; un centro de recombinación radiativo (con la capacidad emitir radiación en forma de ondas EM) (nivel 4), donde los electrones pueden recombinarse con huecos atrapados para producir señal y un centro de recombinación no radiativo (nivel 5), donde puede darse la recombinación sin producirse un fotón. Las trampas y los centros de recombinación representan de forma general aquellos estados de energía en los que pueden localizarse o recombinarse los electrones, que describe de forma más realista el fenómeno pese que en teoría parezca muy sencillo [30].

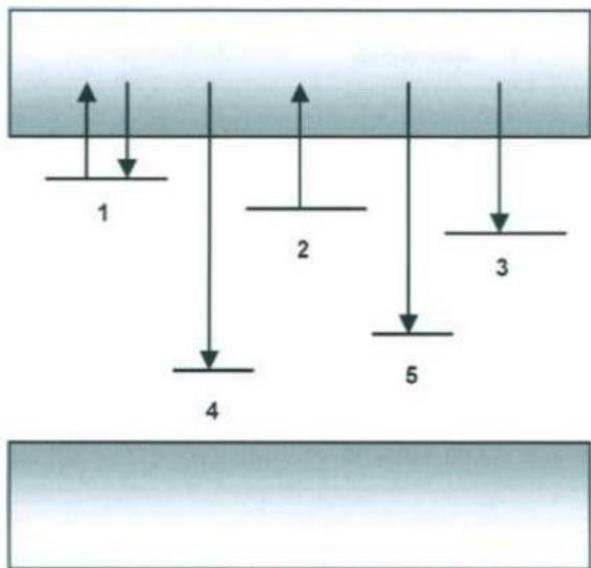


Figura 2.11. Modelo que incluye los mecanismos de luminiscencia térmicamente estimulada.

Imagen extraída de [30]

Teniendo en consideración todos estos modelos y el efecto del dopaje en la red del zirconato de estroncio se pretende reposicionar las trampas y huecos de la estructura de bandas, así como modular el band gap del material, de forma que se obtengan las propiedades de luminiscencia más optimas, con tiempos de decaimiento deseados y una atenuación de la energía incidente adecuada, de forma que la energía incidente no sea emitida nuevamente como energía ionizante.

2.9 Métodos de caracterización fisicoquímica

La caracterización estructural es una parte de gran importancia dentro de la síntesis de materiales ya que nos permite analizar la estructura del producto final, por lo que es más sencillo estimar las propiedades y características de dicho material, como lo es su estructura cristalina, acomodo atómico, composición química, tamaño de partícula y morfología.

2.9.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Es una metodología no destructiva basada en la ley de Bragg, donde se relacionan las posiciones de los picos obtenidos en un patrón de difracción con distancias interplanares. Esto permite obtener la “huella digital” de un compuesto en concreto. Esta técnica permite analizar una amplia gama de materiales, como lo son metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y

semiconductores. Su aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición de una muestra con estructura cristalina y la fase de esta. Mediante el indexado de los picos se puede conocer la celda unitaria del material.

El principio de funcionamiento consiste en la dispersión de los rayos X debido a la revolución de los electrones en el núcleo atómico cuando inciden sobre las nanopartículas. Los rayos X dispersos se reflejan en diversas direcciones, lo que genera patrones de interferencia, los cuales pueden ser destructivos o constructivos, pero solo los rayos X que experimentan interacción constructiva resultan en difracción. Los patrones de difracción de los rayos X provienen del patrón de interferencia de los haces de rayos X dispersados elásticamente por los núcleos atómicos. Por medio de esta metodología es posible obtener características estructurales adicionales. En algunos casos, el refinamiento de los patrones de difracción puede incluir parámetros estructurales para el movimiento térmico de los átomos, la ocupación fraccional y las posiciones. La calidad de estos refinamientos puede mejorarse considerablemente con rayos X de alta energía, donde la corrección por absorción es insignificante y es posible medir un rango más amplio [34].

2.9.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite obtener imágenes de un sólido conductor. Es posible obtener imágenes topográficas y composicionales de la muestra, conociendo la distribución de la composición y características topográficas del material obtenido. Es una técnica sumamente poderosa diseñada para el análisis superficial, un haz de electrones acelerada hasta 30 kV incide en la muestra, esta interacción entre el haz y la muestra genera señales que son captadas por detectores del equipo, las cuales son registradas y combinadas para formar una imagen. Al irradiar la muestra se produce una dispersión elástica proveniente del núcleo atómico o de los electrones de la capa externa con energías similares. Los electrones dispersados elásticamente en ángulos mayores a 90° son denominados electrones retrodispersados, los cuales proporcionan información tanto compositiva como topográfica de la muestra, cuando los electrones incidentes, los electrones y los átomos de la muestra interactúan, se producen dispersiones inelásticas, en las cuales los electrones acelerados transfieren una energía considerable a los átomos de la muestra,

provocando excitación de los electrones de la muestra, generando electrones secundarios, definidos con energías inferiores a 50 eV, siendo las señales más utilizados en MEB, ya que son electrones emitidos de baja energía que escapan de regiones de unos pocos nm de la muestra, lo que proporciona información topográfica precisa con buena resolución [35].

2.9.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se define como una espectroscopia vibracional molecular para analizar grupos funcionales químicos midiendo la absorbancia en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. Se considera una metodología sencilla y rentable, usada para investigar el papel de las biomoléculas y grupos orgánicos en la reducción de iones metálicos a nanopartículas metálicas.

Un espectrómetro produce un haz de radiación IR, el cual es emitido de un cuerpo negro brillante. Posteriormente, el haz pasa a través de un interferómetro, donde se hace la codificación espectral. La recombinación de los haces con diferentes longitudes de trayectoria en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva, conocidas como interferograma. El haz entra a la cámara en donde se encuentra la muestra, la cual absorbe frecuencias específicas de energía, las cuales son características de la muestra. El detector mide esta señal característica, plasmándola en una gráfica de energía contra tiempo para todas las frecuencias simultáneamente. Al mismo tiempo, un haz se superpone para proporcionar una referencia o fondo para el funcionamiento del dispositivo. Finalmente se obtiene el espectro deseado después de que el interferograma restara automáticamente el espectro de fondo del espectro de la muestra mediante transformada de Fourier [36].

2.9.4 Análisis de termoluminiscencia

La termoluminiscencia se observa al irradiar un material, el cual utiliza dicha energía para mover sus electrones de un estado basal a la banda de conducción y a estados metaestables conocidos como trampas electrónicas. Esta energía almacenada en forma de electrones atrapados es liberada en forma de luminiscencia tras elevar la temperatura del material.

Mucha información sobre las trampas electrónicas y la liberación de electrones se puede obtener a partir de las curvas de brillo o espectro de termoluminiscencia. La forma y posición

de las curvas TL puede analizarse para obtener información como la profundidad de la trampa, tasas de atrapamiento y reatrappamiento, etc. Esta técnica resulta especialmente útil para materiales dosimétricos.

Tras exponer el material con radiación ionizante, el portamuestras se introduce en el equipo, el cual elevará la temperatura de esta, liberando electrones en estados metaestables. Después de que la muestra se enfrié un poco se vuelve a calentar nuevamente para liberar los electrones de las trampas más profundas. Las lecturas resultantes se restan con la finalidad el fondo o “ruido” de la lectura, ayudando a que las zonas de baja señal, es decir, las partes más bajas de la curva se lleguen a confundir con la presencia de una trampa en ese punto.

2.10. Aplicaciones de los materiales dosimétricos

No todos los materiales TL son ideales para aplicaciones dosimétricas, para esto deben de cumplir una serie de características Deben poseer una curva de brillo simple, con el pico principal ubicado a 200 °C aproximadamente, con alta sensibilidad y estabilidad, con poca atenuación; asimismo, el material debe ser resistente a factores externos, ser independiente de la energía de radiación y comportarse linealmente en el rango específico de dosis [12].

Los dosímetros de radiación física, química o electrónica son diseñados para medir o evaluar las cantidades de radiación absorbidas por un medio. Estos dosímetros, en combinación con un lector específico, conforman un sistema dosimétrico determinado. Además de la exactitud y la precisión, las características esenciales de cualquier sistema dosimétrico incluyen el rango de linealidad, la dependencia de la energía, la caracterización de la respuesta a la dosis, la dependencia de la tasa de dosis, la respuesta angular, la respuesta temporal, el efecto postirradiación y la resolución espacial necesaria y posible. Sin embargo, ningún dosímetro puede satisfacer todas las propiedades deseadas, y la elección de los dosímetros depende de las circunstancias y los requisitos de las mediciones. Por lo tanto, es fundamental la investigación continua de nuevos dosímetros o el desarrollo de dosímetros consolidados con características mejoradas [37].

Actualmente, se utilizan habitualmente diversos fósforos termoluminiscentes en numerosas aplicaciones dosimétricas para la monitorización ambiental, la dosimetría de personal y las aplicaciones médicas [38].

2.10.1. Datación de piezas arqueológicas

Los materiales TL han demostrado ser muy eficaces para datar muestras de cerámicas antiguas. Este método es adecuado por las siguientes razones:

- i) Proporciona la fecha de la cocción de la muestra (otros métodos dependen principalmente de la forma y el estilo de la cerámica y, por lo tanto, se correlacionan con la civilización a la que perteneció) [38].
- ii) La datación por materiales TL es posible incluso más allá de los 30 000 años, pero la edad mínima es de 5 años con una precisión de ± 1 año.
- iii) La autenticación y la detección de falsificaciones se pueden realizar de forma rápida y sencilla mediante este método.

2.10.2. Biología y bioquímica

La aplicación de materiales TL en el estudio de sistemas biológicos y bioquímicos se ha visto cada vez más favorecida en los últimos tiempos, y todas las mediciones se realizan necesariamente en el rango LNT-RT. Se han realizado intentos exitosos en el estudio de ácidos hidroxi y aminobenzoicos, proteínas, ácidos nucleicos, hojas de plantas, algas y bacterias. Los resultados de TL podrían indicar la estabilidad adecuada o la ortoforma del ácido benzoico; la transferencia inter e intramolecular del daño por radiación en ácidos nucleicos, proteínas y sus constituyentes podría correlacionarse con su comportamiento de TL; las rutas de transporte de electrones fotosintéticos en el diagrama Z podrían correlacionarse con TL, delineando rutas adicionales y la interacción entre sales y proteínas podría comprenderse a partir de los patrones de TL [38].

2.10.3. Ciencia forense

El principal estudio en ciencias forenses consiste en desarrollar y estandarizar métodos para comparar materiales probatorios con materiales similares de origen conocido, que invariablemente solo están disponibles en cantidades mínimas y requieren un análisis no destructivo para fines probatorios. La termoluminiscencia puede ofrecer una técnica atractiva

en materiales seleccionados que se encuentran comúnmente en casos criminales, como vidrio, tierra, rastros de aislamiento de seguridad, etc. Esto puede utilizarse como prueba excluyente; es decir, cuando las características de la termoluminiscencia no coinciden, se puede afirmar con certeza que una muestra en particular no proviene de una fuente conocida. Para reducir la probabilidad de coincidencias y aumentar la fiabilidad de las mediciones de termoluminiscencia, cuya relación señal-ruido puede ser deficiente, se pueden examinar las curvas de brillo de la termoluminiscencia de las muestras vírgenes, así como después de una intensa irradiación artificial con rayos gamma o rayos X, y también los espectros de emisión [38].

2.10.4. Geología

La geología es una de las primeras disciplinas en incorporar materiales TL en diversas aplicaciones, como la datación de mineralización, la actividad ígnea, la sedimentación y la evaluación de la tasa de crecimiento de playas y dunas. La técnica de TL ha demostrado ser útil para datar especímenes de origen geológico reciente, donde todos los demás métodos convencionales fallan. En un espécimen geológico, la TL comienza a acumularse desde su cristalización y normalmente continúa durante toda su existencia debido a la radiactividad presente en los minerales y en los materiales circundantes, hasta su saturación [38].

2.10.5. Control de calidad en la industria

La respuesta TL emitida por una cerámica tras la irradiación artificial es un indicador directo de su contenido de feldespato en niveles traza, mientras que cualquier otro tipo de análisis cuantitativo requiere mucho tiempo. Por lo tanto, en la industria cerámica, donde un proceso específico se repite muchas veces para producir lotes de los mismos materiales, cualquier variación controlable en el contenido de feldespato puede comprobarse de forma rápida y eficiente [38].

2.10.6. Dosimetría

La cantidad exacta de energía de radiación absorbida por el material expuesto es un factor importante para obtener los resultados deseados. Su mejor aprovechamiento se logra principalmente mediante la determinación precisa de la energía absorbida del campo de radiación y, si es posible, su distribución dentro del material. La medición de estas magnitudes constituye la base de la dosimetría de radiación, y los sistemas utilizados para

este fin se denominan dosímetros. Los profesionales han trabajado en este sentido, investigando y estandarizando numerosos métodos analíticos para estimar las dosis de radiación. Las técnicas más importantes desarrolladas y empleadas son las siguientes [38]:

1. Técnica de fluorescencia
2. Método de lioluminiscencia
3. Técnica de reflectancia difusa
4. Técnica de luminiscencia estimulada térmicamente [TLD]
5. Técnica de luminiscencia estimulada ópticamente [OSL]
6. Técnica de resonancia paramagnética electrónica [dosimetría EPR].

2.11. Estado actual del arte

Anteriormente se mencionó que el zirconato de estroncio posee un elevado punto de fusión, lo que lo hace atractivo como material de barrera térmica, sin embargo, no solo puede ser utilizado como material refractario, estudios previos [39, 40] se enfocaron en investigar las propiedades de conductores de protones basados en zirconatos de estroncio, además, H. E. King en su trabajo sobre resistividad eléctrica y estabilidad a alta temperatura de cerámicas de perovskita mixta basadas en zirconato de estroncio [41], se enfocó en el desarrollo de electrodos basados en este material, usándolos en entornos con elevadas temperaturas y un medio oxidante [1].

La síntesis de zirconato de estroncio, al igual que la de zirconatos de otros metales alcalinotérreos, puede llevarse a cabo de diferentes maneras [1]:

- en condiciones hidrotermales;
- mediante la cocción de mezclas obtenidas por coprecipitación a partir de soluciones de sales precursoras.
- fusión de las respectivas sales u óxidos metálicos con dióxido de circonio;

– mediante síntesis en fase sólida a partir de las respectivas sales u óxidos metálicos con dióxido de circonio.

En algunos trabajos, como el citado anteriormente de Tiwari y colegas [3], llevaron a cabo estudios de termoluminiscencia con muestras de SrZrO_3 sin dopante y dopada a 0.05 mol% de Ce^{3+} , mostrando una variación en las curvas de brillo mostradas en la figura 2.12, donde se muestra que la muestra sin dopar muestra una curva de brillo a 143°C , mientras que la dopada un pico a 120°C . Un incremento en la concentración de dopante representa una disminución de la TL. Por lo tanto, los picos de temperatura más bajos en la curva de brillo de TL muestran un alto desvanecimiento y una menor estabilidad en los fósforos preparados. Por lo tanto, la muestra dopada con Ce^{3+} no puede considerarse como un material TL.

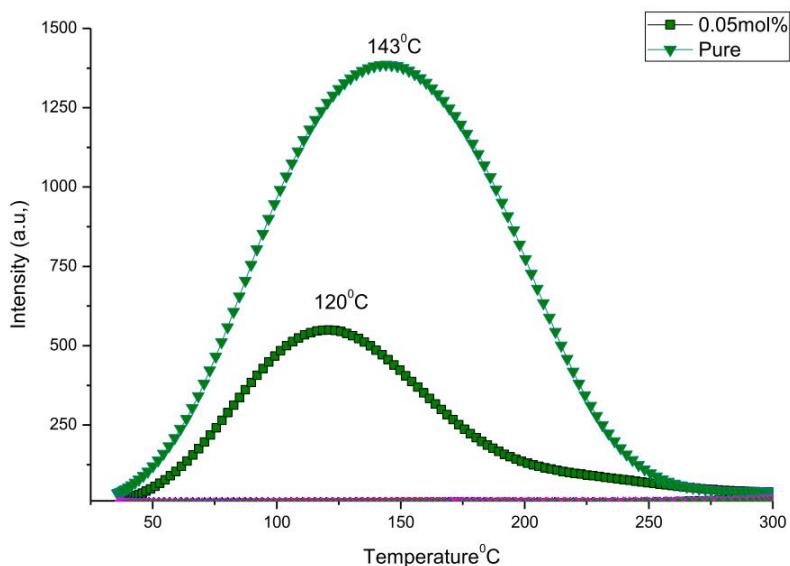


Figura 2.12 Curvas TL de muestras de SrZrO_3 sin dopante y dopada con Ce^{3+} [3].

Por su parte Li y colegas [42] reportaron como se ven afectadas las propiedades TL de las perovskitas de SrZrO_3 por la presencia de defectos en la red cristalina. En este trabajo se sintetizaron las muestras pesando con precisión los precursores de forma que, de obtener una proporción estequiométrica diferente a la nominal, de forma que se obtuvieron muestras con las siguientes composiciones:



S1 $\text{Sr}_{0.9375}\text{ZrO}_3$

S2 $\text{SrZr}_{0.9375}\text{O}_3$

S3 $\text{Sr}_{1.0625}\text{Zr}_{0.9375}\text{O}_3$

S4 $\text{Sr}_{0.9375}\text{Zr}_{1.0625}\text{O}_3$

Una parte de la S1 fue calcinada en una atmósfera con aire (rica en oxígeno), obteniendo la muestra S5, que sería SrZrO_3 con muy pocas vacancias de oxígeno, otra parte de la muestra S1 se calcino bajo una atmósfera de $\text{H}_2:\text{N}_2$ en una proporción de 10:90, dando como resultado la muestra S6, dando como resultado $\text{SrZrO}_3-\delta$, siendo una muestra rica en vacancias de oxígeno.

La curva de luminiscencia TL de la muestra S5 es simplemente una banda única casi simétrica que se localiza a 148 °C, mientras que las otras cinco muestras se componen de dos bandas anchas. Las bandas de baja y alta temperatura se denominan banda 1 y 2, respectivamente. La banda 1 se debe a la introducción del defecto en SrZrO_3 , y la banda 2 está relacionada con el huésped SrZrO_3 (muestra S5). Por lo tanto, la muestra S6 podría contener una vacancia de oxígeno. Para obtener los parámetros TL y comprender las trampas, se utilizó un método de forma de pico y un modelo cinético de orden general para ajustar los datos experimentales. La ilustración de la figura 2.13 muestra las curvas de ajuste de la muestra S1. La profundidad de la trampa se define por la diferencia de energía entre el nivel de energía de las trampas y la banda de conducción (en el caso de las trampas de electrones) o la banda de valencia (en el caso de las trampas de huecos) [42].

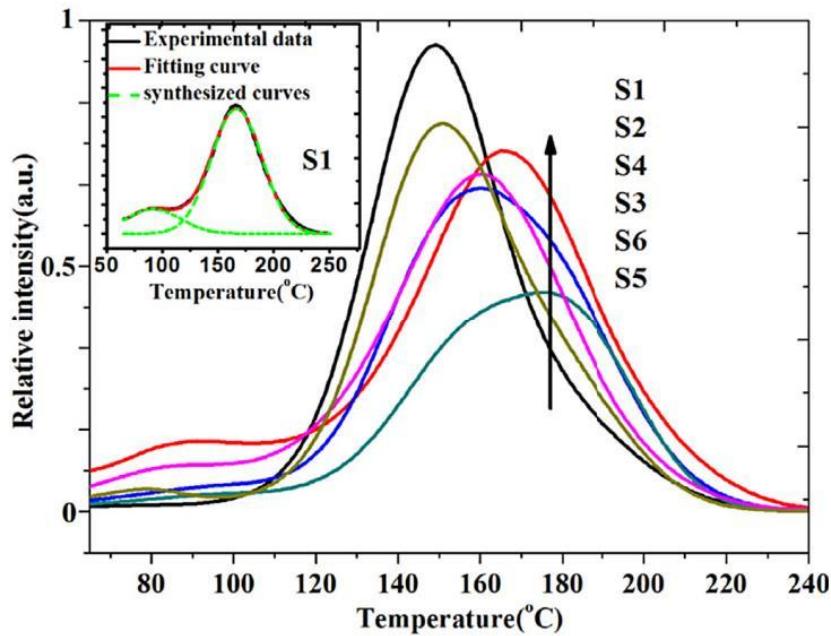


Figura 2.13 Curvas TL de las muestras S1-S6 [42].

Según los resultados anteriores, las vacancias de oxígeno tienen un bajo coste energético y dos reservorios de portadores. Uno es el reservorio de electrones, el cual está completamente ocupado; el otro es el reservorio de huecos, vacíos. Por lo tanto, las vacancias de oxígeno no solo actúan como centro de captura de electrones, sino que también se considera un centro de captura de huecos en el proceso de luminiscencia persistente.

Para la obtención de nanocrstales, uno de los métodos más empleados es la precipitación y su variante, coprecipitación, ya que poseen varios parámetros que pueden modificarse con el fin de controlar el tamaño de partícula (concentración, pH, temperatura, tiempo, tipo de agente precipitante, etc.). La obtención de zirconato de estroncio mediante estas rutas de síntesis ya ha sido reportada por Potdar y colegas [43] donde utilizaron como precursor oxalato de circonilo y estroncio [$\text{SrZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]), obteniendo partículas con un tamaño aproximadamente de $0.1 \mu\text{m}$ a una temperatura de reacción de 900°C durante 5h. Como resultado se obtuvieron partículas de SrZrO_3 con un tamaño submicrónico ($\sim 0.1 \mu\text{m}$), de morfología esférica. Los polvos fueron caracterizados por DRX, como se muestra en la figura 2.14. para confirmar la estructura perovskita ABO_3 .

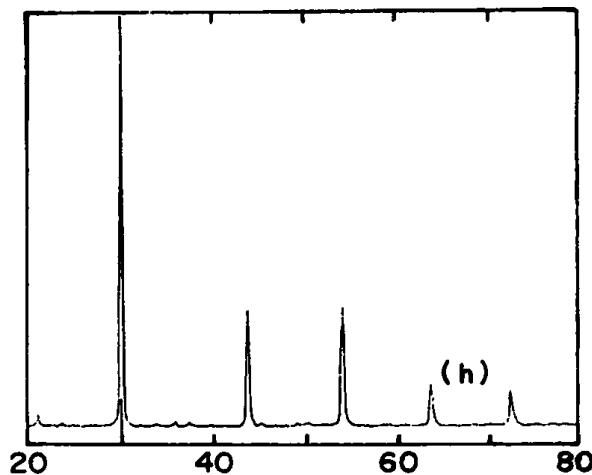


Figura 2.14. Patrón DRX de polvos de zirconato de estroncio con estructura de perovskita. Imagen extraída de [43].

Por otra parte, Meenu y colegas [44], lograron la obtención de zirconatos de estroncio dopados con disproncio y samario ($\text{Sm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$) utilizando el método convencional de síntesis en estado sólido, que básicamente consiste en una molienda mecánica de los precursores pesados de forma estequiométrica (SrCO_3 , ZrO_2 , Dy_2O_3 y Sm_2O_3), los cuales fueron molidos con acetona durante 2 h. Tras el proceso de molienda se realizó un tratamiento térmico a 1225 °C por 6 h. Finalmente las muestras calcinadas y molidas para obtener polvos finos, fueron caracterizados por medio de DRX para confirmar que poseían una estructura de perovskita ortorrómica, además de que se observaron ligeras variaciones en los parámetros de red en función a las concentraciones de tierras raras introducidas en la red como se muestra en la Figura 2.15 y en la Tabla 1. Asimismo, sus propiedades luminiscentes fueron caracterizadas, observando que el sistema dopado con Dy^{3+} mostró una emisión azul a 482 nm y una amarilla a 574 nm. Por otro lado, las muestras dopadas con Sm^{3+} mostraron una emisión roja alrededor de 567, 603 y 646 nm. Las muestras dopadas con las dos tierras raras mostraron diferentes tipos de emisión entre los 350 y 407 nm [44]. También se calcularon los valores de energía de banda prohibida (band gap) para cada muestra, en la Tabla 2 es posible observar como este valor varía en función de la concentración de impurezas introducidas en la red.

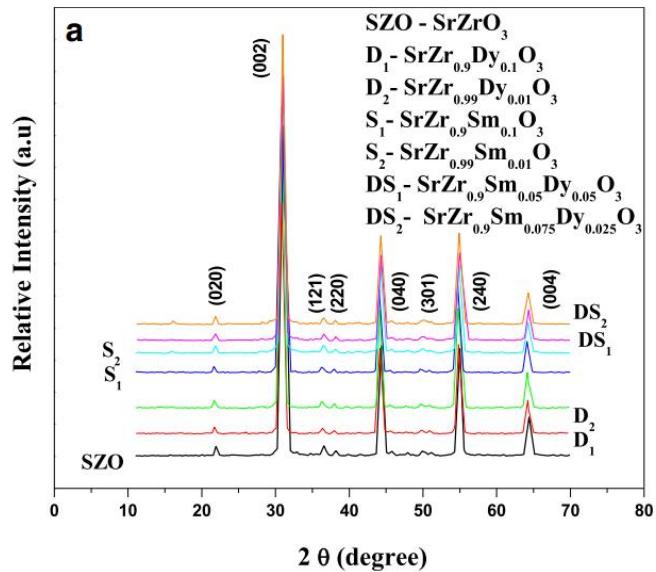


Figura 2.15 Patrón DRX de SrZrO_3 con diferentes concentraciones de tierras raras. Imagen extraída de [44].

Tabla 1. Cambio en los parámetros de red en función a la concentración de tierras raras. Tabla extraída de [44].

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. de la celda (Å³)
SrZrO ₃ (SZO)	5.794	8.159	5.750	271.82
SrZr _{0.9} Dy _{0.1} O ₃ (D ₁)	5.798	8.194	5.792	275.17
SrZr _{0.99} Dy _{0.01} O ₃ (D ₂)	5.801	8.202	5.798	275.86
SrZr _{0.9} Sm _{0.1} O ₃ (S ₁)	5.802	8.209	5.807	276.57
SrZr _{0.99} Sm _{0.01} O ₃ (S ₂)	5.808	8.215	5.810	277.21
SrZr _{0.9} Sm _{0.05} Dy _{0.05} O ₃ (DS ₁)	5.800	8.177	5.770	273.65
SrZr _{0.9} Sm _{0.075} Dy _{0.025} O ₃ (DS ₂)	5.797	8.165	5.759	272.58
SrZr _{0.9} Sm _{0.025} Dy _{0.075} O ₃ (DS ₃)	5.799	8.174	5.766	273.31

Tabla 2. Valores de band gap de la perovskita de SrZrO_3 sin y con diferentes concentraciones de dopantes.

Tabla extraída de [44].

Muestra	Energía de enlace (eV)
SrZrO_3 (SZO)	4.74
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_3$ (D ₁)	4.96
$\text{SrZr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_3$ (D ₂)	4.92
$\text{SrZr}_{0.999}\text{Dy}_{0.001}\text{O}_3$ (D ₃)	4.90
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_3$ (S ₁)	4.92
$\text{SrZr}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_3$ (S ₂)	4.87
$\text{SrZr}_{0.999}\text{Sm}_{0.001}\text{O}_3$ (S ₃)	4.82
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_3$ (DS ₁)	4.96
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Sm}_{0.075}\text{Dy}_{0.025}\text{O}_3$ (DS ₂)	4.56
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Sm}_{0.025}\text{Dy}_{0.075}\text{O}_3$ (DS ₃)	4.44

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

La selección de una ruta de síntesis es importante, debido a que esta nos permite obtener características deseadas en los materiales ya que están relacionados a la estructura cristalográfica y los defectos estructurales del producto final. Para este trabajo se optó por el método de coprecipitación, el cual permite la incorporación de impurezas en la matriz del material. Asimismo, algunos parámetros de esta metodología permiten tener control sobre características del material, como lo es el tamaño de partícula.

3.1. Metodología

Para llevar a cabo el proceso de coprecipitación inversa se requirieron de sales precursoras de zirconio y estroncio, además de un agente precipitante para poder obtener hidróxidos, así como sales precursoras de Eu^{3+} y Dy^{3+} , todos estos reactivos se encuentran enlistados con su respectiva formula química y pureza en la tabla 3. Para llevar a cabo el proceso de

precipitación se utilizaron los materiales y equipos de la tabla 4, donde se describe el nombre y la función de cada uno de estos.

Tabla 3 Reactivos utilizados para la síntesis de SrZrO₃

Reactivos	Formula	Marca	Pureza
Nitrato de estroncio	Sr(NO ₃) ₂	Meyer	99%
Oxicloruro de zirconio octahidratado	Cl ₂ OZr.8H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	Meyer	28~30%
Ácido nítrico	HNO ₃	J.T. Baker	65.5%
Oxido de Europio	Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	99%
Oxido de Disprosio	Dy ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99%

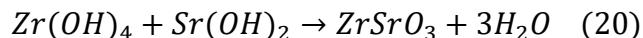
Tabla 4 Materiales y equipos usados para la síntesis de SrZrO₃

Material	Función
Matraz de soluciones precursoras	Matraz común que contiene las soluciones precursoras de Sr y Zr
Matraz de agente precipitante	Matraz común donde se coloca el NH ₄ OH
Matraz de reacción	Matraz de mayor capacidad dentro del cual ocurre la reacción entre las soluciones precursoras y el agente precipitante
Bomba peristáltica	Mecanismo mediante el cual se gotea la solución precursora y el agente precipitante dentro del matraz de reacción
Parrilla electromagnética	Permite una reacción uniforme dentro del matraz de reacción por medio de agitación
Horno de secado	Permite extraer la humedad del precipitado resultante de forma controlada
Mufla	Usada para la calcinación de los polvos obtenidos después del secado.

Se realizaron los cálculos de molaridad necesarios en base a las relaciones estequiométricas para obtener los precursores de zirconato de estroncio deseados. De igual forma se realizó una solución precursora para los materiales dopantes, europio (Eu) y disprosio (Dy), en este

caso, calculando en base a porcentajes de 2-5 %. Se prepararon soluciones a 0.1 M de los precursores de Estroncio y Zirconio.

Sabiendo que de la reacción de coprecipitación inversa se obtendrán hidróxidos, podemos estimar la cantidad necesaria de estos para obtener aproximadamente 1 g de SrZrO_3 tras la calcinación como se muestra en la reacción (20).



Considerando que los pesos moleculares del SrZrO_3 y del Zr(OH)_4 son de 226.841 g/mol y 159.2512 g/mol, podemos calcular la cantidad requerida de Zr(OH)_4 para obtener 1 g de SrZrO_3 :

$$1 \text{ g de } \text{ZrSrO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{ZrSrO}_3}{226.841 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{Zr(OH)}_4}{1 \text{ mol de } \text{ZrSrO}_3} \cdot \frac{159.2512 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de } \text{Zr(OH)}_4}$$

$$1 \text{ g de } \text{ZrSrO}_3 \cdot \frac{159.2512 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{226.841 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow 0.70203 \text{ g de } \text{Zr(OH)}_4$$

El mismo cálculo se realiza para conocer la cantidad requerida de Sr(OH)_2 considerando que su peso molecular es de 121.6354 g/mol:

$$1 \text{ g de } \text{ZrSrO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{ZrSrO}_3}{226.841 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{Sr(OH)}_2}{1 \text{ mol de } \text{ZrSrO}_3} \cdot \frac{121.6354 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de } \text{Sr(OH)}_2}$$

$$1 \text{ g de } \text{ZrSrO}_3 \cdot \frac{121.6354 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{226.841 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow 0.53621 \text{ g de } \text{Sr(OH)}_2$$

Cuando se calculó que para 1 g de SrZrO₃ se necesitan 0.70203 g de Zr(OH)₄ y 0.53621 g de Sr(OH)₂ se pudo estimar que tanto ZrOCl₃·8H₂O y Sr(NO₃)₂ son necesarios para obtener dichas cantidades de hidróxidos. Calculando la cantidad necesaria de ZrOCl₃·8H₂O a partir de la reacción (21) para obtener 0.70203 g de Zr(OH)₄, sabiendo que sus pesos moleculares son 357.6988 g/mol y 159.2512 g/mol respectivamente:



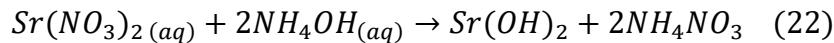
$$0.70203 \text{ g de Zr(OH)}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de Zr(OH)}_4}{159.2512 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de ZrOCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Zr(OH)}_4} \cdot \frac{357.6988 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de ZrOCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$$

$$0.70203 \text{ g de Zr(OH)}_4 \rightarrow 1.57685 \text{ g de ZrOCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Considerando que la pureza del ZrOCl₃·8H₂O es del 98% se realiza el ajuste:

$$\frac{1.57685 \text{ g de ZrOCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{0.98} = 1.60903 \text{ g de ZrOCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Calculando la cantidad necesaria de Sr(NO₃)₂ para obtener 0.53621 g de Sr(OH)₂ de la reacción (22), considerando sus pesos moleculares como 211.628 g/mol y 121.6354 g/mol respectivamente:



$$0.53621 \text{ g de Sr(OH)}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de Sr(OH)}_2}{121.6354 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Sr(NO}_3)_2}{1 \text{ mol de Sr(OH)}_2} \cdot \frac{211.628 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de Sr(NO}_3)_2}$$

$$0.53621 \text{ g de Sr(OH)}_2 \rightarrow 0.932927 \text{ g de Sr(NO}_3)_2$$

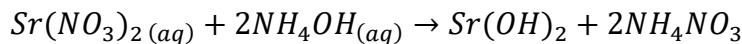
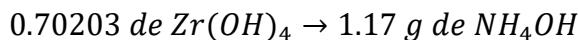
Considerando que la pureza del Sr(NO₃)₂ es del 99%, el ajuste sería:

$$\frac{0.932927 \text{ g de Sr(NO}_3)_2}{0.99} = 0.94235 \text{ g de Sr(NO}_3)_2$$

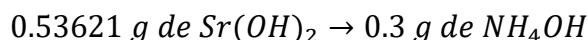
Conociendo las cantidades de precursores de Sr y Zr necesarias calculamos la cantidad total de NH₄OH necesaria para la reacción de coprecipitación (23), considerando que su peso molecular es de 33.045 g/mol:



$$0.70203 \text{ de } Zr(OH)_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de } Zr(OH)_4}{159.2512 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{8 \text{ mol de } NH_4OH}{1 \text{ mol de } Zr(OH)_4} \cdot \frac{33.045 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de } NH_4OH}$$



$$0.53621 \text{ g de } Sr(OH)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de } Sr(OH)_2}{121.6354 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{2 \text{ mol de } NH_4OH}{1 \text{ mol de } Sr(OH)_2} \cdot \frac{33.045 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol de } NH_4OH}$$



Considerando que la pureza del NH₄OH es de 28-30%, se hace el ajuste tomando en cuenta una pureza del 28%.

$$\frac{1.47 \text{ g de } NH_4OH}{0.28} = 5.25 \text{ g de } NH_4OH$$

Tomando en cuenta que este reactivo es acuoso y cuenta con una densidad de 0.897 g/cm³:

$$V = \frac{5.25 \text{ g}}{0.897 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 5.853 \text{ cm}^3$$

Ya que contamos con la cantidad requerida de NH₄OH debe considerarse un 15% de exceso para asegurar que todos los moles de precursores reaccionen:

$$5.853 \text{ cm}^3 + (5.853 \text{ cm}^3 \times 0.15) = 6.73095 \text{ cm}^3$$

Conociendo las cantidades requeridas de precursores para obtener 1 g de SrZrO₃ podemos calcular la cantidad de moles obtenidos, sabiendo que el peso molecular de este es de 226.84 g/mol:

$$n = \frac{1 \text{ g}}{226.84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.004408398 \text{ moles}$$

Con estos datos podemos calcular la cantidad necesaria de precursores de TR para dopar el 1 g de SrZrO₃ al 2% y 5%

$$n_{TR} = 0.02 \text{ moles} \times 0.004408398 \text{ moles} = 8.816796 \times 10^{-5} \text{ moles de TR}$$

$$n_{TR} = 0.05 \text{ moles} \times 0.004408398 \text{ moles} = 2.204199 \times 10^{-4} \text{ moles de TR}$$

Considerando que ambos precursores, Eu₂O₃ y Dy₂O₃ tienen 2 átomos de TR:

$$\frac{8.816796 \times 10^{-5} \text{ moles de TR}}{2} = 4.408398 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\frac{2.204199 \times 10^{-4} \text{ moles de TR}}{2} = 1.1020995 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Sabiendo que el Eu₂O₃ y el Dy₂O₃ tienen una pureza del 99% y sus pesos moleculares son de 350.997 y 372.997 g/mol podemos calcular la cantidad necesaria para dopar las muestras al 2 y 5%:

$$m_{Eu_2O_32\%} = 4.408398 \times 10^{-5} \text{ moles} \times 350.997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.0143346 \text{ gr}$$

$$m_{Eu_2O_35\%} = 1.1020995 \times 10^{-4} \text{ moles} \times 350.997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.386833 \text{ gr}$$

$$m_{Dy_2O_32\%} = 4.408398 \times 10^{-5} \text{ moles} \times 372.997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.01644319 \text{ gr}$$

$$m_{Dy_2O_35\%} = 1.1020995 \times 10^{-4} \text{ moles} \times 372.997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.04110799 \text{ gr}$$

Haciendo los ajustes para el 99% de pureza:

$$m_{Eu_2O_32\%} = \frac{0.0143346 \text{ gr}}{0.99} = 0.0144793 \text{ g}$$

$$m_{Eu_2O_35\%} = \frac{0.386833 \text{ gr}}{0.99} = 0.39074 \text{ g}$$

$$m_{Dy_2O_32\%} = \frac{0.01644319 \text{ gr}}{0.99} = 0.01660928 \text{ g}$$

$$m_{Dy_2O_35\%} = \frac{0.04110799 \text{ gr}}{0.99} = 0.4152322 \text{ g}$$

Tabla 5 Cantidades reales de precursores a utilizar para obtener 1 g de SrZrO₃ suponiendo una eficiencia del 100% y considerando la pureza de cada uno.

Precursor	Cantidad real
ZrOCl ₃ ·8H ₂ O	1. 60903 g
Sr(NO ₃) ₂	0.94235 g
NH ₄ OH	6.79095 ml
Eu ₂ O ₃ 2%	0.0144793 g
Eu ₂ O ₃ 5%	0.39074 g
Dy ₂ O ₃ 2%	0.01660928 g
Dy ₂ O ₃ 5%	0.4152322 g

Estas sales precursoras de TR fueron disueltas con ácido nítrico, para este no se calculó una cantidad exacta, ya que para disolverlas se colocaron en agitación con 100 ml de agua desionizada y el HNO₃ se fue colocando gota a gota hasta observar que las sales se habían disuelto totalmente. Posteriormente estas soluciones de TR se gotearon dentro del matraz de reacción junto al resto de precursores para dopar las muestras.

El proceso de coprecipitación inversa fue catalizado por medio de hidróxido de amonio como se muestra en la figura 3.1a. Una vez que las soluciones precursoras y el hidróxido de amonio terminaron de gotear dentro del recipiente de reacción, se retiraron las bombas peristálticas y se dejó la mezcla en agitación durante 24 h obteniendo así un precipitado de mayor densidad al de los reactivos iniciales y de mayor opacidad como se observa en la figura 3.1b. Posteriormente el producto obtenido fue filtrado y lavado con agua desionizada para poder separar el precipitado de la fase liquida, obteniendo una especie de pasta o gel medianamente firme y de color blanquecino (figura 3.1c). Esta pasta se metió a secado a 100 °C por un periodo de aproximadamente 24 h, eliminando así una gran parte de humedad, y en consecuencia reduciendo su volumen abruptamente como se puede observar en la figura 3.1d.

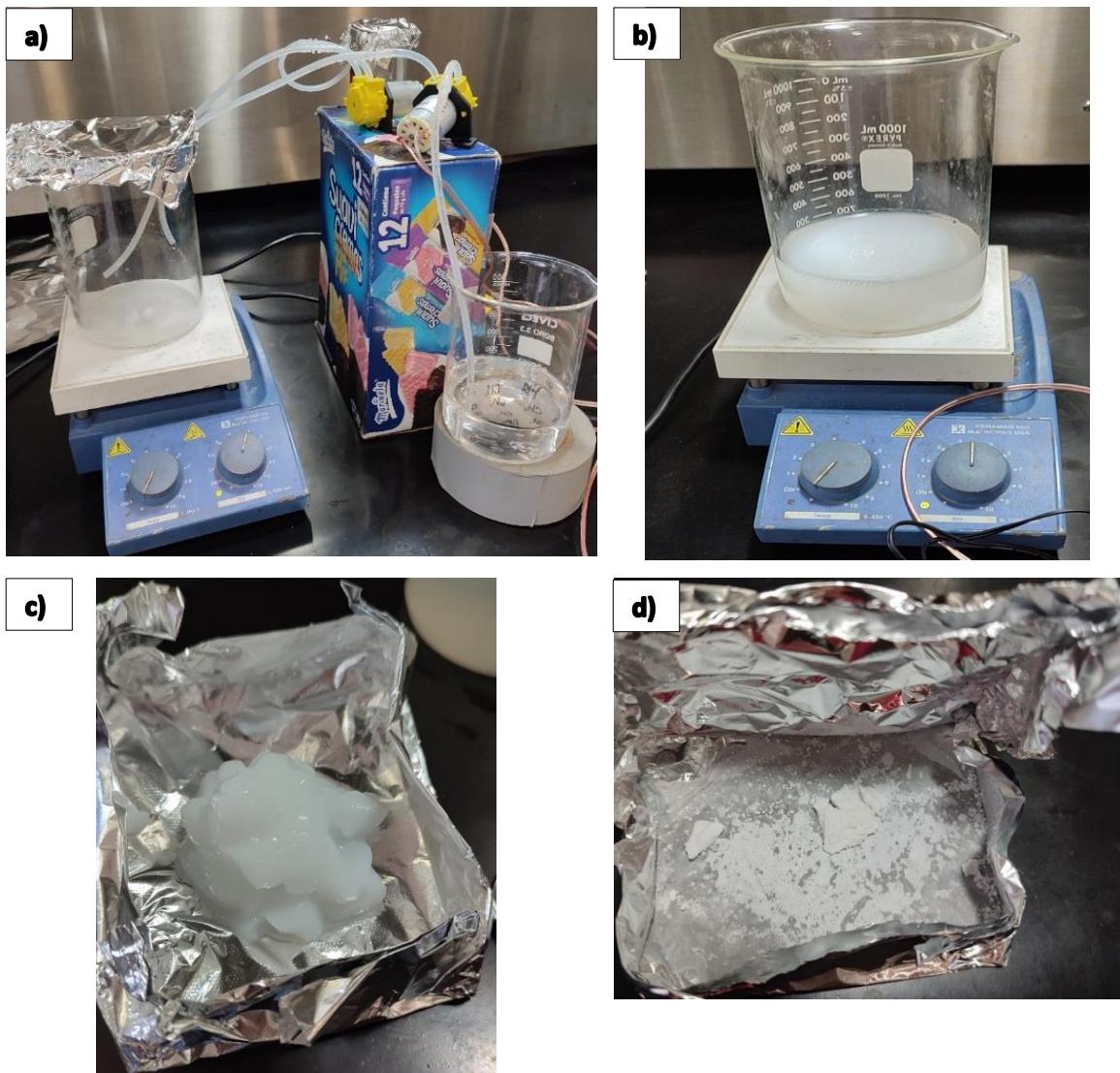


Figura 3.1. a) Coprecipitación inversa para la obtención de los precursores de $SrZrO_3$. b) agitación constante de las soluciones precursoras. c) Precipitado lavado y filtrado. d) Precursores del $SrZrO_3$ secos.

Estos polvos, antes de ser calcinados se molieron de forma manual con un mortero y un pistilo. Se observó que las pequeñas “rocas” obtenidas en esta parte del procedimiento para las muestras sin dopar eran relativamente duras, por lo que el proceso de molienda tenía que ser más vigoroso, pero para aquellas muestras dopadas dichas rocas se volvían más suaves mientras mayor era el porcentaje de dopante utilizado, llegando al punto de que las rocas resultantes se podían deshacer con apenas un poco de presión.

Los primeros polvos obtenidos sin dopaje se calcinaron a temperaturas de 900 y 1200 °C durante 1 h, posteriormente otra muestra sin dopaje y las muestras dopadas se calcinaron a

una temperatura de 900 °C y 1200°C por un periodo de 5 horas. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja para determinar tamaño de partícula, morfología, planos y fases cristalinas y composición química.

A todas las muestras resultantes se les realizó una evaluación TL mediante un equipo Harshaw TLD 3500, mostrado en la figura 3.2, para lo cual solo fue necesario colocar 0.01 g de cada muestra en un portamuestras y adicionar un aglutinante.



Figura 3.2 Harshaw TLD 3500, Equipo usado para medir la radiación absorbida por un material termoluminiscente o dosimétrico.

3.2. Preparación de muestras

Como resultado de la parte experimental se obtuvieron polvos calcinados a diferentes temperaturas, dopados con Eu³⁺ y Dy³⁺, y sin dopaje, de color blanquecino, los cuales fueron molidos manualmente en un mortero de alúmina para obtener una mejor distribución y dispersión del tamaño de partícula. Los polvos resultantes pasaron por una preparación diferente para cada método de caracterización.

3.3 Caracterización

3.3.1 Difracción de rayos X

Para la difracción de rayos X se utilizó un equipo BRUKER D2 PHASER, con radiación Cu-K α en un rango 2θ de 10° a 90° , con un paso de 0.020° . La muestra es colocada en un portamuestras, procurando obtener un espesor de 0.5-1 mm con una superficie lisa y homogénea para prevenir la orientación preferencial de ciertas fases. Ya con la muestra montada se introduce al difractómetro.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para obtener las imágenes de microscopía se usó un equipo JEOL JSM-7600F. En este caso los polvos son colocados en un portamuestras con una cinta de carbono, y posteriormente son recubiertos de cobre, ya que al ser muestras cerámicas se requiere de un recubrimiento conductor para poder observar la muestra a través del microscopio. Se utilizó una energía en el haz de electrones de 15 kV.

3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Para obtener los espectros IR de las muestras se usó un equipo BRUKER TENSOR 27. Para esta metodología es necesario formar una pastilla en el caso de muestras en forma de polvos con KBr en una relación muestra:KBr de 1:50. Una vez que se obtiene la pastilla, se analiza en el equipo una constituida únicamente por KBr, la cual sirve como referencia o fondo, y posteriormente se analiza la que contiene la muestra.

3.3.4 Análisis Termoluminiscente.

Para la evaluación de emisión de termoluminiscencia de las muestras se utilizó un equipo Harshaw TLD 3500, irradiando las muestras con luz UV de onda corta, para lo cual los polvos se colocaron en un portamuestras con un aglutinante, en donde fueron irradiadas por períodos de 1, 2, 4 y 8 minutos con radiación UV de 254 nm en un cuarto oscuro, posteriormente se realizaron la evaluaciones TL de cada muestra irradiada, el cual eleva la temperatura de la muestra hasta 350°C con una rampa de calentamiento de 10°C/s , dicho equipo debe dejarse enfriar por un momento hasta una temperatura de al menos 50°C entre cada muestra.

Capítulo 4 Resultados y discusión

Como resultado de la parte experimental se obtuvieron polvos calcinados a diferentes temperaturas con y sin dopaje de color blanquecino, los cuales fueron caracterizados estructuralmente, obteniendo así la información fisicoquímica deseada de las muestras. Los resultados se presentan en este capítulo de acuerdo a la técnica de caracterización.

4.1. Difracción de Rayos X

Las muestras calcinadas a 900 y 1200 °C por 1 h sin dopantes fueron analizadas mediante difracción de rayos X, obteniendo los patrones mostrados en la figura 4.1, donde se muestra picos muy intensos alrededor de los 30 ° en ambas muestras, así como picos de menor intensidad aproximadamente a 50 y 60 °.

Asimismo, se observa una cantidad de ruido significativamente mayor en la muestra calcinada a 1200 °C. Los picos alrededor de los 30° pueden ser asociados a múltiples fases, en este caso pueden ser asociados a fases de SrZrO₃, ZrO₂ y SrO según las tarjetas cristalográficas 044-0161, 079-1769 y 001-0866, respectivamente, donde todas estas fases presentan picos característicos cercanos a dicho ángulo.

El análisis por difracción de rayos X permitió identificar las fases cristalinas presentes en las muestras de zirconato de estroncio (SrZrO₃) sintetizadas por el método de coprecipitación inversa, tanto sin dopar como dopadas con diferentes concentraciones de iones Eu³⁺ y Dy³⁺. Los difractogramas mostraron que las muestras calcinadas a 900 °C presentan picos característicos de la fase perovskita ortorrómbica, aunque con cierta presencia de picos secundarios asociados a trazas de óxidos de zirconio residuales. Al incrementar la temperatura de calcinación a 1200 °C, los patrones difractométricos mostraron una mejor definición y una mayor intensidad relativa en los picos principales, indicando una cristalinidad superior y una consolidación más completa de la fase perovskita.

Al analizar la muestra calcinada a 900 °C, se encontró que coincide con el SrZrO₃ tetragonal basándose en la carta cristalográfica 070-0694 con planos preferenciales en aproximadamente 30 ° y 35 ° correspondientes a los planos (112) y (211), respectivamente, los cuales son característicos de la estructura tetragonal de este material. Por su parte, es posible encontrar planos preferenciales correspondientes al SrZrO₃ ortorrómbico de acuerdo

a la carta cristalográfica 070-0695 y planos correspondientes al ZrO₂ encontrados en la carta 079-1771 en la muestra calcinada a 1200 °C.

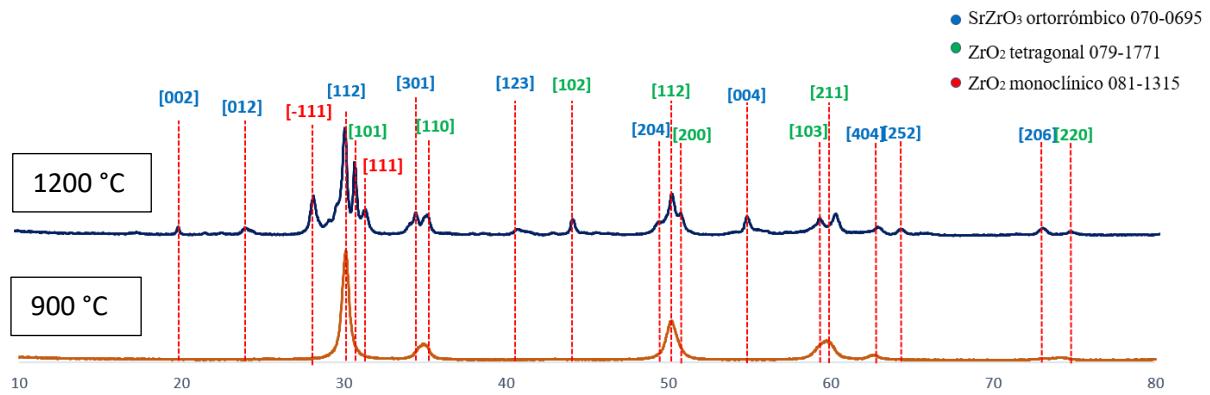


Figura 4.1 Diffractograma de muestras de SrZrO₃ calcinados a 900 °C y 1200 °C por 1 h.

Se optó por conservar una temperatura de 900 °C aumentando los tiempos de calcinación, tanto para las muestras sin dopante como para aquellas a las que se les adicionaron impurezas.

En la figura 4.2 se pueden observar los difractogramas indexados correspondientes a muestras de SrZrO₃ sin dopar y con diferentes porcentajes de Eu³⁺ y Dy³⁺. La indexación de estos difractogramas se llevó a cabo mediante las cartas cristalográficas correspondientes al SrZrO₃ ortorrómbico (044-0161), ZrO₂ tetragonal (079-1769), ZrO₂ monoclinico (081-1315) y SrO cúbico (001-0886).

La muestra dopada con un 5% de Eu³⁺ presentaba mayor intensidad en aquellos planos preferenciales correspondientes al SrZrO₃ y la menor intensidad para los planos de las fases secundarias (ZrO₂ y SrO), indicando con la presencia de estas últimas se vio reducida en contraste con el resto de las muestras. Esto indica que mayores porcentajes de Eu³⁺ favorecen la formación de una fase perovskita del SrZrO₃, permitiendo que esta fase se estabilice más rápido, a menores temperaturas o tiempos de calcinación.

En las muestras dopadas con Eu³⁺ se observó un leve corrimiento de los picos de difracción hacia mayores ángulos (θ), indicando una ligera contracción de la celda unitaria atribuida a la sustitución parcial de Sr²⁺ por Eu³⁺. Este desplazamiento confirma la incorporación efectiva

del dopante dentro de la red cristalina, lo cual genera una distorsión local en la simetría ortorrómbica. En contraste, las muestras dopadas con Dy^{3+} no presentaron un corrimiento tan evidente, lo cual se atribuye a la diferencia de radio iónico más pronunciada y a una posible ocupación intersticial o defectuosa en los sitios A de la estructura perovskita.

Este caso no se pudo observar para las muestras dopadas con Dy, que de hecho favorece la aparición de las fases secundarias, ya que se puede apreciar un aumento de las intensidades en los picos asociados a los planos preferenciales de dichas fases y una disminución de la intensidad en los picos asociados a la fase perovskita del $SrZrO_3$.

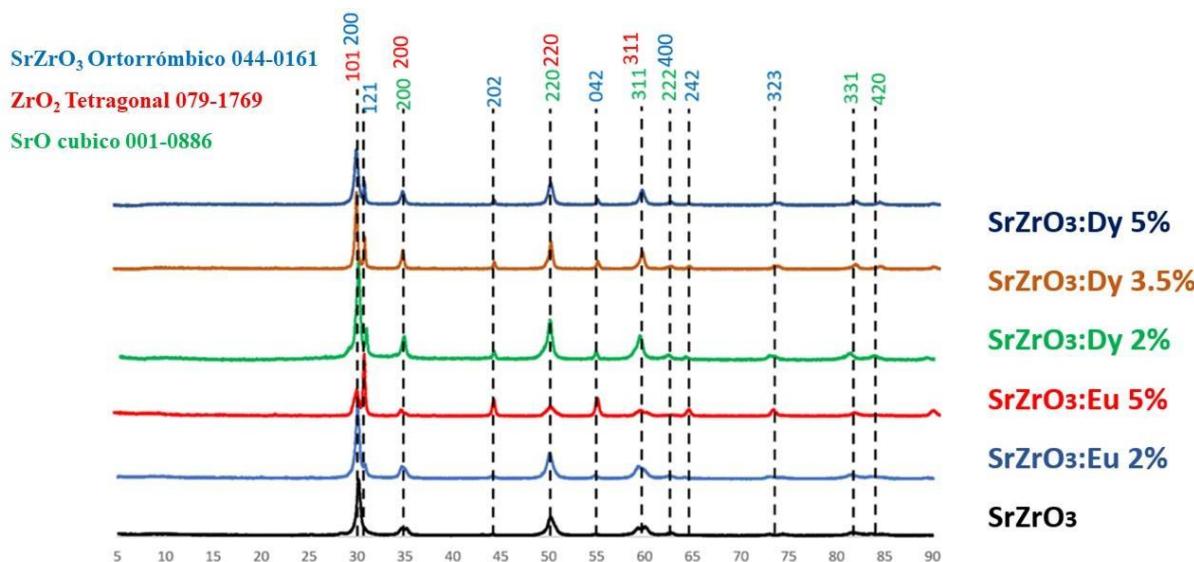


Figura 4.2 Difractogramas de las muestras sin dopar y dopadas con diversos porcentajes de Eu y Dy calcinadas a 900 °C por 5 h.

La capacidad del Eu^{3+} para formar una solución sólida de sustitución en la red de $SrZrO_3$, se evalúa a partir de los criterios de sustitución iónica, que son la adaptación de las reglas de Hume-Rothery para compuestos cerámicos. El factor principal es el radio iónico y el número de coordinación. En la perovskita, el Sr^{2+} es sustituido por el Eu^{3+} . Aunque el Eu^{3+} (radio ionico $\approx 1.066\text{\AA}^\circ$) es más pequeño que el Sr^{2+} (radio ionico $\approx 1.26\text{\AA}^\circ$) para un número de coordinación de 8, la diferencia de tamaño es generalmente tolerable para la estabilidad de la perovskita. Sin embargo, la diferencia de valencia obliga a la red a generar defectos para mantener la neutralidad de carga. Esta compensación se realiza mediante la creación de

vacantes de oxígeno, Sr^{2+} y Eu^{3+} , las cuales sí inducen estrés y distorsión, pero al mismo tiempo son las que crean los centros activos necesarios para la luminiscencia. Por otra parte, el Dy^{3+} (radio iónico aún menor) y su posible dificultad para incorporarse en los sitios 'A' o 'B' del SrZrO_3 provoca una mayor energía de distorsión elástica. Esto resulta en un mayor estrés y una dificultad para formar la fase perovskita [42, 45].

Con la finalidad de disminuir la presencia de fases no deseadas de las muestras se realizó una calcinación a una temperatura más elevada, de 1200 °C durante 5 h, obteniendo los patrones de difracción mostrados en la Fig. 4.3, donde no hay gran cambio en contraste con los patrones de difracción mostrados en la Fig. 4.2, siendo aquella muestra con mayor disminución de fases secundarias la dopada con un 5% de Eu, ya que se observa una disminución de los picos característicos de las fases ZrO_2 y SrO .

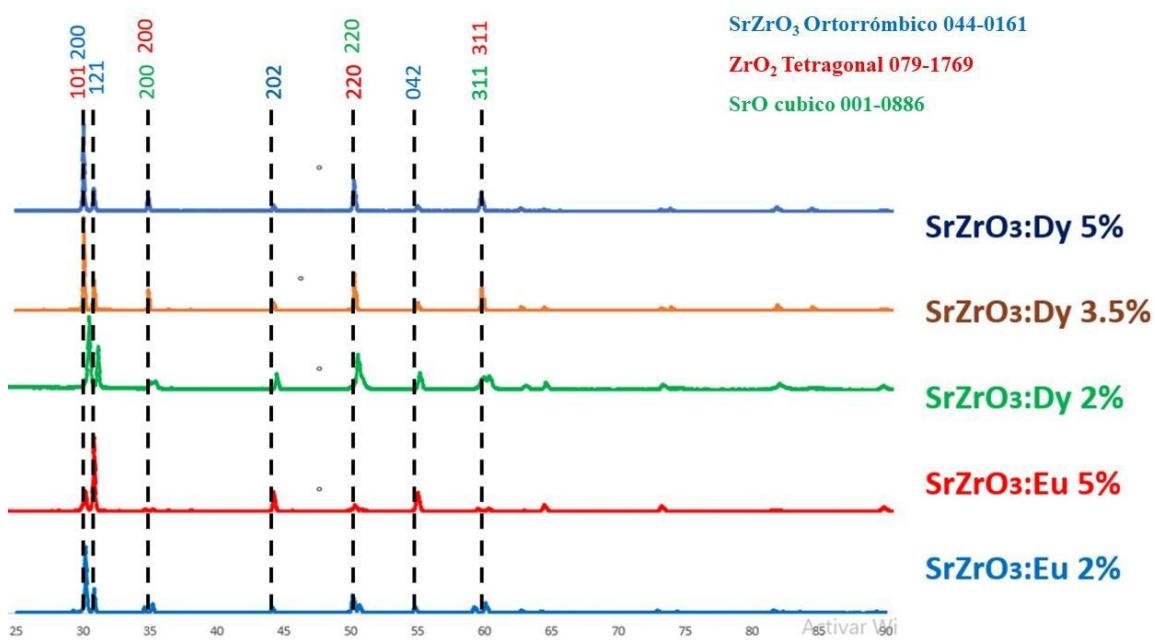


Figura 4.3 Diffractogramas de las muestras sin dopar y dopadas con diversos porcentajes de Eu y Dy calcinadas a 1200 °C por 5 h.

En base a los difractogramas obtenidos se puede observar que el Eu^{3+} acelera la estabilización de la fase SrZrO_3 . Es posible observar picos aproximadamente 30°, los cuales corresponden a planos (200) y (202) característicos de la fase ortorrómbica del SrZrO_3 , la adición de dopantes en ambos casos disminuye la presencia de fases secundarias en el material, esto se

observa en la disminución en la intensidad de los picos característicos de los planos (311), (220) y (200), correspondientes a las fases de ZrO_2 tetragonal y SrO cúbico.

El Eu^{3+} está justo en el límite tolerable (entre $\approx 15\%-20\%$). El Dy^{3+} está fuera de la tolerancia, lo que justifica que su incorporación cause una distorsión mayor y dificulte la formación de la fase.

El análisis de los difractogramas permitió confirmar que la estructura predominante en todas las muestras corresponde al grupo espacial Pnma, característico del SrZrO_3 ortorrómbico. Sin embargo, el grado de ordenamiento atómico fue superior en las muestras dopadas, particularmente en aquellas con 5 % mol de Eu^{3+} , lo que sugiere que el dopante actúa como centro de estabilización estructural, promoviendo una mayor homogeneidad y reduciendo los defectos asociados al desajuste catiónico.

Dado que la difusión catiónica del Zr^{4+} en la red perovskítica es extremadamente lenta, los efectos del dopaje con tierras raras tienden a manifestarse principalmente en los sitios A del tipo Sr^{2+} y en los defectos asociados al oxígeno [45], demostraron que la movilidad del catión Zr^{4+} en compuestos AZrO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) es varios órdenes de magnitud inferior a la de los límites de grano, lo que evidencia una fuerte rigidez estructural de la subred de octaedros ZrO_6 . Este comportamiento implica que, durante la incorporación de dopantes trivalentes como Eu^{3+} o Dy^{3+} , la estructura del SrZrO_3 tiende a preservar su marco perovskítico, compensando la diferencia de carga principalmente mediante la creación de vacantes de oxígeno o sustituciones en el sitio A. Dichas vacantes actúan como centros de defectos donde pueden generarse estados metaestables dentro del band gap, los cuales influyen directamente en las propiedades termoluminiscentes del material. Por lo tanto, la baja movilidad del Zr^{4+} no solo confiere estabilidad térmica y estructural al sistema, sino que también favorece la formación controlada de defectos localizados, los cuales son esenciales para la eficiencia luminiscente y la respuesta dosimétrica del SrZrO_3 dopado.

En resumen, los resultados de DRX muestran que la temperatura de calcinación y el tipo de dopante ejercen una influencia directa sobre la cristalinidad y la estabilidad de fase. Estos factores, a su vez, son determinantes en las propiedades termoluminiscentes, como se analizará en secciones posteriores.

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizó microscopía electrónica de barrido para las muestras sin dopar con calcinación a 900 y 1200 °C, (a) y (b), respectivamente, así como a muestras con dopaje al (c) 2% y (d) 5% de Eu³⁺ calcinadas a 900 °C, obteniendo las micrografías mostradas en la Fig. 4.4, donde se puede apreciar que las muestras, en general, presentan una amplia distribución de tamaño que va desde unas cuantas micras hasta tamaños casi submicrónicos, así como una amplia variedad de morfologías. Se observan morfologías de tipo hojuela y aglomerados conformados por subpartículas esféricas, las cuales coinciden con las reportadas en la bibliografía para la síntesis de perovskitas de SrZrO₃ en fase ortorrómbica [43, 47].

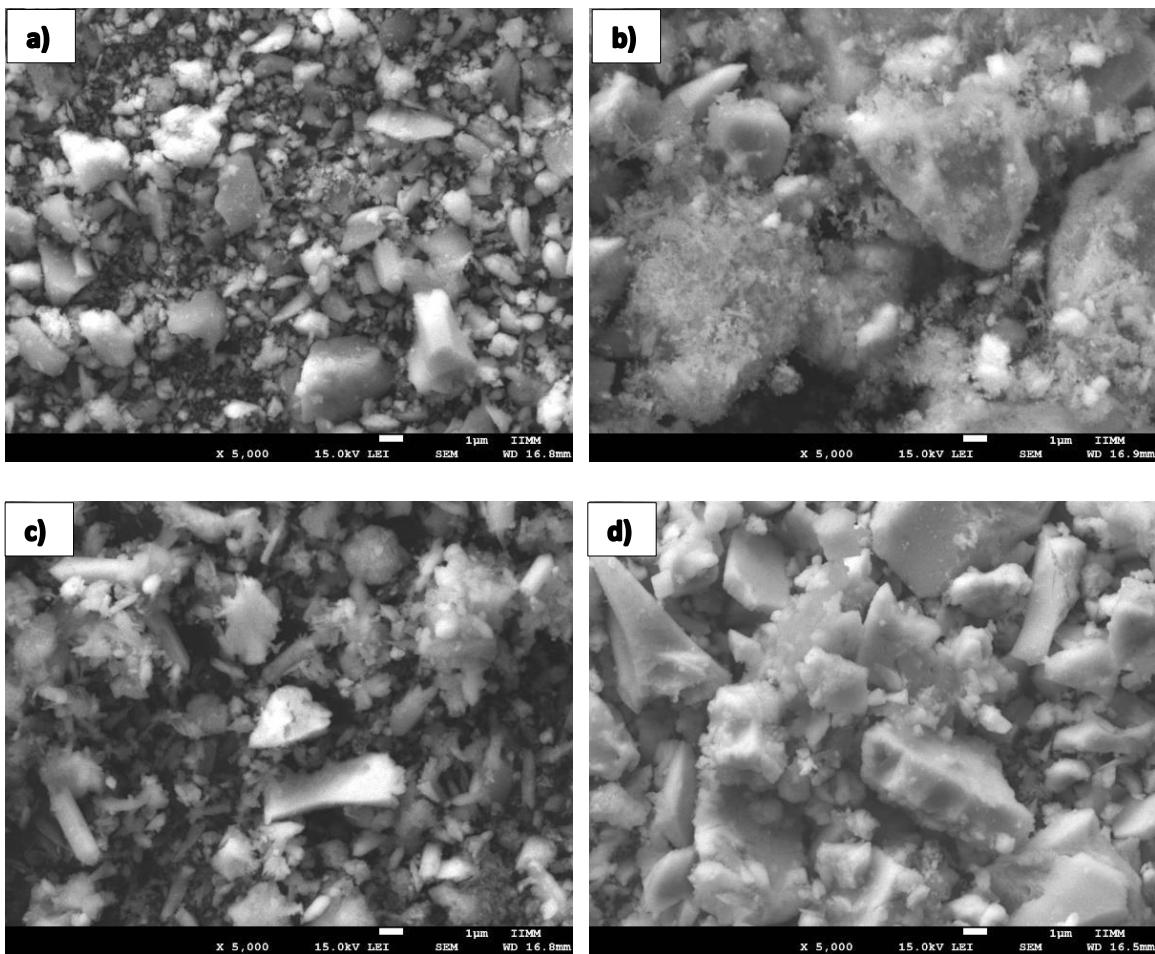


Figura 4.4 Micrografías de las muestras sin dopar calcinadas a a) 900 °C y b) 1200 °C por 1 h, con c) 2% de Eu³⁺ a 900 °C y d) con 5% de Eu³⁺, ambas calcinadas a 900 °C por 1 h.

Las micrografías obtenidas por MEB evidenciaron diferencias notables en la morfología y el tamaño de grano en función de la temperatura de calcinación y del tipo de dopante incorporado. Las muestras sin dopar calcinadas a 900 °C mostraron una morfología irregular, con partículas esféricas y aglomeradas de tamaño submicrométrico (0.2–0.8 μm), además de una distribución heterogénea de poros. Este comportamiento es típico de materiales obtenidos por coprecipitación, donde la rápida nucleación conduce a la formación de aglomerados suaves debido a las fuerzas de Van der Waals entre partículas nanométricas.

En las muestras tratadas a 1200 °C se observó una reducción significativa de la porosidad superficial y un crecimiento notable de los granos, alcanzando dimensiones de 1–2 μm. El aumento del tamaño de grano se debe a la difusión sólida favorecida térmicamente, lo cual genera la coalescencia de las partículas primarias. Este proceso también se asocia a un incremento en la densificación del material, correlacionándose con la mayor cristalinidad observada en el análisis de DRX.

En general, se puede observar que las muestras con un porcentaje de Eu³⁺ presentan partículas con morfologías con bordes mejor definidos, lo que puede indicar una formación de partículas más grandes de manera más rápida con el uso de Eu³⁺ como dopante.

Al prolongar los tiempos de calcinación se observó un cambio en el tamaño promedio de partícula en la muestra sin dopante en la Fig. 4.5 a), esto debido a la coalescencia de las partículas durante el proceso de sinterizado.

Este mismo proceso aplica para la muestra dopada al 2% de Eu³⁺, donde se puede observar además una morfología con bordes más definidos, asimismo, la muestra dopada con un 5% de Eu³⁺, como se observa en la Fig. 4.5 c) muestra grandes aglomerados de pequeñas partículas más pequeñas, como partículas más compactas con bordes bien definidos.

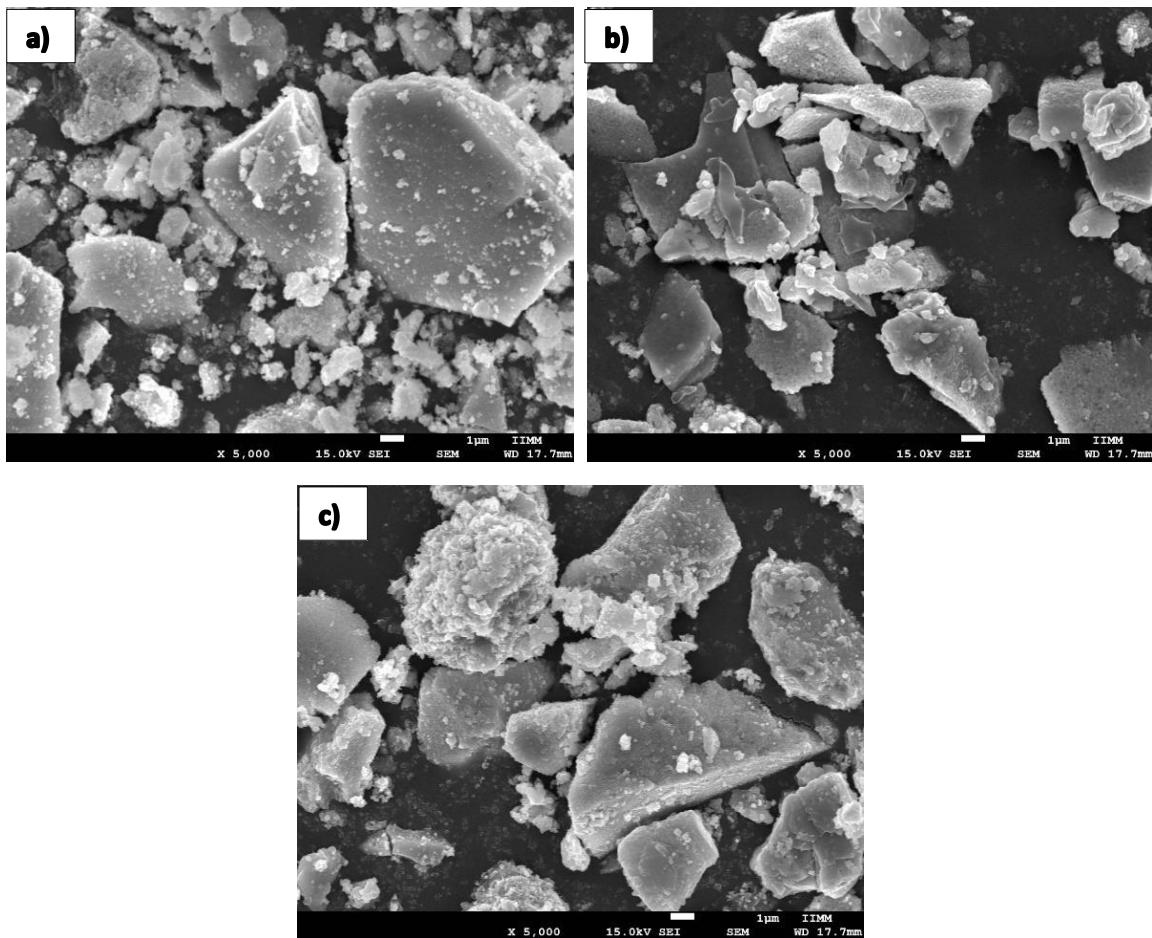


Figura 4.5 Micrografías de las muestras sin dopar calcinadas a 900 °C por 5 h a) sin dopante, b) con un 2% de Eu^{3+} y c) con un 5% de Eu^{3+} .

Asimismo, se obtuvieron muestras dopadas con diversos porcentajes de Eu^{3+} y Dy^{3+} como se muestra en la Fig. 4.6, donde se pueden observar muestras con dopajes del a) 2% y b) 5% de Dy^{3+} , ambas calcinadas a 900 °C durante 5 h. Se puede observar que hubo un cambio en cuanto a morfología y tamaño de partícula en contraste con las muestras dopadas con Eu^{3+} , mostrando una distribución de tamaño bastante variada y partículas más pequeñas.

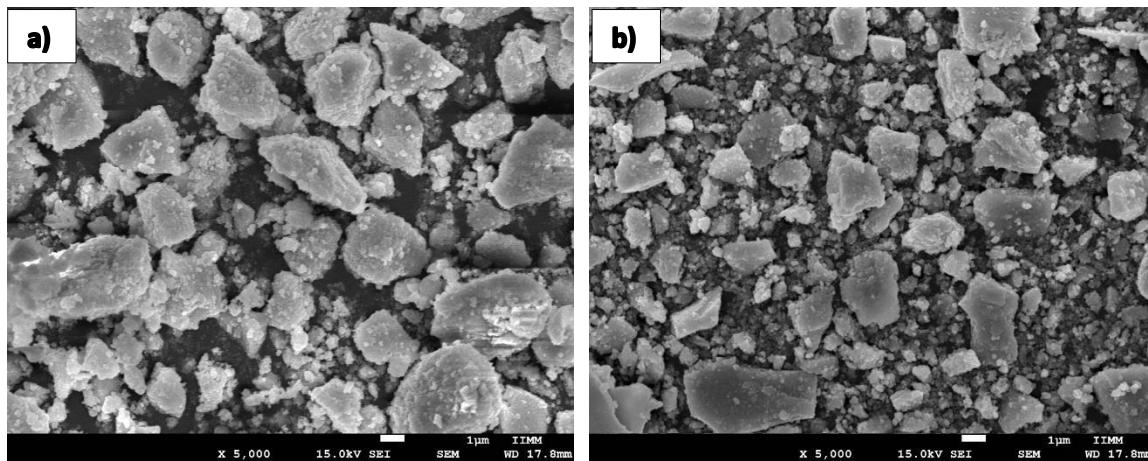


Figura 4.6 Microscopías de las muestras de SrZrO_3 dopadas con Dy^{3+} al a) 2% y al b) 5%

Las muestras dopadas con Eu^{3+} mostraron una morfología más homogénea y una superficie más compacta respecto a la muestra base. La incorporación de Eu^{3+} parece inhibir parcialmente el crecimiento de grano, generando partículas más uniformes y con bordes bien definidos, lo cual puede explicarse por la limitación de la movilidad catiónica causada por la carga trivalente del dopante. A bajas concentraciones (2 % mol), se observaron partículas de menor tamaño y distribución más uniforme; sin embargo, al incrementar la concentración a 5 %, se observó una ligera tendencia a la coalescencia, posiblemente debido a un aumento de los defectos de borde de grano. Por otro lado, las muestras dopadas con Dy^{3+} presentaron una textura más rugosa y aglomerada. Los granos mostraron un contorno menos definido y una tendencia a formar cúmulos irregulares, indicando una menor homogeneidad morfológica. Esto puede asociarse a la diferencia de tamaño iónico y electronegatividad del Dy^{3+} respecto al Sr^{2+} , que genera tensiones locales y defectos de red, promoviendo la aglomeración.

Los resultados de MEB sugieren que el dopaje con Eu^{3+} favorece una microestructura más controlada y densa, mientras que el Dy^{3+} introduce irregularidades morfológicas y defectos superficiales. Estos aspectos son relevantes, ya que la densidad y homogeneidad microestructural influyen directamente en la eficiencia luminiscente, al afectar la densidad de trampas electrónicas y la facilidad de recombinación radiativa.

4.3. Espectroscopía IR

La espectroscopía IR tiene como objetivo determinar las vibraciones características de ciertos enlaces para determinar la existencia de grupos funcionales, si algún elemento dentro del compuesto ha sido oxidado, es decir, que formara enlaces con un átomo de oxígeno o la existencia de humedad en esta.

El análisis de los espectros de absorción infrarroja permitió identificar los modos vibracionales característicos de la red perovskita SrZrO_3 y evaluar la influencia del dopaje sobre la estructura local. En las muestras sin dopar, se observaron bandas intensas alrededor de $430\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, asociadas a las vibraciones de estiramiento Zr–O, y una banda ancha en la región de $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de enlace Sr–O.

Los espectros infrarrojos mostrados en la Figura 4.7 a) corresponden a las muestras sin dopante y dopadas con Eu, estas tienen similitudes a los espectros encontrados en la bibliografía, [6, 48-50], donde se destaca que las bandas en la región entre $850\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de enlaces B–O, que podrían ser de Sr–O, o incluso Eu–O en este caso. Los desplazamientos de las bandas en aproximadamente 600, y la zona entre 1200–1000 cm^{-1} puede ser debida a la sustitución de iones Eu en lugar del Sr. Las bandas en $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ pueden deberse a la reacción de las muestras con CO_2 de la atmósfera. Las bandas presentes en $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas a la presencia de agua.

Pese presentar diferencias bastante notorias con respecto a las muestras dopadas con Eu^{3+} , las muestras dopadas con Dy^{3+} 2% y 5% mostradas en la Fig. 4.7 b) presentan vibraciones en rangos muy similares, variando de forma más abrupta a partir de los 1800 cm^{-1} , que es a partir donde las vibraciones se asocian más a la presencia de humedad en la muestra.

En las muestras dopadas con Eu^{3+} se observó un ligero desplazamiento hacia frecuencias más altas, lo cual se relaciona con una mayor rigidez de la red debido a la sustitución de Sr^{2+} por un ion más pequeño y con mayor carga efectiva. Este efecto induce una contracción local de los enlaces Sr–O y Zr–O, evidenciando una distorsión octaédrica más pronunciada. Además, se detectaron bandas débiles entre 680 y 720 cm^{-1} , que pueden asociarse a modos de vibración Eu–O, confirmando la incorporación del dopante en la red.

En las muestras dopadas con Dy^{3+} , las bandas principales mantuvieron posiciones similares, pero con una mayor anchura a media altura, lo cual sugiere un aumento en el desorden estructural y la coexistencia de ambientes químicos no equivalentes para los enlaces metálico–oxígeno. Esto coincide con el comportamiento morfológico observado por MEB y refuerza la idea de que el Dy^{3+} genera distorsiones más aleatorias en la red.

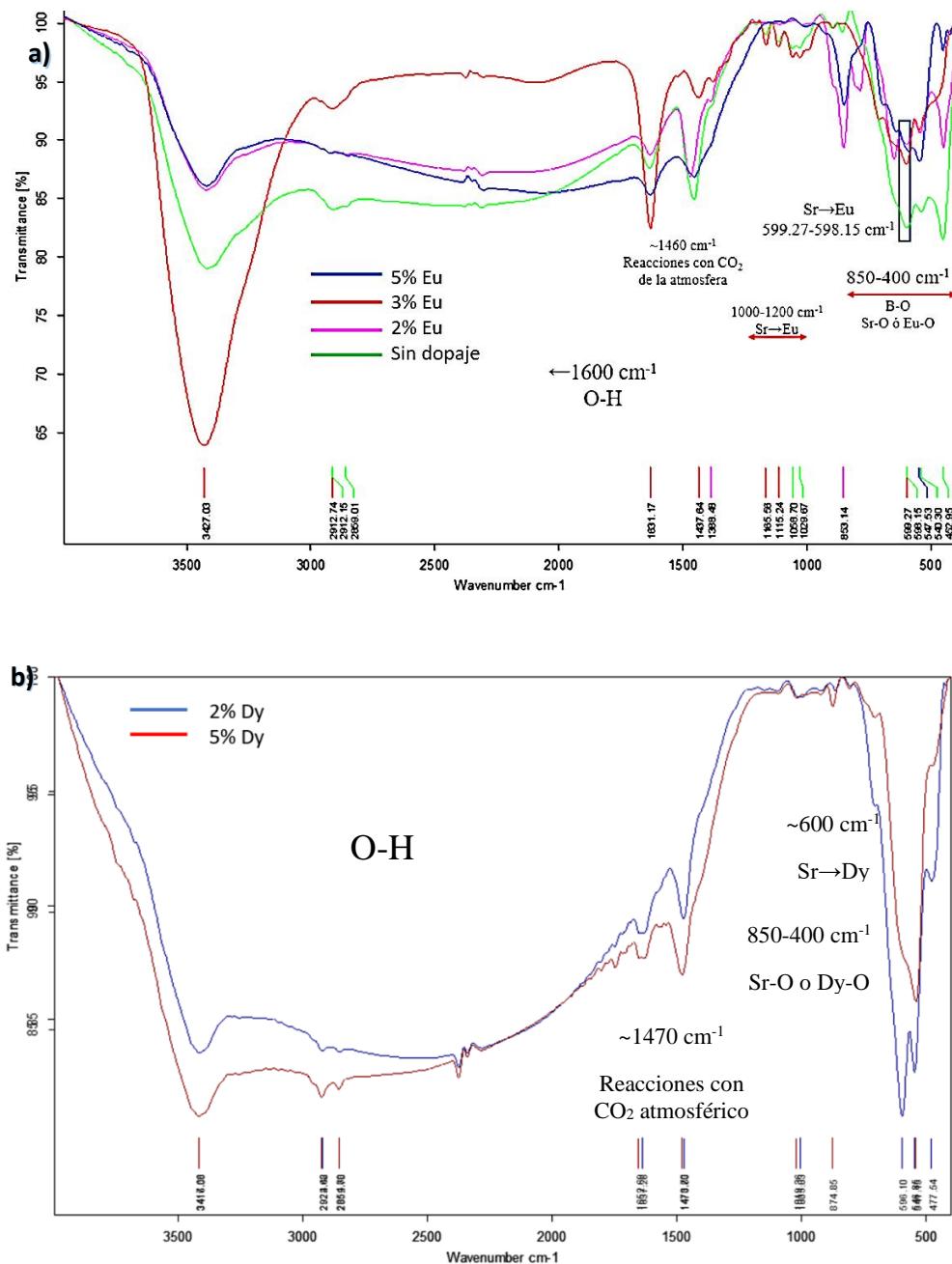


Figura 4.7 Espectros IR de las muestras a) sin dopar y dopadas con Eu y b) de las muestras dopadas con Dy.

Los cambios en las bandas entre las muestras sin dopaje y las muestras dopadas con Eu³⁺ son mayormente en cuanto la a la profundidad, las bandas no se desplazan tanto debido a que el Eu³⁺ se incorpora a la red del SrZrO₃ sin provocar mucha distorsión. Sin embargo, el Dy³⁺ al tener un radio atómico muy diferente provoca una mayor distorsión en la red cristalina provocando un mayor desplazamiento y ensanchamiento de las bandas.

De forma general, los resultados de FTIR confirmaron la formación de la red perovskita SrZrO₃ y mostraron que el dopaje con Eu³⁺ y Dy³⁺ altera de manera sutil las vibraciones de la red, modificando la polaridad y la simetría local. Estos cambios son importantes porque los modos de vibración y la simetría cristalina están directamente relacionados con la transferencia de energía y la eficiencia luminescente, parámetros esenciales para el comportamiento termoluminiscente del material.

4.4. Evaluación termoluminiscente

Tras someter las muestras preparadas a luz UV por diversos períodos de tiempo, estas se analizaron en el equipo de análisis TLD mostrado en la figura 4.8. Por practicidad se tomaron únicamente los análisis con un tiempo de exposición a la fuente de luz UV de 8 minutos, ya que al cotejar con tiempos de exposición menores el comportamiento y posición de las trampas electrónicas varían únicamente en su intensidad, a mayor tiempo de exposición mayor la intensidad en las gráficas.

Las muestras presentaron diversos comportamientos en este análisis según el dopante utilizado, las curvas de emisión mostraron cierta variación entre sí en base al porcentaje y el material de dopaje utilizado, otro cambio que fue apreciable fue la intensidad con la que emitía la muestra. Esto se observaba en la lectura de las muestras calcinadas a 900 °C, para ver la energía liberada por el material, y de forma inmediata se realizaba una segunda lectura con la finalidad de ver que tantos electrones seguían atrapados en estados metaestables dentro de la banda prohibida, lo que nos proporciona un estimado de la eficiencia TL del material. Los valores obtenidos de la segunda lectura eran restados de la primera, para así obtener las curvas de brillo mostradas en la Fig 4.9, las cuales fueron expuestas a radiación UV por 8 min. Se puede apreciar en las curvas de la Fig. 4.9 que la muestra dopada con un 5% de Dy³⁺ muestra la mayor intensidad de emisión TL entre 150 y 200 °C, asimismo, la muestra sin dopante también muestra un elevado grado de emisión aproximadamente a 250 °C, mientras

que aquellas muestras con Eu^{3+} son las que menor emisión presentan, emitiendo en una temperatura entre 250 y 300 °C.

Curvas TL de muestras calcinadas a 900 °C durante 5 h (8 min irradiación)

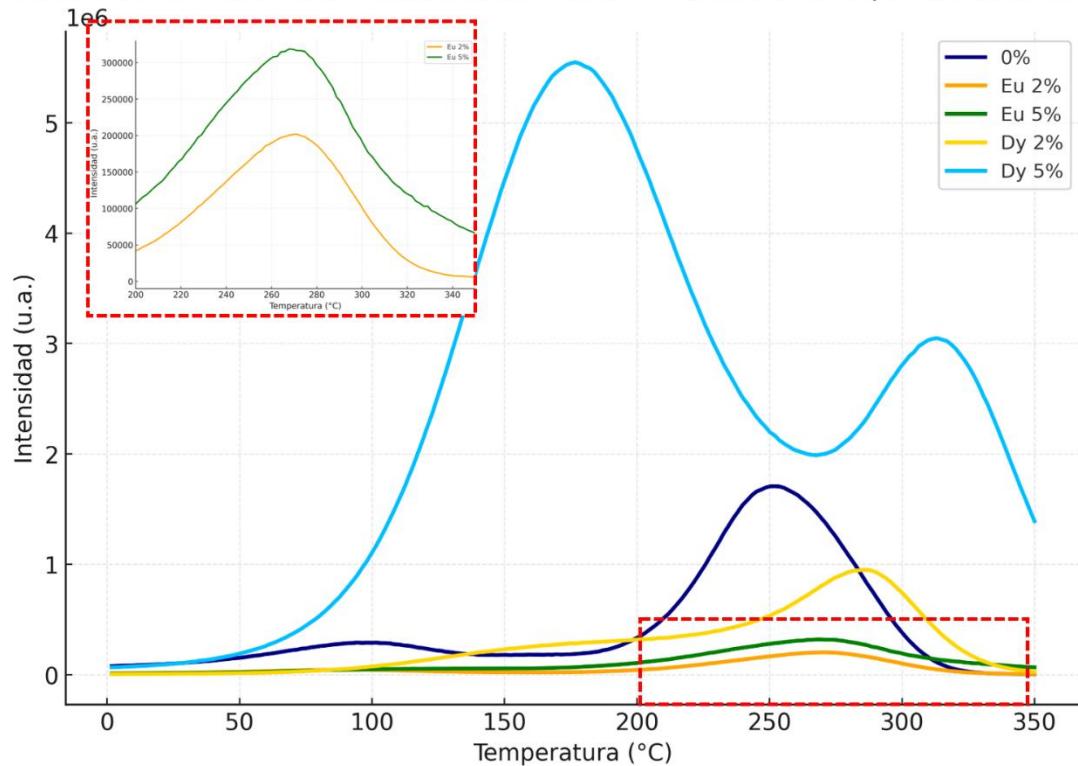


Figura 4.8 Curvas TL de las muestras con y sin dopante calcinadas a 900 °C durante 5h.

Las muestras calcinadas a 1200 °C también fueron expuestas a radiación UV en las mismas condiciones, dando como resultado las curvas TL mostradas en la Fig. 4.10, donde se observa que las intensidades son mucho mayores a las de las curvas de las muestras calcinadas a 900 °C, siguiendo también el mismo comportamiento, donde las muestras con mayor porcentaje de Dy^{3+} son las que mayor emisión muestran, y aquellas dopadas con Eu^{3+} son las que presentan intensidades más bajas.

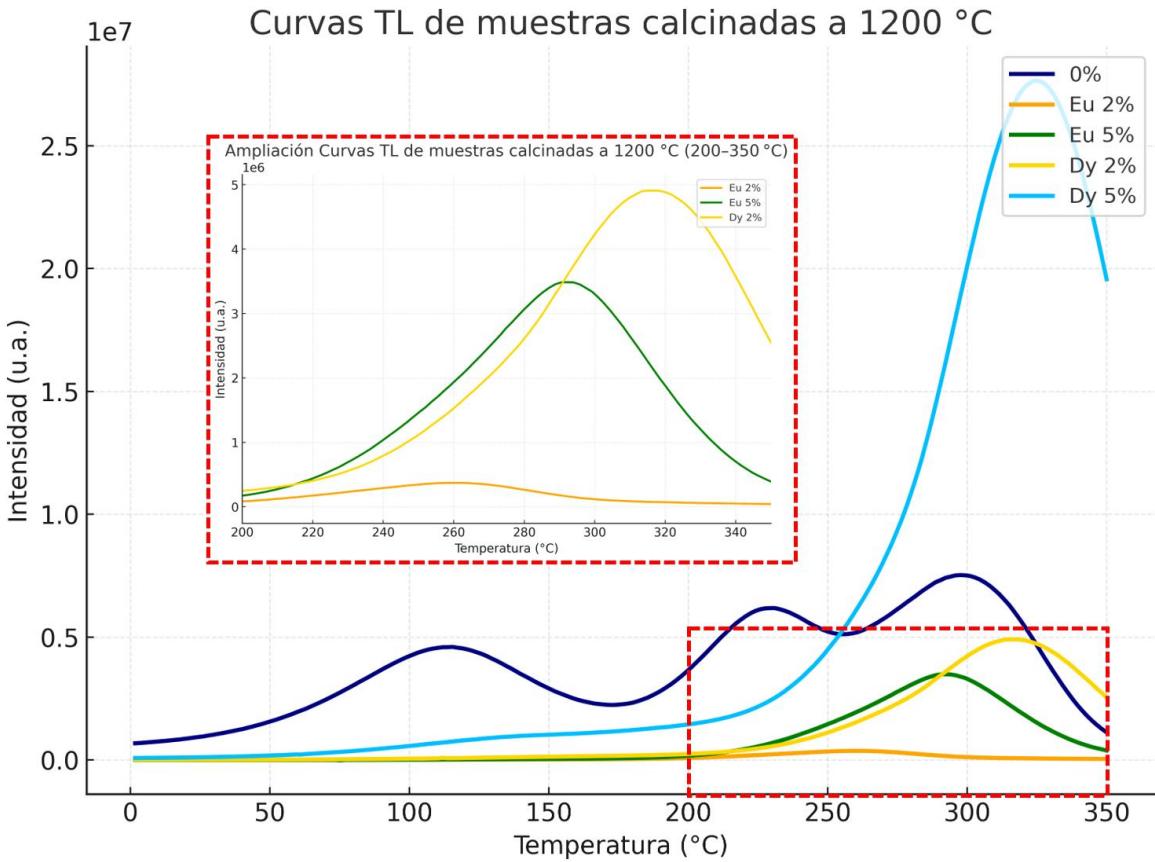


Figura 4.9 Curvas TL de las muestras con y sin dopante calcinadas a 1200 °C.

Los defectos cristalinos dentro de los materiales son convenientes para las propiedades luminiscentes, en este caso se observó mediante DRX que la presencia de Eu^{3+} estabiliza de forma más rápida la estructura perovskita del SrZrO_3 , además, esto propicia que el tamaño de grano sea mayor, disminuyendo el área superficial y por lo tanto la densidad de defectos en la red cristalina disminuye considerablemente, atenuando así las propiedades luminiscentes del material. También se puede producir una extinción de la señal TL debido a la interacción entre defectos cercanos, reduciendo la eficiencia de atrapamiento, esto porque el Eu^{3+} puede inducir transferencia de portadores desde trampas poco profundas hacia trampas más profundas, en donde el reatrappamiento se vuelve dominante, reduciendo la emisión TL [27]. El comportamiento observado en la atenuación de la señal TL del SrZrO_3 dopado con europio (Eu^{3+}) guarda similitudes con los efectos reportados en otras matrices perovskitas, como el aluminato de gadolinio ($\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$). En el estudio realizado por Alonso Sotolongo [27], se analizó la incorporación de Eu^{3+} en la red ortorrómica del GdAlO_3 obtenida por métodos de coprecipitación inversa y citratos precursores. Los

resultados mostraron que, aunque el europio se incorpora de forma efectiva sustituyendo al ion Gd^{3+} sin alterar la estructura cristalina, su presencia no mejora la respuesta luminiscente del material. En dicho trabajo, la matriz dopada con Eu^{3+} presentó una transferencia de portadores de carga desde trampas electrónicas de menor temperatura hacia trampas más profundas durante el proceso de termalización, fenómeno que resultó en una señal TL más débil comparada con la de dopantes como Dy^{3+} o Pr^{3+} . Se concluyó que este efecto se debe a la reconfiguración energética de las trampas y al aumento de la probabilidad de reatrapamiento electrónico, lo que favorece procesos no radiativos en lugar de recombinaciones luminiscentes. Además, a concentraciones superiores al 2% molar de Eu^{3+} , se observó autoextinción por concentración, atribuida a interacciones Eu–Eu y a la disminución de la eficiencia radiativa del sistema.

Comparativamente, en el $SrZrO_3:Eu^{3+}$ se detecta un comportamiento análogo: la incorporación del dopante induce una reducción en la densidad de trampas activas y centros emisores, acompañada de una estabilización de la fase perovskita y una disminución en la concentración de defectos aniónicos. En ambos casos, el europio actúa como un agente estructural estabilizador más que como un activador óptico, promoviendo una red más ordenada pero menos rica en defectos que puedan participar en los procesos de atrapamiento y recombinación luminiscente.

Por lo tanto, el comportamiento observado en el $SrZrO_3:Eu^{3+}$ no es un fenómeno aislado, sino una manifestación consistente con la tendencia general de los sistemas perovskitas dopados con europio, donde este ion favorece la estabilidad estructural a costa de reducir la eficiencia termoluminiscente.

Sin embargo, el Dy^{3+} es un elemento que por las reglas de Hume-Rothery dista mucho del Sr y el Zr, por lo que genera una mayor distorsión de la red cristalina, provocando así más defectos en esta y por ende aumentando la presencia de las trampas electrónicas dentro de la banda prohibida, favoreciendo así a las propiedades luminiscentes del material. Asimismo, el Dy^{3+} puede generar una compensación de carga al sustituir al Sr^{2+} en la matriz sin generar un exceso de vacancias de oxígeno. Por ello, la presencia de Dy^{3+} contribuye a conservar una densidad adecuada de trampas activas y centros emisores, promoviendo una mayor eficiencia TL. En contraste, el Eu^{3+} induce reconfiguraciones estructurales que estabilizan la red y

reducen defectos útiles, lo que se traduce en una menor intensidad luminiscente. Diversos estudios han reportado que el SrZrO₃, tanto puro como dopado, presenta propiedades luminiscentes [51–55], y que fases secundarias como ZrO₂ y SrO también pueden emitir cuando son dopadas [56–61]. Asimismo, se ha documentado que iones como Dy³⁺ favorecen la generación de trampas adicionales en diferentes matrices. Sin embargo, la literatura no reporta la síntesis del SrZrO₃ dopado con Dy³⁺ mediante coprecipitación inversa ni el estudio de su respuesta termoluminiscente bajo esta ruta química. Como se mencionó anteriormente, se observó que los tiempos de radiación no afectaron significativamente a las muestras, solo en la intensidad de las curvas de brillo. En las muestras irradiadas a menor tiempo, tomando como ejemplo las muestras calcinadas a 900 °C e irradiadas por 2 minutos, es posible observar que las curvas de brillo se ubican a las mismas temperaturas, observando incluso la misma doble cresta de la muestra con un 5% de Dy³⁺ a temperaturas entre 150 y 200 °C y entre 250 y 300 °C, y el resto de muestras con una única curva ubicada entre 250 y 300 °C. En esta ocasión la diferencia entre intensidades de las muestras dopadas con Eu³⁺ no es tan grande, por lo que es más fácil compararlas con el resto como se muestra en la figura 4.11. Esto puede indicar que las muestras dopadas con Eu³⁺ poseen un menor número de trampas, ya que la diferencia en intensidad puede indicar una saturación de estas que no ocurre con las muestras dopadas con Dy³⁺, indicando que estas poseen un mayor número de trampas, por lo tanto, mayor cantidad de defectos en la red. En este trabajo también se evaluó cómo la incorporación de Eu³⁺ y Dy³⁺ modifica la estructura cristalina y la distribución de trampas del material, analizando la relación entre la presencia de fases secundarias, el tipo de dopante y la intensidad de los picos TL.

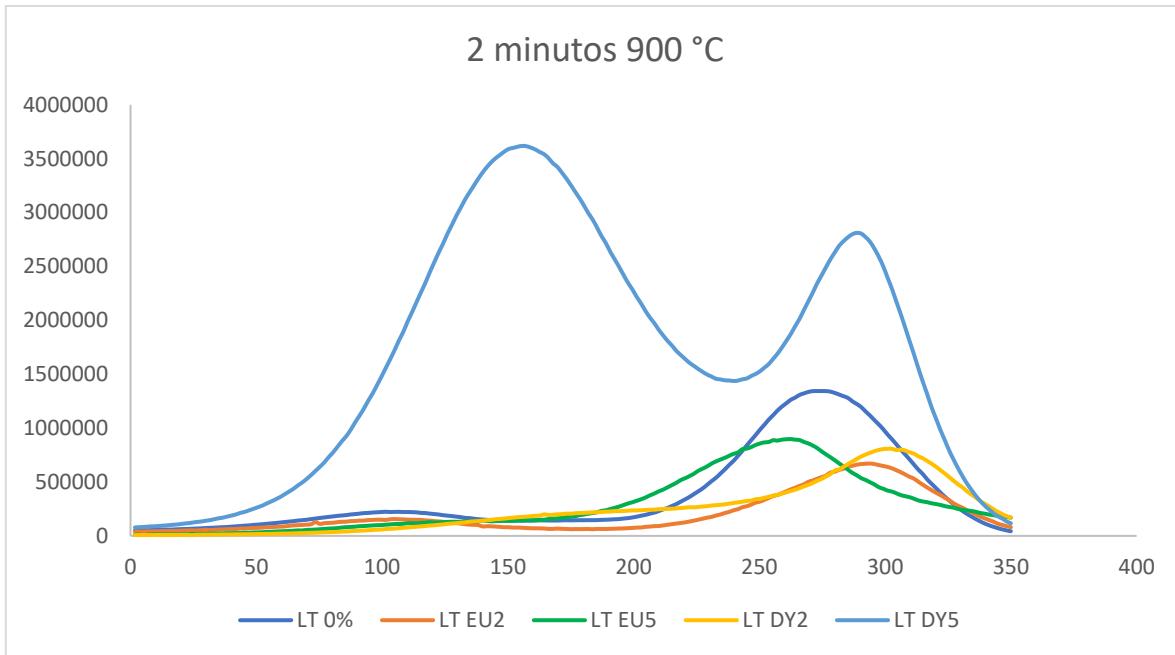


Figura 4.10 Curvas TL de las muestras calcinadas a 900 °C e irradiadas durante 2 minutos.

Capítulo 5 Conclusiones

- Se sintetizaron polvos de SrZrO₃ con y sin dopantes por medio de coprecipitación inversa, obteniendo como fases secundarias ZrO₂ y SrO.
- Se observó que el Eu³⁺ estabiliza más rápido la fase perovskita del SrZrO₃, provocando a su vez una disminución en los defectos de la red y por consecuencia atenuando las propiedades luminiscentes del material.
- Se observó que a medida que se aumenta la concentración de Dy³⁺ la emisión aumenta considerablemente, ya que provoca un mayor estrés en la red cristalina, propiciando la aparición de defectos.
- Las muestras dopadas con Eu³⁺ presentaron mayor emisión conforme se aumentó el porcentaje debido a la naturaleza luminiscente de este elemento, sin embargo, la emisión se verá atenuada en contraste a las muestras sin dopante por la disminución de defectos en la red cristalina.
- Los picos por arriba de los 250 °C representan trampas electrónicas muy estables, las muestras con estas características son las calcinadas a 900 °C sin dopar, dopadas con 2% de Dy³⁺, así como las dopadas con 2% y 5% de Eu³⁺, y todas las muestras con dopaje calcinadas a 1200 °C. Estas muestras pueden tener aplicaciones para la datación arqueológica, ya que pueden conservar los electrones dentro de las trampas por largos períodos.
- Las muestras dopadas con un 5% de Dy³⁺ calcinada a 900 °C y la muestra sin dopaje calcinada a 1200 °C presentan varios picos en sus curvas TL a diferentes temperaturas. La muestra dopada con un 5% de Dy³⁺ presenta un pico entre los 150 y 200 °C, por lo que es estable a temperatura ambiente durante días, lo que lo hace un buen candidato para dosimetría ambiental.
- La muestra sin dopaje calcinada a 1200 °C presenta 3 picos visibles en sus curvas, que se asocian con trampas muy poco profundas entre 100 y 150 °C, trampas estables a temperatura ambiente entre 200 y 250 °C y trampas muy profundas a 300 °C, por lo que no es un material a considerar para aplicaciones dosimétricas.

Bibliografía

1. Slonimskaya, E. A., & Belyakov, A. V. (2001). *Ceramics based on strontium zirconate (a review)*. *Glass and Ceramics*, 58, 54-56. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1010945430878>.
2. Ma, W., Mack, D. E., Vaßen, R., & Stöver, D. (2008). *Perovskite-Type Strontium Zirconate as a new material for thermal barrier coatings*. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8), 2630–2635. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02472.x>
3. Tiwari, N., Kuraria, R. K., Kuraria, S. R., & Tamrakar, R. K. (2015). *Mechanoluminescence, photoluminescence and thermoluminescence studies of SrZrO₃:Ce phosphor*. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(1), 68–76. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.11.002>.
4. Katyayan, S., & Agrawal, S. (2019). *Optical behavior and TL kinetics of Eu³⁺ and Tb³⁺ doped zirconate thermoluminescent phosphors*. *Optical and Quantum Electronics*, 51(8), 216-220. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1993-7>.
5. Gupta, S. K., Mohapatra, M., Natarajan, V., & Godbole, S. V. (2011). *Site-specific luminescence of Eu³⁺ in gel-combustion-derived strontium zirconate perovskite nanophosphors*. *Journal of Materials Science*, 47(8), 3504–3515. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6195-z>.
6. Singh, V., & Seshadri, M. (2023). *Perovskite SrZrO₃: Ho³⁺ phosphors: synthesis, structure, Judd–Ofelt analysis and photoluminescence properties*. *RSC advances*, 13(40), 27782-27791. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA04175A>
7. Ichinose, N., KATSUTOSHI, K., Ogino, N., Tsuge, A., & Yokomizo, Y. (1987). *Introduction to fine ceramics: Applications in engineering*(Book). Chichester and New York, John Wiley and Sons, Ltd., 1987, 169.
8. Cortes Vega, F. D. (2013). *Síntesis y caracterización de compositos Al₂O₃-ZrO_{2-t} densificados por la técnica “CAPAD”* (Tesis de Maestría). Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. Repositorio Institucional de la UMSNH. <https://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx/images/PDF/listastesis/maestria.pdf>
9. Ceja Fernández, A. (2010). *Caracterización estructural y luminiscente de polvos de Al₂O₃ dopados con Eu, a partir de la ruta de síntesis de pseudoboehmita y Eu₂O₃*

(Tesis de Maestría). Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. Repositorio Institucional de la UMSNH.
<https://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx/images/PDF/listastesis/maestria.pdf>

10. Guo, J., Li, J., & Kou, H. (2011). *Chemical preparation of advanced ceramic materials*. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (pp. 429–454). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10019-8>
11. Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC Press, 403–445. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429488245>
12. Azorin, J. (2014). *Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview*. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, 187–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.04.031>
13. Efenji, G. I., Iskandar, S. M., Yusof, N. N., Rabba, J. A., Mustapha, O. I., Fadhirul, I. M., ... & Oke, A. O. (2024). *Structural properties of thermoluminescence dosimeter materials, preparation, application, and adaptability: a systematic review*. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 28(4), 1129–1150. DOI: <https://doi.org/10.4314/jasem.v28i4.13>
14. Zhang, J., Bai, Y., Li, E., Dong, H., & Ma, W. (2020). *Yb_2O_3 - Gd_2O_3 codoped strontium zirconate composite ceramics for potential thermal barrier coating applications*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(4), 1608–1618. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijac.13500>
15. Bracamonte-Estrada, C. E., Bernal, R., Álvarez-Montaña, V. E., & Cruz-Vázquez, C. (2025). *Effect of thermal annealing on the thermoluminescence stability of $SrZrO_3$ synthesized by solid-state reaction*. *Applied Radiation and Isotopes*, 112238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.112238>
16. Patil, S., & Jagadale, S. (2023). *Co-precipitation methods for the synthesis of metal oxide nanostructures*. In *Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures* (pp. 39–60). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824353-4.00016-6>
17. Li, Z., Sun, Y., Ge, S., Zhu, F., Yin, F., Gu, L., Yang, F., Hu, P., Chen, G., & Wang, K., et al. (2023). *An overview of synthesis and structural regulation of magnetic*

- nanomaterials prepared by chemical coprecipitation. Metals, 13(1), 152. DOI: <https://doi.org/10.3390/met13010152>*
18. Crawford, S. E., Ohodnicki, P. R., & Baltrus, J. P. (2020). *Materials for the photoluminescent sensing of rare earth elements: challenges and opportunities. Journal of Materials Chemistry C, 8(24), 7975–8006. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TC01939A>*
19. Zhang, H., & Zhang, H. (2022). *Rare earth luminescent materials. Light: Science & Applications, 11(1), 260. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00956-9>*
20. Crawford, S. E., Ohodnicki, P. R., & Baltrus, J. P. (2020). *Materials for the photoluminescent sensing of rare earth elements: challenges and opportunities. Journal of Materials Chemistry C, 8, 7975–8006. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TC01939A>*
21. Zhang, H., & Zhang, H. (2022). *Special Issue: Rare earth luminescent materials. Official Journal of the CIOMP, 2047-7538. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00956-9>*
22. Dhillon, J. S., & Vermani, Y. K. (2023). *Evaluation of selected rare-earth scintillators for gamma-ray sensing applications. Journal of Physics: Conference Series, 2426, 012051. DOI: 10.1088/1742-6596/2426/1/012051*
23. Singh, V., & Seshadri, M. (2023). *Perovskite SrZrO₃:Ho³⁺ phosphors: synthesis, structure, Judd–Ofelt analysis and photoluminescence properties. Royal Society of Chemistry, 13, 27782. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA04175A>.*
24. Morales Hernandez, A. (2017). *Síntesis, estructura y propiedades luminiscentes de aluminatos de lantano dopados con tierras raras (Tesis de Maestría). Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. Repositorio Institucional de la UMSNH. <https://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx/images/PDF/listastesis/maestria.pdf>*
25. Farooq, M., Rafiq, H., & Rasool, M. H. (2023). *On the development of phosphors for luminescent materials: synthesis, characterization, applications and evolution of phosphors as white-light-emitting diodes. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 12(12), 126002. DOI: 10.1149/2162-8777/ad1062*
26. Ronda, C. R. (2007). *Luminescence: from theory to applications. John Wiley & Sons.*

27. Alonso, A. S. *Síntesis de aluminato de gadolinio dopado con tierras raras y sus propiedades luminiscentes por estímulo* (Tesis de doctorado). Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales. Repositorio Institucional de la UMSNH. <https://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx/images/PDF/listastesis/maestria.pdf>
28. Furetta, C. (2003). *Handbook Thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
29. McKeever, S. W. (2001). *Optically stimulated luminescence dosimetry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 184(1-2), 29-54. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00588-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00588-2)
30. Sunta, C. M. (2014). *Unraveling thermoluminescence*. Mumbai: Springer.
31. Ogle, J. W., Smith, R. C., & Roeske, F. (1986). *Radiation sensors*. In *Photonics: High Bandwidth Analog Applications* (pp. 159–196). SPIE. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.964534>
32. Hine, G. J., & Brownell, G. L. (Eds.). (2013). *Radiation dosimetry*. Elsevier.
33. Kortov, V. (2007). *Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends*. *Radiation Measurements*, 42(4–5), 576–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067>.
34. Epp, J. (2016). *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Woodhead Publishing. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
35. Vernon-Parry, K. D. (2000). *Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs Review*, 13(4), 40–44. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
36. Singh, S. (2021). *Nanotechnology in cancer therapeutics: cerium oxide nanomaterials as cancer therapeutic agents*. In *Protocol Handbook for Cancer Biology* (pp. 183–194). Academic Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90006-5.00006-9>
37. Aboelezz, E., & Pogue, B. W. (2023). *Review of nanomaterial advances for ionizing radiation dosimetry*. *Applied Physics Reviews*, 10(2). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0134982>

38. Murthy, K. V. R. (2013). Thermoluminescence and its applications: A review. *Defect and Diffusion Forum*, 347, 35–73. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.35>
39. Sata, N., Ishigame, M., & Shin, S. (1997). Optical absorption spectra of acceptor-doped SrZrO_3 and SrTiO_3 perovskite-type proton conductors. *Solid State Ionics*, 86–88(1), 629–632. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00226-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00226-3)
40. Krug, F., & Schober, T. (1997). The high-temperature proton conductor strontium zirconate: thermogravimetry of water uptake. *American Ceramic Society*, 80(3), 794–796. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02902.x>
41. King, H. W. (1980). Electrical resistivity and high temperature stability of mixed perovskite ceramics based on strontium zirconate. *High Temp. Sci.*, 13(1–4), 135–147.
42. Li, Z., Duan, H., Jin, Y., Zhang, S., Lv, Y., Xu, Q., & Hu, Y. (2018). Intrinsic defects and spectral characteristics of SrZrO_3 perovskite. *Physica B: Condensed Matter*, 534, 105–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.029>
43. Potdar, H. S., Deshpande, S. B., Patil, A. J., Deshpande, A. S., Khollam, Y. B., & Date, S. K. (2000). Preparation and characterization of strontium zirconate (SrZrO_3) fine powders. *Materials Chemistry and Physics*, 65(2), 178–185. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00238-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00238-8).
44. Venugopal, M., Kumar, H. P., & Jayakrishnan, R. (2020). Synthesis, characterization and photoluminescent properties of $\text{Sm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped strontium zirconate perovskites. *Journal of Electroceramics*, 44(3–4), 163–172. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-020-00207-6>
45. Gupta, S. K., Prasad, K. S., Pathak, N., & Kadam, R. M. (2020). Color tuning in CaZrO_3 : RE^{3+} perovskite by choice of rare earth ion. *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128776>
46. Sažinas, R., Sakaguchi, I., Einarsrud, M. A., & Grande, T. (2018). 96Zr Tracer Diffusion in AZrO₃ (A= Ca, Sr, Ba). *Inorganics*, 6(1), 14. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics6010014>.

47. Huerta-Flores, A. M., et al. (2015). *SrZrO₃ powders: alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting*. *Fuel*, 158, 66–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.014>.
48. Kaur, P., & Singh, K. (2020). Structural, thermal and electrical study of copper-doped strontium zirconate. *Ionics*, 26(12), 6233-6244. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03752-w>.
49. Abdulkalam, N., et al. (2024). *Europium-activated perovskite cubical SrZrO₃ red phosphor: synthesis, characterization, and sustainable applications in PC-LEDs and environmental forensic analysis*. *ChemistrySelect*, 9(22), e202303518. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202303518>.
50. Ahmad, K., Kumar, P., & Mobin, S. M. (2020). A highly sensitive and selective hydroquinone sensor based on a newly designed N-rGO/SrZrO₃ composite. *Nanoscale Advances*, 2(1), 502–511. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NA00573K>.
51. Das, S., et al. (2016). Structural evaluations and temperature dependent photoluminescence characterizations of Eu³⁺-activated SrZrO₃ hollow spheres for luminescence thermometry applications. *Scientific Reports*, 6, 25787. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep25787>.
52. Wang, Z., et al. (2013). Violet-blue afterglow luminescence properties of non-doped SrZrO₃ material. *Journal of Luminescence*, 144, 30–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.033>.
53. Singh, N., et al. (2019). Structural and photoluminescence properties of orange emitting perovskites SrZrO₃: Sm³⁺ phosphors for solid-state lighting. *Solid State Sciences*, 87, 163–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.09.003>.
54. Gupta, S. K., et al. (2015). Visible light emitting Ln³⁺ ion (Ln= Sm, Eu and Dy) as a structural probe: A case study with SrZrO₃. *Journal of Luminescence*, 164, 1–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.055>.
55. Gupta, S. K., et al. (2013). Photoluminescence investigations of the near white light emitting perovskite ceramic SrZrO₃:Dy³⁺ prepared via gel-combustion route. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(4), 593–602. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02819.x>.

56. Murthy, K. V. R. (2014, January). *Thermoluminescence and its applications: a review*. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 347, pp. 35–73). Trans Tech Publications Ltd.
57. Smits, K., et al. (2011). *Intrinsic defect related luminescence in ZrO₂*. *Journal of Luminescence*, 131(10), 2058–2062. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.018>.
58. Salah, N., et al. (2011). *Thermoluminescence and photoluminescence of ZrO₂ nanoparticles*. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(9), 923–928. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.018>.
59. Prakashbabu, D., et al. (2014). *Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 216–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.043>.
60. Chen, Y., et al. (1975). *Luminescence in deformed MgO, CaO and SrO*. *Philosophical Magazine*, 32(1), 99–112. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786437508222808>.
61. Abdelrehman, M. H. M., et al. (2019). *Luminescence properties and cathodoluminescence degradation of Bi doped SrO powder*. *Journal of Vacuum*. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.5075492>.
62. Delgado-Niño, P., et al. (2012). *Optical and structural characterization of SrZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃*. *Journal of Luminescence*, 132(10), 2546–2552. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.04.041>.
63. Cavalcante, L. S., et al. (2007). *SrZrO₃ powders obtained by chemical method: synthesis, characterization and optical absorption behaviour*. *Solid State Sciences*, 9(11), 1020–1027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.019>.
64. Shi, C., & Morinaga, M. (2006). *Doping effects on proton incorporation and conduction in SrZrO₃*. *Journal of Computational Chemistry*, 27(6), 711–718. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20381>.
65. Zhang, L., et al. (2017). *Photoluminescence and dielectric properties of pure/Yb-doped SrZrO₃ crystals*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104, 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.002>.

Anexos

Reporte de similitud con filtros



Página 2 de 94 - Descripción general de integridad

Identificador de la entrega trn:oid::3117:538086331

9% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- ▶ Texto citado
- ▶ Texto mencionado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

9%	Fuentes de Internet
7%	Publicaciones
0%	Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Reporte de similitud



Página 2 de 98 - Descripción general de integridad

Identificador de la entrega trn:oid::3117:53808633

16% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

15%	Fuentes de Internet
11%	Publicaciones
0%	Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en metalurgia y ciencias de los materiales	
Título del trabajo	Síntesis y procesamiento de zirconato de estroncio dopado con tierras raras para su evaluación luminiscente	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Julian Mariano Mendoza Palacios	2330895x@umich.mx
Director	Juan Zarate Medina	jzarate@umich.mx
Codirector	Teodoro Rivera Montalvo	riveramt@hotmail.com
Coordinador del programa	Tzarara López Luke	tzarara@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	Si	Se usaron herramientas IA para que los textos no fueran redundantes en algunas partes como hipótesis y discusión

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial

Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	Se interpreto la información sacada de las referencias directamente del idioma original para plasmarla el documento, tampoco se tradujo nada del documento en si al español.
Traducción a otra lengua	No	No se hizo traducción a otra lengua.
Revisión y corrección de estilo	Si	Para la corrección del formato de algunas imágenes.
Análisis de datos	No	La discusión se basó en resultados obtenidos en la bibliografía citada
Búsqueda y organización de información	No	Se utilizó un motor de búsqueda académico y el repositorio institucional de tesis para la revisión de información.
Formateo de las referencias bibliográficas	No	Se saco la cita directamente de los motores de búsqueda.
Generación de contenido multimedia	Si	Algunas graficas se realizaron con IA a partir de los datos obtenidos de equipos de caracterización.
Otro	No	

Datos del solicitante

Nombre y firma	Julian Mariano Mendoza Palacios
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán. 5 de diciembre del 2025