

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

Tesis

**“Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada
de Aluminatos Micro y Nanoestructurados Expuestos a Radiación
Beta Sintetizados por Combustión”**

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta

Nancy Jovaana Zúñiga Rivera

Teniendo como asesores a:

Director: Rafael García Gutiérrez

Co-Director: Dr. Valery Chernov

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

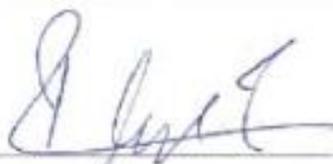
DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: **“Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada de Aluminatos Micro y Nanoestructurados Expuestos a Radiación Beta Sintetizados por Combustión”** presentada por:

NANCY JOVAANA ZUÑIGA RIVERA

la han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA:



Dr. Rafael García Gutiérrez



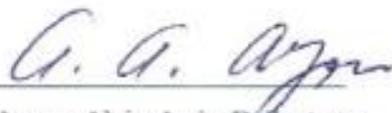
Dr. Valery Chernov



Dr. Marcelino Barboza Flores



Dr. Raúl Pérez Salas



Dr. Arturo Alejo Ayón Ballesteros

AGRADECIMIENTOS

A R. Ruiz-Torres, mi esposo, colega y amigo, agradezco tu apoyo incondicional en la búsqueda de la verdad, me motivas día a día a seguir adelante, Te amo.

A mi hijo R. M. Ruiz-Zúñiga, por ser el mejor niño, en tu inocencia comprendes muchas cosas y mi tarea es enseñarte todo lo que pueda. Te amo.

A mi mentor, Dr. Marcelino Barboza Flores, al cual agradezco sus palabras y conocimientos compartidos, cada que tocaba su ventana, se abrían 3 puertas, agradezco profundamente su tiempo y sabiduría compartida, sepa que lo admiro y respeto. ¡muchas gracias!

Agradezco a mi director de tesis Dr. Rafael García, la confianza depositada en mí, su visión formativa y su apoyo incondicional en todo este tiempo.

A mi co-director Dr. Valery Chernov por su gran apoyo y por haber permitido trabajar a su lado con gran disposición, se lo agradezco.

A Dr. Raúl Pérez Salas, que participó activamente en las revisiones de este trabajo con su amplia experiencia en el campo. Muchas gracias.

Al Dr. Arturo A. Ayón, que ha participado activamente en la revisión y evaluación de este trabajo Agradecida a usted.

Gracias al Dr. Ramón Ochoa Landín que siempre estuvo aconsejándome y revisando el avance de este trabajo.

Agradezco al Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca por su consejo y apoyo permanente en la elaboración del proyecto.

Agradezco al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, coordinador del Posgrado en Nanotecnología, en poner al alcance todas las herramientas formativas del posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el soporte económico a mi persona y su atención estos años de posgrado.

Dedicado a P. Ruiz-Torres y P. M. Ruiz-Luñiga.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xi
HIPÓTESIS	xii
OBJETIVOS	xiii
Objetivo General.....	xiii
Objetivos Específicos	xiii
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Historia de la Luminiscencia Persistente	1
1.2 Generalidades de la Luminiscencia	2
1.3 Luminiscencia Persistente.....	4
1.3.1- Historia de los Fósforos Persistentes basados en $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$	7
1.4 Mecanismos de Luminiscencia Persistente.....	11
1.5 Termoluminiscencia.....	17
1.5.1 Modelo de Adirovitch	19
1.6 Luminiscencia Ópticamente Estimulada	27
1.7 Síntesis por Combustión.....	28
CAPITULO II	30
2.1- Aluminatos de Estroncio SrAl_2O_4 co-dopados	30

2.2- Síntesis de Aluminatos de Estroncio SrAl_2O_4 co-dopados	31
2.3- Caracterización de Aluminatos de Estroncio SrAl_2O_4 co-dopados.....	32
2.3.1-Resultados y Discusión.....	33
2.3.2.1- Difracción de Rayos X	33
2.3.2.2- Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva	35
2.3.2.3- Microscopía Electrónica de Trasmisión	43
2.3.2.4- Fotoluminiscencia.....	44
2.3.2.5- Termoluminiscencia	46
2.3.2.6- Luminiscencia Persistente	49
2.3.2.7-Luminiscencia Ópticamente Estimulada.....	54
2.4-Conclusiones.....	57
CAPITULO III	58
3.1- Aluminato de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ co-dopados.....	58
3.2- Síntesis de Aluminatos de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ co-dopados.....	58
3.3- Caracterización de Aluminatos de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Nd^{+3} co-dopados.....	59
2.3.1-Resultados y Discusión.....	59
2.3.2.1- Difracción de Rayos X	59
2.3.2.2- Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva.....	61
2.3.2.3- Microscopía Electrónica de Trasmisión	68
2.3.2.4- Fotoluminiscencia.....	69
2.3.2.5- Termoluminiscencia	70
2.3.2.6- Luminiscencia Persistente	73
2.3.2.7-Luminiscencia Ópticamente Estimulada.....	78

3.4-Conclusiones.....	82
CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFIA.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de bandas de un proceso fosforescente. B.V. = Banda de Valencia, B.C.= Banda de Conducción, E= Energía de activación o Profundidad de Banda. A= proceso de excitación; B= proceso de relajación	5
Figura 2- Proceso de fluorescencia (a), proceso de luminiscencia persistente (b) y proceso de generación de luminiscencia persistente por movilidad de huecos (c). “i” representa la transición de un estado basal a un estado excitado e “ii” representa la transición de un estado excitado a un estado basal. Los óvalos azules representan huecos, e^- representa los electrones, n es concentración de electrones en un estado metaestable, m centro activo o huecos en centros, E es la energía equiparable a la profundidad de la trampa y $h\nu$ es la energía del fotón emitido. . .	7
Figura 3- Diagrama de niveles energéticos propuesto para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ por Matsuzawa y colaboradores. Este es el primer mecanismo modelado para los nuevos fósforos persistentes donde los portadores de carga son asociados a huecos. (Matsuzawa et al., 1996).	13
Figura 4- Diagrama de niveles energéticos propuesto por Aitasalo y cols. para $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$. El mecanismo propone electrones como portadores de carga y trampas discretas.	14
Figura 5- Diagrama de niveles energéticos propuesto para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ por Clabau y cols. La posibilidad de transporte de electrones entre defectos próximos entre sí favorecería la emisión fosforescente.	15
Figura 6- Diagrama de niveles energéticos propuesto para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ por Dorenbos y cols.	16
Figura 7- Relación entre la radiación de absorción y la emisión fluorescente, fosforescente y termoluminiscente. T_0 es la temperatura de irradiación, beta es la razón de calentamiento y t_r es el tiempo en el cual se suspende la irradiación y el decaimiento fosforescente comienza (McKeever, 1985).	18

Figura 8-Diagrama de energías concerniente al decaimiento fosforescente según Adirovitch, donde N es la concentración total de trampas y n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción.	20
Figura 9- Molde para la elaboración de pastillas, peso del polvo en balanza y prensa utilizada para la elaboración de las pastillas de Aluminatos de estroncio co-dopados.....	32
Figura 10- Patrones de difracción por rayos X de (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ y (c) patrón de referencia para SrAl_2O_4	34
Figura 11- Micrografías SEM de los fósforos persistentes. (a, b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y (c, d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ con magnificaciones de 5,000x (a, c) y 15,000x (b, d). Todas las muestras contienen hojuelas, grietas y poros de diferentes tamaños.....	36
Figura 12- Mapeo general EDS para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ con referencia de 10 μm . Los colores son resultado de la emisión de un conjunto de elementos químicos particulares en la matriz del material luminiscente.....	37
Figura 13- Mapeo químico de los elementos químicos dentro del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$. Imagen con pixeles amarillos representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, el color naranja representa la localización para el aluminio, el color rosa es respuesta a la localización del estroncio, el disprosio está representado por pixeles azules, europio representado por el color verde y boro por color violeta.	38
Figura 14- Mapeo general EDS para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con referencia de 10 μm . Los colores son resultado de la emisión de un conjunto de elementos químicos particulares en la matriz del fósforo persistente.	40
Figura 15- Mapeo químico de los elementos independientes dentro del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. Imagen con pixeles azules representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, El color rojo representa la localización para aluminio, el color verde es respuesta a la localización del estroncio, el neodimio está representado por pixeles color anaranjado, boro representado por el color rosa y europio por color verde claro.....	41
Figura 16- Imágenes de TEM para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con escalas de 0.2 μm y 100nm.....	43

Figura 17- Espectros de fotoemisión normalizados de los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (línea verde) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (línea purpura) excitados con 375 nm. Ambos espectros muestran la misma forma y el mismo Máximo de emisión en 515 nm.	45
Figura 18- Curvas de Termoluminiscencia en escala logarítmica de a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ tomadas después de irradiación beta con diferentes dosis.	46
Figura 19- Termoluminiscencia Integrada a escala logarítmica. a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. La respuesta de TL esta dependiente de la radiación beta como función de la dosis.	48
Figura 20- curvas de decaimiento de Luminiscencia Persistente (afterglow) de los fósforos previa excitación con radiación beta en 0.5 Gy. Note la escala semilogarítmica.	50
Figura 21- Curvas de brillo de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (arriba) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (abajo) con previa irradiación beta de 0.5Gy y una pausa programada que se fue extendiendo de 40 s a 2400s bajo oscuridad.	52
Figura 22- Intensidad de la Luminiscencia persistente para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ resguardados en la oscuridad. Las muestras fueron irradiadas con betas a 0.5Gy.	53
Figura 23- Luminiscencia Persistente (AG) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada en el IR (OSL IR) en los fósforos a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ registradas después de una irradiación beta de 0.5 Gy. Las curvas de AG son tomadas sin estimulación IR, posteriormente las señales son recolectadas de manera combinada (AG+OSL IR) de manera similar a las curvas de AG pero con estimulación del IR. La curva de OSL IR “pura” es la diferencia entre las curvas de AG+OSL IR y curvas de AG.	54
Figura 24- Curvas de TL para los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (arriba) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (abajo) tomadas despues de irradiación beta con 0.5 Gy, después de medición AG de 100s y después de medición combinada de AG+OSL IR (100s de estimulación OSL IR entre 10 y 90s).	56
Figura 25- Patrones de difracción de Rayos X de los fósforos a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ y los patrones de referencia de c) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	60
Figura 26- Micrografías SEM para (a, b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y (c, d) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ con magnificaciones de 5,000x (a, c) y 15,000x (b, d).	61

Figura 27- Mapeo elemental por Espectroscopia de Rayos X en Energía Dispersiva EDS de fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$	62
Figura 28- Mapeo EDS para la muestra $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$. Se aprecian zonas preferenciales para el oxígeno, estroncio, aluminio.	63
Figura 29- Mapeo elemental por Espectroscopia de Rayos X en Energía Dispersiva EDS de fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$	65
Figura 30- Mapeo químico de los elementos independientes dentro del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$. Imagen con pixeles azules representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, El color verde representa la localización para oxígeno, el color azul es respuesta a la localización de aluminio, el estroncio está representado por pixeles color rosa, neodimio está representado por el color amarillo y europio por color anaranjado.	66
Figura 31- Imágenes de TEM para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ con escalas de 1 μm 0.2 μm y 0.5 μm . Las muestras conservan en su mayoría microestructuras a diferentes enfoques.....	68
Figura 32- Espectros de fotoemisión de los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (línea azul) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (línea verde) excitados con 366 nm y 374 nm respectivamente.	69
Figura 33- curvas de brillo de (arriba) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y (abajo) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ a diferentes dosis de radiaciones Betas.....	70
Figura 34- Crecimiento de la respuesta TL integrada de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (arriba) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (abajo) fósforos entre las temperaturas indicadas en función de la dosis beta. Observe la escala logarítmica doble.....	72
Figura 35- Curvas de luminiscencia persistente (AG) para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ obtenidas después de irradiar con 0.5 Gy de betas. Note la escala logarítmica.....	74
Figura 36- Curvas de brillo TL para los fósforos (arriba) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y (abajo) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ recolectada después de radiación beta a 0.5 Gy y después de decaimiento AG a diferentes tiempos.	75

Figura 37- Luminiscencia Persistente (AG) en función del tiempo en oscuridad para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$. Las muestras fueron irradiadas con dosis de 0.5 Gy. 77

Figura 38- AG y OSL IR dependiente del tiempo para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (arriba) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (abajo) previamente irradiados con 0.5 Gy de betas y con distintos decaimientos de AG. Los detalles se explican en la página 95. 79

Figura 39- Curvas de TL de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (arriba) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (abajo) tomadas después de irradiación beta a 0.5 Gy, después de decaimiento AG durante 100 s y después de ambas lecturas de los fenómenos AG + OSL IR. 81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-Clasificación de diferentes fenómenos luminiscentes en función del método de excitación.....	3
Tabla 2-Lista de Fósforos persistentes, activadores, longitudes de onda de emisión y tiempos de decaimiento de la fosforescencia.	9
Tabla 3- Métodos de síntesis para la obtención de materiales con luminiscencia persistente y generalidades de cada método. La síntesis por combustión hace referencia a la obtención de tamaños micro y nano estructurados con temperatura de síntesis bajas. Los tiempos de luminiscencia persistente no logran ser óptimos a comparación con la síntesis por reacción sólida.....	28
Tabla 4- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis EDS del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{3+}$. La suma de 109.32 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.	39
Tabla 5- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{3+}$. La suma de 113.26 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.	42
Tabla 6- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{3+}$. La suma de 103.79 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.	64
Tabla 7- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{3+}$. La suma de 106.36 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.	67

RESUMEN

En este escrito presentamos la caracterización de cuatro aluminatos de estroncio, co- dopados con tierras raras obtenidos por combustión: $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. En el primero capítulo encontraremos una introducción a la historia y generalidades de los materiales fosforescentes y los fenómenos de interés reportados y asociados a este trabajo doctoral. Dentro del capítulo II exponemos los resultados de la caracterización de las muestras $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ por poseer la matriz cristalina común SrAl_2O_4 . Los fósforos descritos en este capítulo mostraron morfología mayoritaria en tamaños de nanómetros, la fotoluminiscencia presenta emisiones en 515nm, mostrando la presencia de transiciones asociadas típicamente al Eu^{+2} . Las respuestas de TL de los fósforos previamente irradiados con partículas betas mostraron picos a 60 y 140°C en $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y 80°C y 160°C para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ y el vaciado térmico de las mismas crean luminiscencia persistente. El vaciado térmico de las trampas responsables de los picos a bajas temperaturas de TL para ambos fósforos crea una luminiscencia altamente persistente, que gradualmente se desvanece permaneciendo hasta los 220h en la oscuridad. Este comportamiento es similar en ambos fósforos. La estimulación OSL IR muestra una fuerte influencia para los picos de TL a bajas temperaturas de ambos fósforos. En el capítulo tres mostramos los resultados de la caracterización de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con matriz común $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. La microscopía de estos fósforos mostró tamaños mayoritarios micrométricos en ambas muestras. Los fósforos persistentes ortorrómbicos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ mostraron una banda principal de emisión en 480 nm, asociado a las transiciones del Eu^{+2} . $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ después de ser expuestos a irradiación beta muestra señal intensa TL aproximadamente a 70 °C, mientras que el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ muestra dos picos separados con máximos a 60°C y 130°C. La fuerte influencia de la estimulación IR en los picos TL de baja temperatura indica que la señal IRSL está relacionada con la liberación de electrones de las trampas responsables del pico de 70 °C para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y para los picos en 60 y 130 °C en el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$.

ABSTRACT

In this work we present the characterization of four strontium aluminates, codoped with rare earths obtained by combustion: $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. In the first chapter we will find an introduction to the history and generalities of phosphorescent materials and the phenomena of interest reported and associated with this doctoral work. Within chapter II we present the results of the characterization of the samples $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ for having the common crystal matrix SrAl_2O_4 . The phosphors described in this chapter showed a majority morphology in nanometer sizes, the photoluminescence presents emissions at 515nm, showing the presence of transitions typically associated with Eu^{+2} . The TL responses of phosphors previously irradiated with beta particles showed peaks at 60 and 140°C for $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ and 80°C and 160°C for $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ and the thermal emptying of them creates persistent luminescence. The thermal depletion of the traps responsible for the peaks at low TL temperatures for both phosphors creates a highly persistent luminescence, which gradually fades and remains in the dark for up to 220h. This behavior is similar in both phosphors. OSL IR stimulation shows a strong influence for the TL peaks at low temperatures of both phosphors. In chapter three we show the results of the characterization of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ with common matrix $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. Microscopy of these phosphors showed micrometric majority sizes in both samples. Orthorhombic persistent phosphors $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ showed a main emission band at 480 nm, associated with Eu^{+2} transitions. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ after being exposed to beta irradiation shows strong TL signal at approximately 70 °C, while phosphorus $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ shows two separate peaks with maxima at 60 °C and 130°C. The strong influence of IR stimulation on the low-temperature TL peaks indicates that the IRSL signal is related to the release of electrons from the traps responsible for the 70 °C peak for $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ and for the peaks at 60 and 130 °C in the phosphorus $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$.

HIPÓTESIS

“Es posible sintetizar aluminatos de estroncio co- dopados con tierras raras SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} ; SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Nd^{+3} ; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Dy^{+3} y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Nd^{+3} micro y nanoestructurados por la vía combustión y asociar sus propiedades luminiscentes a tipo de matriz cristalina, dopantes y tamaños obtenidos”.

OBJETIVOS

Objetivo General

Caracterizar los materiales luminiscentes $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ sintetizados por la vía combustión y asociar la composición cristalina y sus dopantes con los efectos de PL, TL, LUMP, OSL-IR en materiales micro y nanoestructurados.

Objetivos Específicos

- 1.- Realizar caracterización morfológica y estructural de los materiales luminiscentes $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ mediante XRD, SEM, EDS y TEM.
- 2.- Caracterizar las propiedades ópticas de los compuestos $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ mediante fotoluminiscencia.
- 3.-Caracterizar las propiedades Termoluminiscentes y la respuesta de Luminiscencia Ópticamente Estimulada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ y asociar trampas a los efectos luminiscentes y obtener la respuesta dosimétrica de los materiales micro y nanoestructurados.
- 4.-Obtener luminiscencia persistente AG de los materiales $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ previa exposición a radiación β y luz IR.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Historia de la Luminiscencia Persistente

“Los ciervos pastan descuidadamente en los campos, donde yo apacentaba mis ovejas y vacas, y alrededor del desolado jardín brillan las lámparas de las luciérnagas”, lo anterior es un extracto de un poema que refiere por primera vez un fenómeno de luminiscencia persistente observado 1000 años a.C., recopilado mayormente por Confucio hasta el 600 a.C. en el *Shijing* o *libro de odas* (Allen, 1884; Corsi, 2001). Años más tarde, Aristóteles haría referencia de la luminiscencia persistente; “...algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aun así parecen producir luz”, él observó un brillo en la oscuridad observado en luciérnagas y gusanos (Gottschalk, 1964). No fue hasta el año de 1640 donde el Filósofo italiano Fortunio Liceti le dio sentido a las observaciones de Vincenzo Cascariolo realizadas en 1603 de la roca Bologna descrita como “*dadora de luz*”. Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra de Bologna litosforo o piedra de fósforo la cual emitía luz sin estar ardiendo, en ese entonces Liceti la asoció a la composición química del material donde los elementos químicos dentro de la roca generaban radiación no térmica con el efecto de fosforescencia o luminiscencia persistente, aclaró entonces que el fósforo no era el elemento responsable del efecto, si no que era bario en forma de sulfuro el causante del efecto de luz sin calor (Harvey, 1957). El descubrimiento de la composición química de las rocas permitió clarificar dos efectos luminiscentes dentro de los materiales; la fluorescencia y la fosforescencia (Virk, 2015). Ambos fenómenos luminiscentes fueron asociados a una fuente externa energética que excita a los materiales, donde el tiempo de vida media de la luz emitida era considerado después de quitar la fuente de excitación, la luminiscencia persistente era asignada al material que poseía emisión de luz después de quitar la fuente de excitación. A finales de los años 20 se sintetizaron materiales en base a sulfuro de bario, el nuevo compuesto fue el sulfuro de zinc dopado con cobre o cobalto que mantuvo las características similares, esto lo convirtió en el compuesto de elección para aplicaciones de la industria hasta nuestra era (Hoogenstraaten & Klasens, 1953). No obstante,

la síntesis de materiales con estas características requería mayor luminiscencia persistente, es decir, que lograra emitir la luz en un tiempo más prolongado y con mayor intensidad, sin necesitar de isotopos radiactivos para perpetuar dichos efectos, se requería un material limpio y de fácil síntesis. En 1996 Matsuzawa y sus colaboradores dieron a conocer al mundo un compuesto que revolucionó a este tipo de materiales, el aluminato de estroncio co-dopado con europio y disprosio $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}/\text{Dy}^{+3}$, dicho material al excitarlo y quitar la fuente de radiación, mantenía un efecto de luminiscencia persistente en la región verde del espectro visible por horas en comparación con el ZnS dopado (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayama, 1996). A partir de esta publicación la comunidad científica se volcó al estudio del mecanismo de la luminiscencia persistente, dando apertura a la variedad de síntesis para los nuevos materiales, colocando la vía por reacción sólida, sol-gel y más recientemente, la síntesis por combustión (Li, Gecevicius, & Qiu, 2016).

1.2 Generalidades de la Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno derivado de la exposición de algunos materiales a una fuente de excitación permanente o intermitente. Esta emisión resultante no incluye la radiación de cuerpo negro e involucra la absorción previa de energía de alguna fuente de excitación, como puede ser luz ultravioleta, rayos X o radiación nuclear (Furetta & Weng, 1998). En estos fenómenos de luminiscencia las longitudes de onda de emisión son de mayor longitud de onda que la absorbida, a este fenómeno se le conoce como corrimiento de Stocks y es característica del material, y no de la radiación incidente (McKeever, 1985).

Los diferentes procesos luminiscentes pueden clasificarse de acuerdo con el método de excitación, como se muestra en la tabla 1.1. La emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico “ τ ” después de la excitación de la radiación, y este parámetro permite clasificar la luminiscencia en fluorescencia si $\tau < 10^{-8}$ s, y la fosforescencia, luminiscencia persistente o afterglow (AG), si $\tau > 10^{-8}$ s. A su vez la luminiscencia persistente puede ser de periodo corto ($\tau < 10^{-4}$ s) o de periodo largo ($\tau > 10^{-4}$ s), esta última con valores desde minutos hasta 4.6×10^9 años (McKeever, 1985).

Es complicado diferenciar estos dos fenómenos considerando únicamente el tiempo característico “ τ ”, por lo que es mejor considerar la dependencia con la temperatura (McKeever, 1985). La fluorescencia es independiente de la temperatura y la luminiscencia persistente depende fuertemente de ella.

Existen diversos fenómenos luminiscentes que se diferencian solo por el tipo de excitación que requieren los materiales para emitir luz. Algunos ejemplos de ellos son la catodoluminiscencia derivada de la excitación con electrones energéticos, electroluminiscencia derivada de la excitación con corriente eléctrica, la triboluminiscencia derivada de un fenómeno mecánico, la bioluminiscencia derivado de reacciones químicas metabólicas de seres vivos y la fotoluminiscencia, derivada de la excitación electromagnética de un material que posee. Estos fenómenos pueden suceder en compuestos orgánicos y materiales inorgánicos y los mecanismos propuestos para cada caso ha respondido incógnitas, sin embargo, aún no existe un mecanismo definitivo (Furetta & Weng, 1998).

Tabla 1-Clasificación de diferentes fenómenos luminiscentes en función del método de excitación.

Fenómeno Luminiscente	Métodos de Excitación
Bioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Catodoluminiscencia	Rayos Catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campos eléctricos
Fotoluminiscencia	Fotones (U.V., luz visible e Infrarrojo)
Piezoluminiscencia	Presión
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras

En ciertos materiales inorgánicos la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis de radiación incidente, permitiendo su aplicación para dosimetría de radiaciones (McKeever, 1985). Tanto en la fluorescencia como en la luminiscencia persistente la longitud de onda emitida se influye por impurezas, por ejemplo el $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}; \text{Dy}^{+3}$ cuya luminiscencia persistente es verde y viene dada por la presencia de europio en su estructura (Aitasalo et al., 2003; Matsuzawa et al., 1996).

1.3 Luminiscencia Persistente

Los fósforos con luminiscencia persistente son aquellos materiales semiconductores que logran mantener su emisión de luz por horas e incluso días después de haber sido excitados con una fuente de radiación ionizante o no ionizante (Li et al., 2016). Sin duda, el nuevo material de Matsuzawa y cols. era un fósforo novedoso ya que logró ser 10 veces más luminiscente que el $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Co}$ el fosforo de elección en los años 90's. En general, los mecanismos que proponen explicar el fenómeno de luminiscencia persistente se esquematizan en teoría de bandas donde se involucran niveles energéticos dentro de la brecha prohibida, es decir, estados metaestables que retrasan la relajación del portador de carga a su estado fundamental. Para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ se encontró un estado energético de 6.5 eV. (Matsuzawa et al., 1996).

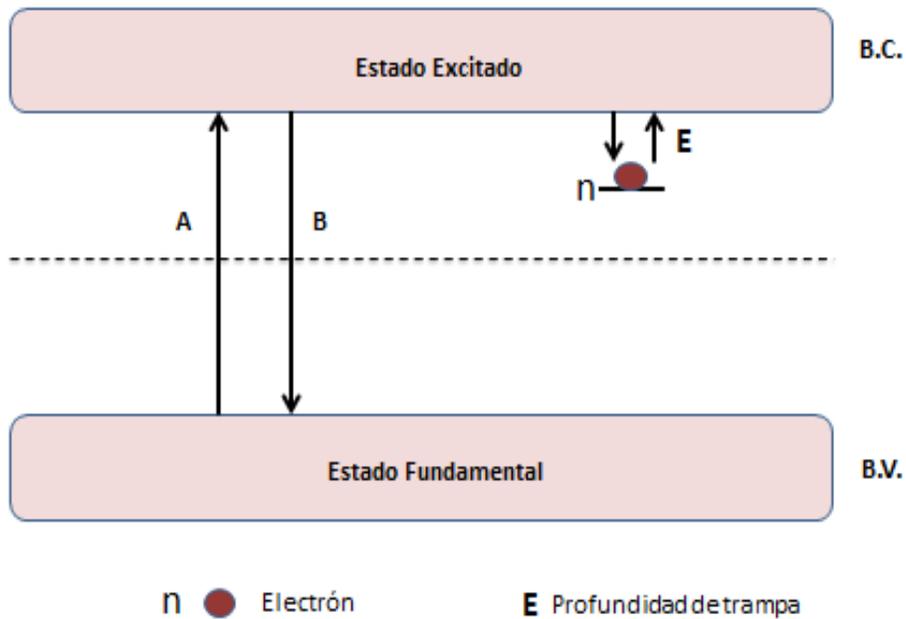


Figura 1- Diagrama de bandas de un proceso fosforescente. B.V. = Banda de Valencia, B.C.= Banda de Conducción, E= Energía de activación o Profundidad de Banda. A= proceso de excitación; B= proceso de relajación .

Dentro del modelo de tres niveles energéticos, se muestra una región denominada trampa , que permite que el electrón se capture por un determinado tiempo para posteriormente ser liberado hacia la banda de valencia vía banda de conducción (Furetta & Weng, 1998). Esta posibilidad es una de más procesos que se pueden observar en el fenómeno fosforescente, y depende de la profundidad de la trampa y/o las posibles transiciones en la cual se involucre el portador de carga. Posteriormente se mostrarán a detalle de los mecanismos propuestos para estos materiales.

Algunas clasificaciones de fenómenos luminiscentes se basan en el tiempo de duración de decaimiento, y algunos trabajos han tomado esta clasificación para titular sus investigaciones: Los *Fósforos Persistentes de Muy Corta Duración* (FPMCD), que decaen rápidamente después de ser excitados y rebasan la barrera de 10^{-8} s de decaimiento de la emisión. Los

fósforos Persistentes de Corta Duración (FPCD) que puede durar unos segundos y que si puede ser perceptible a nuestros ojos. Los *Fósforos Persistentes* (FP) que duran algunos minutos ya que poseen trampas profundas, y por último los *Fósforos Persistentes de Larga Duración* (FPLD) que duran más de diez minutos y pueden emitir por horas e inclusive días después de haber sido excitados, dado que estos materiales involucran trampas energéticas profundas.

Debido a que los tiempos de decaimiento de la luminiscencia persistente están también asociados a la lectura de la intensidad de los materiales, esto podría ser un inconveniente por la manipulación no automatizadas o estandarizadas de las muestras en equipos de detección, cantidad de muestra, disposición de muestra, error humano entre otros parámetros a considerar (Brito et al., 2012). Otro inconveniente es el uso desmedido de términos y abreviaciones para referirse al fenómeno de luminiscencia persistente, algunos términos son “Luminiscencia Persistente” (LP, PLUM), “Afterglow” (AG), “fosforescencia persistente de larga duración” (LPP), entre otros, esto causa confusión debido a la poca información de los términos asociados a mecanismos reales. Debido a ello, se discutió la tendencia de uso de la frase “Luminiscencia Persistente” frente al resto de los términos, conciliando su uso generalizado al fenómeno asociado a la fosforescencia. (Brito et al., 2012; Smet, Van den Eeckhout, De Clercq, & Poelman, 2015).

Pronto se tendrían mecanismos que mostraban generalidades de los procesos luminiscentes asociados a sólidos cristalinos. En general, dentro de un sólido cristalino, las energías de transición se pueden representar en un estado basal (ground state “g”), un estado excitado (excited state “e”), y la transición como “i” en consecuencia del movimiento del portador de carga del estado basal al excitado. La emisión del fotón se obtiene cuando el electrón excitado regresa al estado basal, si este decaimiento fuera de 10^{-8} s, el proceso sería fluorescente, independiente de la temperatura (figura 2a). Si el tiempo es mayor, será un proceso de luminiscencia persistente donde el electrón será retrasado en niveles metaestables “m” por procesos de atrapamiento-desatrapamiento en la banda prohibida entre la banda de valencia y banda de conducción (figura 2b). La movilidad no se encuentra restringida a los portadores de carga, también sus ausencias se desplazan en el sólido (figura 2c).

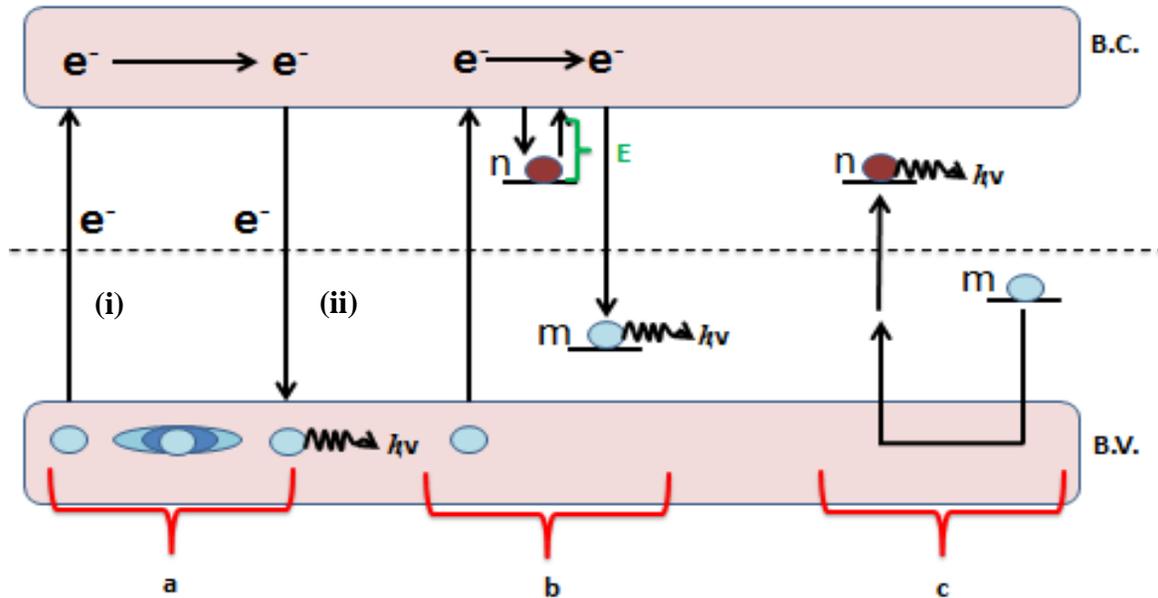


Figura 2- Proceso de fluorescencia (a), proceso de luminiscencia persistente (b) y proceso de generación de luminiscencia persistente por movilidad de huecos (c). “i” representa la transición de un estado basal a un estado excitado e “ii” representa la transición de un estado excitado a un estado basal. Los óvalos azules representan huecos, e^- representa los electrones, n es concentración de electrones en un estado metaestable, m centro activo o huecos en centros, E es la energía equiparable a la profundidad de la trampa y $h\nu$ es la energía del fotón emitido.

1.3.1- Historia de los Fósforos Persistentes basados en $SrAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$

Al inicio de este capítulo hablamos de la historia de la luminiscencia persistente, donde el sulfuro de zinc era el responsable de la fosforescencia en materiales naturales. El descubrimiento del $SrAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$ de Matsuzawa, promovió una nueva era en lo que respecta a materiales fosforescentes. Los aluminatos de estroncio co-dopados fueron altamente estudiados, ya que el interés de obtener características similares al aluminato de estroncio llevo a la comunidad científica a la elaboración de fósforos con similares propiedades luminiscentes. Nuevamente el grupo de Matsuzawa publicaba el material $CaAl_2O_4: Ce^{+3}; Nd^{+3}$ que proveía una luminiscencia persistente a 495nm con larga persistencia (Yamamoto & Matsuzawa, 1997). Posteriormente,

el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ fue publicado con larga luminiscencia persistente en máximos de 495nm. Estos descubrimientos permitieron que las aplicaciones de los nuevos materiales fueran diversas, estas incluían señalizaciones, relojería, lámparas fosforescentes, detectores, pinturas luminiscentes, juguetería y demás usos. Debemos aclarar que no es estricto el uso de europio para lograr materiales fosforescentes, pronto se desarrollarían nuevos materiales luminiscentes sin europio. Actualmente existen cerca de 200 materiales con esta característica (Eeckhout, Poelman, & Smet, 2013).

En la búsqueda de nuevos materiales fosforescentes, la elaboración de nuevas matrices químicas se hizo presente, ya que no solo los aluminatos fueron la base química que permitían obtener buenos resultados luminiscentes, sino también los silicatos y estannatos reportados en la literatura con dopantes como el Tb^{+3} y el Mn^{+2} que permitieron enriquecer a la familia de fósforos persistentes en el verde. Recientemente se han publicado materiales fosforescentes en el rojo-IR que han sido propuestos para aplicaciones más especializadas, como lo es la imagenología en seres vivos. Tal es el caso de los galatos de magnesio o galatos de zinc, ambos dopados con Cr^{+3} , estos compuestos son reportados como fósforos persistentes en el rojo-infrarrojo que permiten su detección a través de la ventana biológica corporal de animales pequeños, permitiendo la detección de los fósforos sin una fuente de excitación en el proceso de detección de la emisión (Sharma et al., 2014). También se han reportado fósforos utilizados para fabricar fibras en telecomunicaciones como lo es el $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Er}^{+3}$ (Singh, Rai, Venkatramu, Chakradhar, & Kim, 2013).

El desarrollo de estos materiales ha requerido el enfoque de dos puntos a seguir en la elaboración de los fósforos, uno es el estudio de los mecanismos de los fósforos conocidos, buscando identificar las trampas involucradas en el proceso de atrapamiento-desatrapamiento de los portadores de carga. El segundo punto a lograr es la obtención de fósforos persistentes de larga duración que involucren la absorción de la luz UV provista por los rayos solares y que este sea persistente por varias horas. De los más destacados son los aluminatos con tierras alcalinotérreas dopados con Dy^{+3} , Mn^{+2} , Eu^{+2} , Ce^{+3} y Tb^{+3} . Otro aspecto importante en la elaboración de los fósforos el color deseado, según sea la aplicación final, el diseño de color dependerá de la química del fósforo, sin embargo también es posible obtener el color deseado

mezclando dos o más fósforos persistentes con diferentes longitudes de onda, como es el caso del CaS: Eu⁺² (rojo) y CaS: Bi⁺³ (azul) para obtener el color violeta o púrpura. La luminiscencia es estable debido a que ambos poseen el mismo tiempo de decaimiento (Jia, Wu, & Zhu, 2000). A continuación, en la tabla 2, se enlistan algunos fósforos persistentes reportados (Eeckhout et al., 2013; Luitel, 2010; Smet et al., 2015).

Tabla 2-Lista de Fósforos persistentes, activadores, longitudes de onda de emisión y tiempos de decaimiento de la fosforescencia.

Emisor	Dopante	Material huésped	Longitud de onda de emisión (nm)	Tiempo de luminiscencia Persistente (h)
Eu ⁺²	Dy ⁺³	SrAl ₂ O ₄	530	>10 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	BaAl ₂ O ₄	520	>10 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	CaAl ₂ O ₄	500	>10 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Mg Al ₂ O ₄	480	<1 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³	SrAl ₄ O ₇	480	<1 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³	SrAl ₁₂ O ₁₉	475	-
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	424,486	>20 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₃ Al ₂ O ₆	618	>1 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	484	>1 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³ /Cr ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	490, 695	> 5 min
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ BO ₂₅	490	> 1 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₃ Al ₂ O ₆	618	> 1 h
Eu ⁺²	Dy ⁺³	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	466	5 h
Eu ⁺²	Nd ⁺³ /Cr ⁺³	CaAl ₂ O ₄	440	10 h
Eu ⁺²	Nd ⁺³	(Sr,Ca)Al ₂ O ₄	440-517	> 10 h
Eu ⁺²	Nd ⁺³	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	440	1 h
Ce ⁺³	Nd ⁺³	BaAl ₂ O ₄	413	> 12 h
Ce ⁺³	Nd ⁺³	CaAl ₂ O ₄	385,427	> 12 h
Ce ⁺³	Nd ⁺³	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	450, 412	> 12 h

Tb ⁺³	Ce ⁺³	CaAl ₄ O ₄	543	10 h
Tb ⁺³	Ce ⁺³	CaAl ₄ O ₇	543	10 h
Pr ⁺³	-/Zn ⁺²	CaTiO ₃	612	0.1 h
Mn ⁺²	Sn ⁺²	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	400,660	> 1 h
Ce ⁺³	Mn ⁺²	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	408, 680	> 2 h
Eu ⁺²	Mn ⁺²	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	400, 630-680	> 2 min
Mn ⁺²	-	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	630-680	> 30 min
Ti ⁴⁺	-	BaZnSi ₃ O ₉	460-470	> 20 s
Cu ⁺²	Sn ⁺²	Na ₄ CaSi ₇ O ₁₇	510	1.5 h
Cr ⁺³	-	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	697 + 716	?
Mn ⁺²	-	MgGa ₂ O ₄	506	?
Cr ⁺³	-	LiGa ₅ O ₈	716	> 1000 h
Cr ⁺³	-	ZnGa ₂ O ₄	650-750	> 1 h
Eu ⁺³	Ti ⁴⁺ /Mg ⁺²	Y ₂ O ₃	612	1.5 h
Eu ⁺³	Ti ⁴⁺ /Mg ⁺²	Y ₂ O ₂ S	612	1 h
Eu ⁺³	-	Y ₂ O ₃	612	90 min
Pr ⁺³	-/Zn ⁺²	CaTiO ₃	612	0.1 h
Pr ⁺³	-	CdSiO ₃	402, 602	1 h
Pr ⁺³	Li ⁺	CaZrO ₃	494	3 h
Dy ⁺³	-	CdSiO ₃	Blanco	5 h
Eu ⁺³	Mn ⁺²	CdSiO ₃	587,610	> 1 h
Mn ⁺²	-	CdSiO ₃	575-587	1-5 h
Pb ⁺²	-	CdSiO ₃	498	> 2 h
Ce ⁺³	-	Lu ₂ SiO ₅	400+430	> 3 h
Dy ⁺³	-	SrSiO ₃	Blanco	1 h
Dy ⁺³	-	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	480+575+667 (blanco)	> 3 h
Dy ⁺³	-	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	480+575+667 (blanco)	> 5 min
Eu ⁺²	-	CaO	626	1
Eu ⁺²	-	SrO	626	1
Eu ⁺²	-	BaO	626	1

Sm ⁺³	-	ZrO ₂	570 + 614	15 min
Cu ⁺	-	ZnS	530	0.6
Cu ⁺	Co ⁺²	ZnS	530	1.5

Dentro de la variedad de fósforos se ha buscado la formación de trampas intrínsecas, o trampas inducidas con tratamientos a agentes físicos o químicos, o ambas. Las trampas se pueden dividir en dos tipos según el portador de carga que contenga, las trampas que poseen electrones, se encuentran sobre el nivel de fermi próximas a la banda de conducción y las trampas de huecos, próximas a la banda de valencia pero por debajo del nivel de fermi. (Levine, 2004).

También se pueden encontrar trampas llamadas F y V en los cristales huéspedes, que tendrían un lugar importante en los fenómenos luminiscentes del material. Estos defectos son generados por diferencia y equilibrio de cargas compensatorias de los elementos dentro de la matriz cristalina. Para visualizar estos defectos, es posible tomar como base un fosforo dopado con un solo elemento. Un ejemplo de ello es el fósforo CaAl₂O₄:Nd⁺³ donde la carga del Neodimio +++ ocupa una compensación de tres iones del calcio ++, donde el calcio es propio de la matriz cristalina, y por lo tanto será denominado como centro V⁺². Ahora bien si se añade un nuevo dopante como Ag⁺ provocará una reducción del número de centros V que a su vez, disminuirá el tiempo de la luminiscencia persistente.

1.4 Mecanismos de Luminiscencia Persistente

Los materiales con luminiscencia persistente poseen varios mecanismos que podrían explicar el fenómeno que proveen estos materiales inorgánicos activados por tierras raras, donde los iones involucrados en el proceso de atrapamiento-desatrapamiento se han localizado en varios experimentos reportados. El primero de estos mecanismos fue propuesto por Matsuzawa y cols.

donde el material $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ es excitado* con luz ultravioleta. La explicación propuesta incluye una primera excitación del Eu^{+2} por la luz UV, promoviendo al europio a un estado excitado $4f^65d^1$ de la siguiente forma:



Este desplazamiento genera en el orbital f un hueco próximo a la banda de valencia. Posteriormente el electrón es desplazado y capturado en las proximidades de la banda de conducción promoviendo una reducción del Eu^{+2*} de la siguiente forma:



Ocurriendo esto, el hueco generado próximo a la banda de valencia migra a través de la banda de valencia para ser capturado por el Dy^{+3} localizado en la red como una trampa. Una vez en la trampa el Dy^{+3} es transformado a Dy^{4+} de la siguiente forma:



Sucedido esto, el europio nuevamente aparece en la banda de valencia, proveniente de la trampa de electrones, emitiendo la luz.

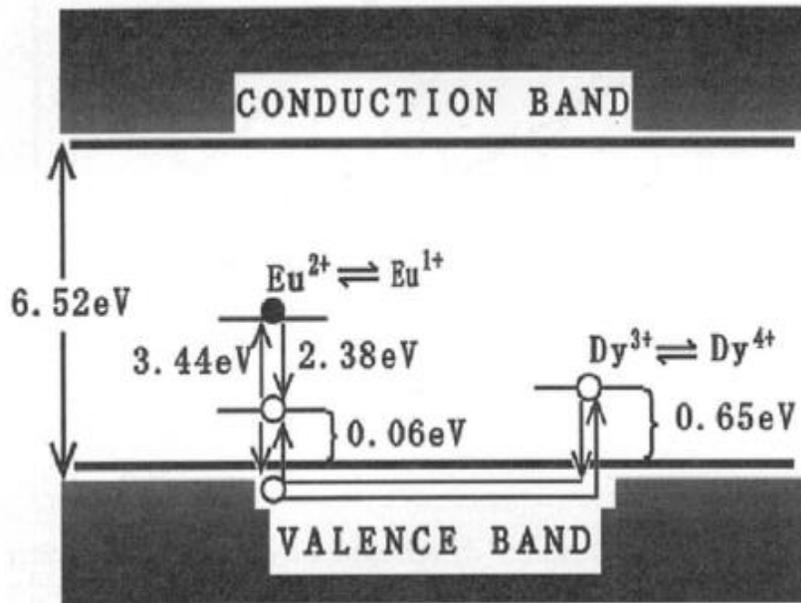


Figura 3- Diagrama de niveles energéticos propuesto para SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ por Matsuzawa y colaboradores. Este es el primer mecanismo modelado para los nuevos fósforos persistentes donde los portadores de carga son asociados a huecos. (Matsuzawa et al., 1996).

Otro mecanismo para aluminatos fue propuesto por Aitasalo y colaboradores (Aitasalo et al., 2003). Ellos propusieron que el electrón es excitado por la luz UV a un nivel discreto de origen desconocido, donde el hueco generado en el orbital *f* es tomado por un centro V promovido por el catión en el CaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ (Vca). La aplicación de calor permite la transferencia del electrón de los niveles discretos a trampas de Oxígeno V_O que se ubican en la vecindad de las trampas discretas. La energía liberada es transferida al Eu²⁺ que es excitado a su nivel 4f⁶5d¹, permitiendo la emisión de la luz y generando el ciclo de fosforescencia. El Dy³⁺ aumenta la cantidad de vacancias de cationes e incrementa la profundidad de las vacancias ya existentes, promoviendo así un modelo donde los portadores de carga serán los electrones (Aitasalo et al., 2003; Li et al., 2016). En este modelo no se encuentra la existencia de Eu⁺ Dy⁴⁺ como lo propone Matsuzawa, ya que ellos opinan que esta condición química es realmente inviable para los iones involucrados en aluminatos y silicatos. A su vez proponen que los co-dopantes trivalentes de tierras raras incrementan el número de defectos en la red, debido a que ocupan los sitios de las tierras alcalina-terreas para una generación espontánea de defectos que compensan la carga del sistema.

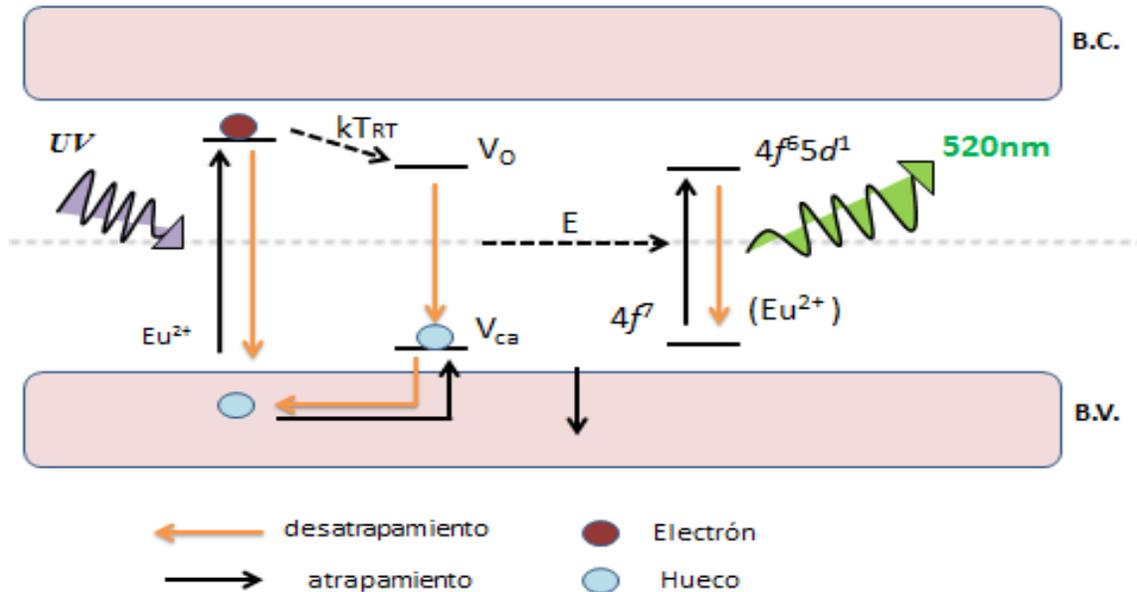


Figura 4- Diagrama de niveles energéticos propuesto por Aitasalo y cols. para $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. El mecanismo propone electrones como portadores de carga y trampas discretas.

La búsqueda de nuevos modelos permitió que hubiera un poco más de certidumbre en los mecanismos. Clabau y colaboradores rechazaron el modelo de Matsuzawa, ellos realizaron un estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) donde se demuestra una baja de concentración de Eu^{2+} , concluyeron que el ion europeo podría participar en el proceso de captura, lo que contradice el modelo de Aitasalo (Li et al., 2016).

El modelo de Clabau y colaboradores aniquilaba la migración de electrones en la banda de conducción, y habilitaba la posibilidad de trasferencias por una cercanía entre los defectos y las trampas de la red. Esto fue posible concluir debido a mediciones de fotoconductividad en el $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ a un rango de temperaturas entre los 250K y los 300 K, indicando la no liberación de cargas, por lo tanto no se podría obtener un viaje de electrones por la banda de conducción (Clabau et al., 2005).

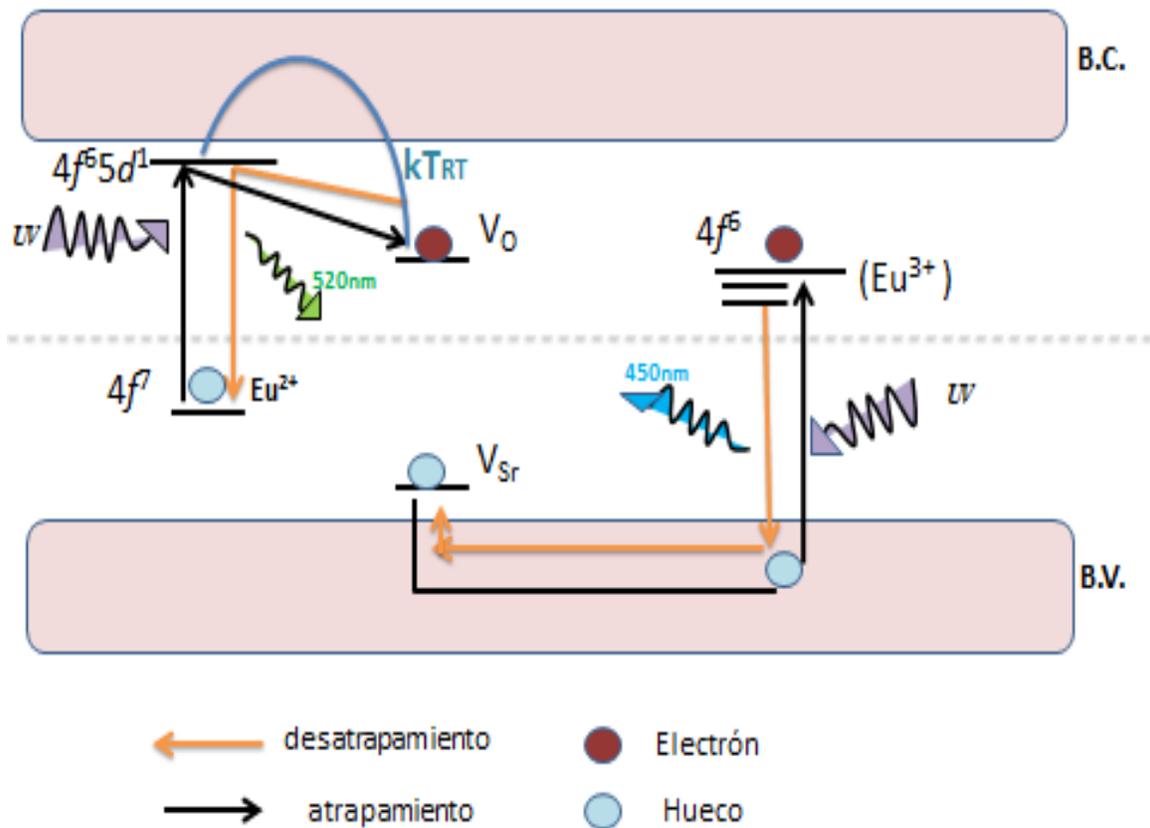


Figura 5- Diagrama de niveles energéticos propuesto para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ por Clabau y cols. La posibilidad de transporte de electrones entre defectos próximos entre sí favorecería la emisión fosforescente.

A la par del modelo de Clabau, Dorenbos y colaboradores proponían otro modelo, donde consideraban la participación de los lantánidos y concordaron con el modelo de Aitasalo donde se planteaba la nula posibilidad de que participaran iones de Europio en forma de Eu^+ y Dy^{4+} . Dorenbos plantea la duda entre la existencia de un hueco después de la excitación del Eu^{2+} ya que los estados Bloch de la banda de valencia y conducción no se encuentran localizados. Por lo tanto, el estado $4f$ del europio después de la excitación no debe interpretarse como un "hueco real" que puede aceptar un electrón.

En base al modelo de Matsuzawa, Dorenbos y colaboradores plantean que el nivel $5d$ del europio divalente está muy próximo a la banda de conducción, dado que los electrones se excitan en iones divalentes, estos podrían movilizarse por la banda de conducción para después ser capturados por co-dopante que sea trivalente, permitiendo así la formación de un ion divalente. Después, la energía térmica liberará el electrón atrapado que se podría recombinar en un centro luminiscente (Dorenbos, 2007).

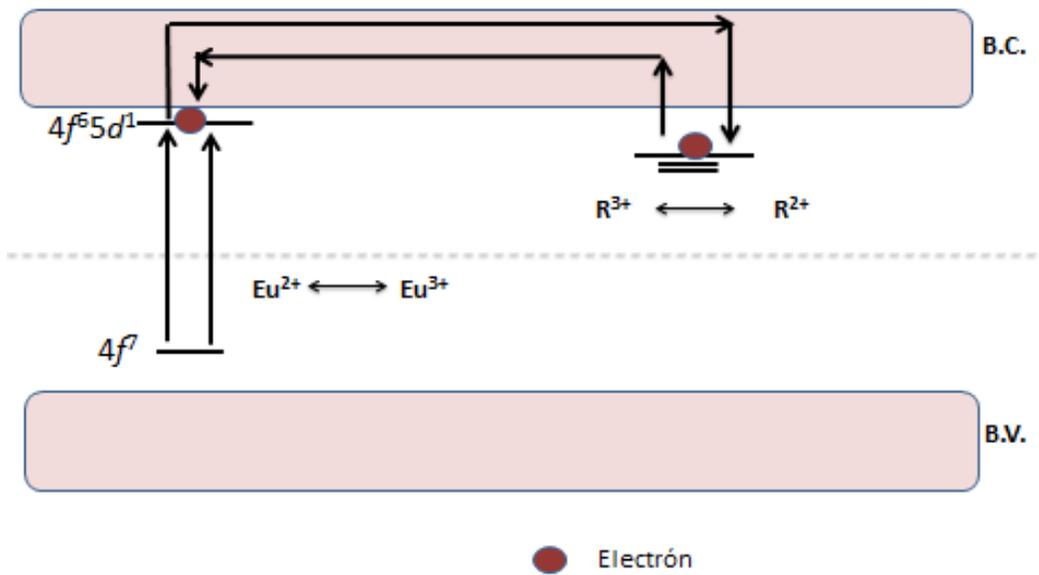


Figura 6- Diagrama de niveles energéticos propuesto para $SrAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$ por Dorenbos y cols.

1.5 Termoluminiscencia

La termoluminiscencia es la emisión de luz de un aislante o semiconductor al ser estimulado térmicamente previa radiación incidente, es decir, la termoluminiscencia es la emisión estimulada de la luz seguida de una previa absorción de energía de radiación. Una característica importante de la TL es que una vez obtenida no se podrá conseguir otra vez por simple repetición del calentamiento del material, este debe ser irradiado de nuevo (McKeever, 1985). Las características termoluminiscentes de un material están relacionadas directamente con sus propiedades de estado sólido. Las tres condiciones para que se lleve a cabo la termoluminiscencia son las siguientes:

- 1.- El material debe ser un aislante o semiconductor, ya que los metales no exhiben propiedades luminiscentes.
- 2.- El material debe tener un tipo de absorción de energía durante la radiación del mismo.
- 3.- La emisión luminiscente es motivada por el calentamiento del material.

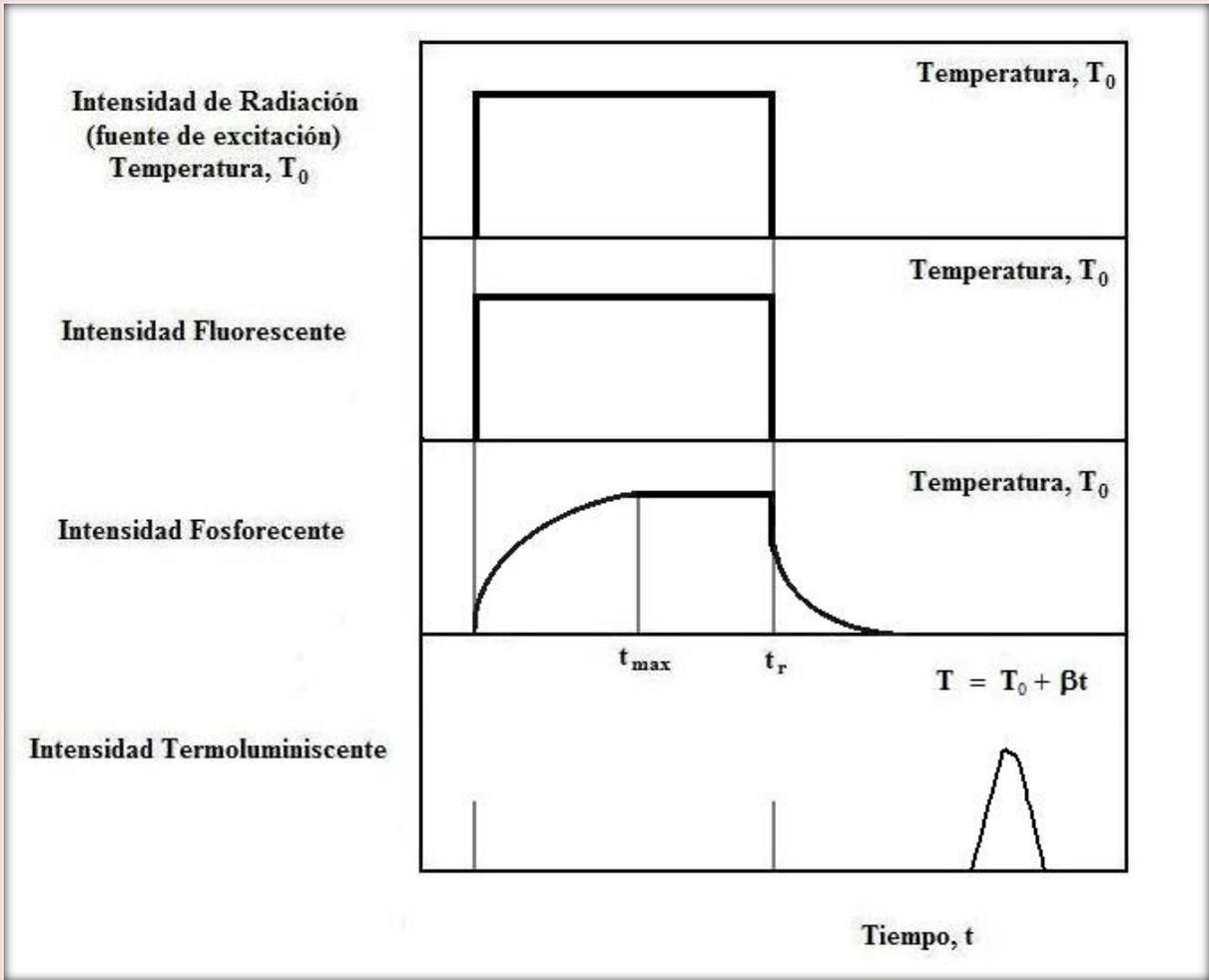


Figura 7- Relación entre la radiación de absorción y la emisión fluorescente, fosforescente y termoluminiscente. T_0 es la temperatura de irradiación, beta es la razón de calentamiento y t_r es el tiempo en el cual se suspende la irradiación y el decaimiento fosforescente comienza (McKeever, 1985).

1.5.1 Modelo de Adirovitch

Adirovitch usó tres ecuaciones diferenciales, ecuaciones 1,2 y 3 para explicar la luminiscencia persistente y Halperin y Braner las aplicaron para la TL considerando que la emisión de la luz sucede durante el calentamiento de la muestra. Adirovitch supuso la existencia de un solo tipo de trampa y una clase de centro de recombinación, y al igual que en los modelos de Randall-Wilkins y de Garlick-Gibson (Furetta & Weng, 1998) se asume que la irradiación se lleva a cabo a temperatura constante, y que ya se ha detenido.

A continuación se incluyen las ecuaciones involucradas en estos procesos y modelos que ilustran el proceso de termoluminiscencia en los materiales.

La intensidad de la emisión está dada por:

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (1)$$

Donde "I" es la intensidad de la luminiscencia, "m" es la concentración de centros recombinación (cm^{-3}), " n_c " es la concentración de electrones en la banda de conducción (cm^{-3}), " A_m " es la probabilidad de recombinación (cm^3s^{-1}) y "t" el tiempo.

La variación de la población de electrones en las trampas $\frac{dn}{dt}$, está dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -s n e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)} + n_c (N - n) A_n \quad (2)$$

donde " A_n " es la probabilidad de reatrapamiento (cm^3s^{-1}) y " N " es la concentración total de trampas existentes (cm^{-3}), " s " es el factor de frecuencia, " k_b " es la constante de Boltzmann, " E "

representa la profundidad de la trampa, T es la temperatura absoluta y “ n ” el número de electrones atrapados.

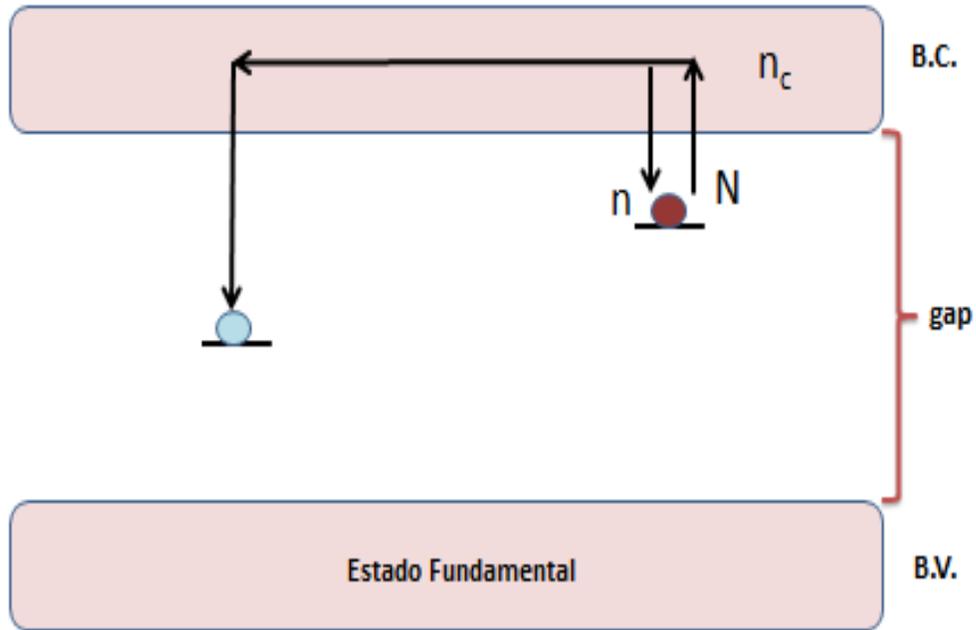


Figura 8-Diagrama de energías concerniente al decaimiento fosforescente según Adirovitch, donde N es la concentración total de trampas y n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción.

Considerando la neutralidad de la carga:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación 1 y 2 en la ecuación 3:

$$\frac{dn_c}{dt} = sne^{(-\frac{E}{k_b T})} - n_c(N - n)A_n - mA_m n_n \quad (4)$$

Hay dos suposiciones para resolver las ecuaciones de Adirovitch, la primera que la concentración de los electrones en la banda de conducción es menor a la concentración de electrones atrapados y la ecuación 6 hace referencia a que la concentración de cargas en la banda de conducción no cambia resultando la ecuación 7.

$$n_c \ll n \quad (5)$$

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (6)$$

Por lo tanto: $dn_c = 0 \quad (7)$

Con estas aproximaciones:

$$n_c = \frac{sne^{(-\frac{E}{k_b T})}}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (8)$$

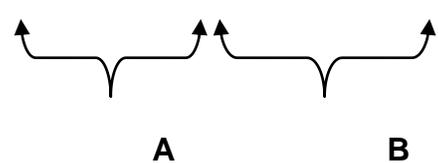
Al sustituir la ecuación 8 en la ecuación 1 la intensidad de la emisión puede expresarse como:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m sne^{(-\frac{E}{k_b T})}}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (9)$$

Usando la razón de las secciones de reatrapamiento y recombinación:

$$\sigma = \frac{A_n}{A_m} \quad (10)$$

Se obtiene la ecuación 11, ecuación general para una trampa para la intensidad de TL o GOT (general one trap equation for the TL intensity) de sus siglas en inglés, la sección “A” representa el número de electrones térmicamente liberados a la banda de conducción por unidad de tiempo y “B” fracción de electrones de conducción que se recombinan.

$$I = -\frac{dm}{dt} = \left[nse^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)} \right] \left[1 - \frac{\sigma(N-n)}{\sigma(N-n)+m} \right] \quad (11)$$


Ciertamente la cinética de primer orden es el caso cuando la recombinación domina, significa:

$$mA_m \gg (N-n)A_n \quad \text{o} \quad \sigma = 0 \quad (12)$$

Entonces,

$$I = -\frac{dm}{dt} = nse^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)} \quad (13)$$

Por lo que se asume que:

$$0 = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt}; \quad \frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt}$$

o que: $m = n + \text{una constante } C$

Así,

$$I = -\frac{dn}{dt} = nse^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)} \quad (14)$$

que es la ecuación para una cinética de primer orden.

La ecuación para una cinética de segundo orden la obtenemos a partir de la ecuación 11 tomando dos consideraciones, ambas incluyen como suposición que $m = n$.

Tomando en cuenta la suposición de Garlick y Gibson de que predomina el reatrapamiento:

$$mA_{m \ll} (N - n)A_n \quad (15)$$

Por lo tanto:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m nse^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)}}{(N-n)A_n} \quad (16)$$

Como segunda suposición no hay saturación de trampas es decir, $N \gg n$

Por lo tanto:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m nse^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)}}{NA_n} \quad (17)$$

Usando la condición $m = n$, llegamos a:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 s A_m e^{\left(-\frac{E}{k_bT}\right)}}{NA_n} \quad (18)$$

Sí:

$$\mathbf{s}' = \frac{\mathbf{s}A_m}{NA_m} \quad \text{o} \quad \mathbf{s}' = \frac{1}{\sigma} \frac{\mathbf{s}}{N} \quad (19)$$

Si se considera igualmente probable la recombinación como el reatrapamiento ($A_m = A_n$) obtenemos la misma ecuación de Garlick y Gibson.

$$\mathbf{s}' = \frac{\mathbf{s}}{N} \quad (20)$$

También podemos escribir:

$$\mathbf{I} = -\frac{dn}{dt} = n^2 \mathbf{s}' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)} \quad (21)$$

Integrando la ecuación 14 para primer orden.

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \mathbf{s} e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)} \int_{t_0}^t dt \quad (22)$$

Quedando como resultado:

$$\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}_0 e^{-t \mathbf{s} e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}} \quad (23)$$

Donde definimos a $\mathbf{s} e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}$ como P la probabilidad que tiene un electrón de escape por unidad de tiempo y a su inverso τ como el tiempo promedio que pasa un electrón en la trampa, expresándose de la siguiente manera:

$$\mathbf{P} = \mathbf{1}/\tau \quad (24)$$

Por consiguiente tenemos las ecuaciones para luminiscencia persistente:

$$\mathbf{n(t)} = \mathbf{n_0 e^{-t/\tau}} \quad (25)$$

$$\mathbf{I(t)} = \mathbf{CPn_0 e^{-t/\tau}} \quad (26)$$

En la siguiente ecuación proveniente de la número 13 obtenemos la descripción para la termoluminiscencia con una cinética de primer orden, considerando la razón de calentamiento $\beta = dT/dt$, donde T es la temperatura en función del tiempo, que será el estímulo aplicado al fosforo para liberar la energía absorbida.

$$\int_{\mathbf{n(T_0)}}^{\mathbf{n(T)}} \frac{d\mathbf{n}}{\mathbf{n}} = - \int_{\mathbf{T_0}}^{\mathbf{T}} \frac{\mathbf{s}}{\beta} e^{\left(-\frac{\mathbf{E}}{k_b T'}\right)} d\mathbf{t}' \quad (27)$$

Obtenemos:

$$\mathbf{I(T)} = \mathbf{n_0 s e^{\left(-\frac{\mathbf{E}}{k_b T}\right)} e^{-\frac{\mathbf{s}}{\beta} \int_{\mathbf{T_0}}^{\mathbf{T}} e^{\left(-\frac{\mathbf{E}}{k_b T'}\right)} d\mathbf{T}'} \quad (28)$$

Al integrar la ecuación 18 que obtuvimos para segundo orden.

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = - \int_{t_0}^t S' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)} dt \quad (29)$$

Obtenemos:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + t n_0 S' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}} \quad (30)$$

Sustituimos la ecuación 30 en la ecuación 21 con lo que obtenemos la ecuación para luminiscencia persistente.

$$I(t) = \frac{n_0^2 S' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}}{\left[1 + t n_0 S' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}\right]^2}$$

Para TL tomamos la ecuación 28 en la que sustituimos β e integramos

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = - \int_{T_0}^T \frac{S'}{\beta} e^{\left(-\frac{E}{k_b T'}\right)} dT' \quad (31)$$

Llegando a la ecuación:

$$I(T) = \frac{n_0^2 S' e^{\left(-\frac{E}{k_b T}\right)}}{\left[1 + \frac{n_0 S'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{k_b T'}\right)} dT'\right]^2} \quad (32)$$

1.6 Luminiscencia Ópticamente Estimulada

A diferencia de la termoluminiscencia que permite la liberación de portadores de carga por medio de calor aplicado, la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL por sus siglas en inglés) es el resultado de la liberación de los portadores de carga por aplicación y/o estimulación con luz del espectro visible. Esta luz puede ser recolectada por un fotomultiplicador que lo traduce en una señal.

Para llevar a cabo esta técnica la muestra debe ser previamente irradiada, con ello se causará la formación de pares electrón hueco debido a la ionización de los electrones que se encuentren en el material. Los defectos del material captarán aquellos electrones y huecos libres disponibles de modo no radiativo. Al aplicar luz, el material tendrá a absorber por medio de los electrones previamente atrapados en las trampas que se liberarán por la banda de conducción y el posterior relajamiento o recombinación de los pares formará la emisión lumínica radiativa.

La fuente de excitación lumínica puede ser aplicada por medio de diodos LEDs, una lámpara con filtros de color o una luz monocromática como el LASER pulsado.

1.7 Síntesis por Combustión

Los materiales con luminiscencia persistente tienen su origen en la síntesis de reacción sólida, sin embargo se han reportado varias formas de síntesis adicionales para obtener determinados tamaños de estructuras, propiedades de luminiscencia persistente, y distribución de defectos. La convencional forma de sintetizar los fósforos involucra la mezcla de precursores que se fusionan a muy altas temperaturas, pero esto involucra un gasto energético importante. A la fecha existen métodos de síntesis como el sol-gel, co-precipitación, técnica laser, método hidrotermal, síntesis por combustión, entre otros que poseen cualidades independientes para lograr un material luminiscente con diseños específicos. Dentro de los mencionados, la síntesis por combustión resalta por la facilidad y rapidez en la cual se logran obtener materiales con luminiscencia persistentes (Li et al., 2016).

Tabla 3- Métodos de síntesis para la obtención de materiales con luminiscencia persistente y generalidades de cada método. La síntesis por combustión hace referencia a la obtención de tamaños micro y nano estructurados con temperatura de síntesis bajas. Los tiempos de luminiscencia persistente no logran ser óptimos a comparación con la síntesis por reacción sólida.

Método de Síntesis	Tamaño de Partícula	Homogeneidad	Morfología	Temperatura de Síntesis (°C)	Tiempo de Luminiscencia Persistente
Reacción sólida	Micras	Mala	Mala	>1000	Alta
Sol-gel	Nanómetros – micrómetros	Media	Mala	≤ 1000	Medio
Combustión	Nanómetros - micrometros	Media	Media	>1000	Corto
Método hidrotermal	Nanómetros - micrometros	Buena	Media	≤ 1000	Corto
Co-precipitación	Nanómetros - micrometros	Buena	Media	>1000	Corto

La síntesis por combustión es una reacción exotérmica violenta proporcionada por condiciones de temperatura por arriba de los 500 °C que involucran oxidantes y reductores en presencia de calor elevado. Una mezcla de nitratos metálicos y un combustible como la urea logran desatar una combustión espontánea bajo las condiciones de calor requeridas por el combustible. La energía química proveniente de la combustión espontánea calienta la mezcla de precursores a temperaturas por arriba de 1000°C en pocos segundos (Patil, Hegde, Rattan, & Aruna, 2008). Se ha reportado que un tratamiento térmico posterior a la reacción logra una estabilidad en propiedades luminiscentes y buena cristalinidad (Li et al., 2016).

CAPITULO II

2.1- Aluminatos de Estroncio SrAl_2O_4 co-dopados

Los materiales con luminiscencia persistente tienen diversidad de aplicaciones dada la habilidad de absorción de radiación ionizante y no ionizante, que pueden graduar la emisión de la luz emitiendo luz U.V., visible e infrarroja por varios minutos o horas. El más popular de los fósforos es el aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio descrito en el capítulo I. El efecto de fosforescencia se encuentra compartido en los óxidos que componen a la matriz cristalina; el $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ posee varias fases binarias, la fase monoclinica SrAl_2O_4 y la fase ortorrómbica $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ dopadas con Eu^{+2} y sugieren que co-dopado con otro ion de tierra rara se habilita este fenómeno persistente, asociado a la transición $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ (Ye, Zhuang, Wang, Yuan, & Qiao, 2007).

La luminiscencia persistente y la termoluminiscencia reportadas están asociados a procesos de depuración de portadores de carga, ya sea los electrones (o huecos) en algunos defectos o estados de captura relacionados con los defectos. Aún no se definen los estados de captura y en algunos casos son contradictorios (Brito et al., 2012).

Dentro de este capítulo describiremos la síntesis, morfología y propiedades luminiscentes de dos fósforos a base de la matriz SrAl_2O_4 ; $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$.

2.2- Síntesis de Aluminatos de Estroncio SrAl₂O₄ co-dopados

Los fósforos SrAl₂O₄: Eu⁺², Dy⁺³ y SrAl₂O₄: Eu⁺², Nd⁺³ fueron preparados por vía combustión. El co-dopaje en cada fosforo fue de 1% para europio y 2% para disprosio molar. La relación estequiometria molar fue de 1:2 M de Sr/Al. Una pequeña cantidad de ácido bórico fue incluida, 0.17 % M de H₃BO₃, como fundente.

Los precursores utilizados fueron Al(NO₃)₃•H₂O; Sr(NO₃)₃•H₂O; Eu(NO₃)₃•6H₂O y Dy(NO₃)₃•6H₂O para la elaboración estequiometria SrAl₂O₄: Eu⁺², Dy⁺³.

Los precursores para sintetizar SrAl₂O₄: Eu⁺², Nd⁺³ fueron Al(NO₃)₃•H₂O, Sr(NO₃)₃•H₂O, Eu(NO₃)₃•6H₂O y Nd(NO₃)₃•6H₂O para obtener SrAl₂O₄: Eu⁺², Nd⁺³.

Todos los reactivos precursores son de la marca Sigma-Aldrich. Cada experimento fue colocado en vasos de precipitados de cuarzo para posteriormente agregar agua desionizada en cantidad que permitiera la homogenización de los nitratos. La agitación de la solución fue aproximadamente 25 minuto hasta obtener una mezcla homogénea y transparente. Posteriormente se añadió urea, CO (NH₂)₂, como combustible, en relación de óxido-combustión igual a 1 con agitación constante. La solución homogénea fue llevada a un horno precalentado a 600°C, y en pocos minutos, la combustión ocurrió por aproximadamente 30 segundos. Después de la combustión, se logran obtener hojuelas indicando la elaboración de aluminatos de estroncio co-dopados con europio-disprosio y europio-neodimio respectivamente. Las hojuelas fueron molidas con la ayuda de un mortero. Finalmente, los polvos de aluminatos fueron colocados en morteros de alúmina para ser sinterizados bajo atmósfera de carbón a 1150°C por 6 horas.

Los polvos sintetizados fueron sometidos a una prensa en la cual se elaboraron pastillas con 0.04 g de peso a 1 tonelada de presión por 5 minutos. Las pastillas obtenidas poseen 6 mm de

diámetro. El molde para la prensa fue elaborado en base a acero inoxidable. Adicionalmente se trabajó con polvo en cantidades de 0.003g fijados en planchetas del equipo Risø con Acetona.



Figura 9- Molde para la elaboración de pastillas, peso del polvo en balanza y prensa utilizada para la elaboración de las pastillas de Aluminatos de estroncio co-dopados.

2.3- Caracterización de Aluminatos de Estroncio SrAl_2O_4 co-dopados

Los equipos y condiciones de caracterización son escritos a continuación.

Difracción de Rayos X.- El equipo utilizado es un Philips X'pert con fuente de Cobre $\text{CuK}\alpha$ y longitud de onda de 1.5406 Å.

Caracterización morfológica.- Se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido SEM FE-SEM JEOL modelo JSM-7800F usando 5.0 kV de aceleración y fijando la muestra en polvo con cinta de carbón conductiva TED PELLA de doble cara. También se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM-2200FS con una aceleración de voltaje de 200Kv. El microscopio

está equipado con un cañón de emisión de campo del tipo Schottky. Se obtuvieron análisis semicuantitativo de composición química elemental de las muestras con el espectrómetro de dispersión de energía de Noran (EDX) incluido en el Microscopio TEM. Las muestras fueron suspendidas en isopropanol a temperatura ambiente y los fósforos fueron dispersos con ayuda de agitación ultrasónica. Se prepararon alícuotas para posteriormente gotear en rejillas de carbón-cobre y se esperó a que secaran a temperatura ambiente.

Fotoluminiscencia.- Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas en un equipo Flurolog Horiba Jobin-Yvon Modelo FL-1039 a temperatura ambiente.

Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada.- Ambos fenómenos fueron detectados en el equipo Risø TL/OSL reader modelo TL/OSL - DA-20. En el equipo fueron utilizados porta muestras de calentamiento dentro de un carrusel programado para movimiento en varias posiciones. Las mediciones son realizadas con radiaciones beta a temperatura ambiente. El equipo posee una fuente de radiación beta 39 mCi ^{90}Sr - ^{90}Y con una dosis de irradiación de 350 Gy/h. Las curvas de brillo fueron recolectadas con un calentamiento a una rampa de 2K/s. La protección del fotomultiplicador y evitar saturación fue colocado el filtro BG-39 con ventana en 330-620 nm al frente del fotomultiplicador. Se realizaron medidas de decaimiento de la Luminiscencia persistente ó AfterGlow (AG) + decaimiento de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) a temperatura ambiente con y sin luz estimulante. La fuente de luz es un láser de 830 nm de emisión IR , con ~0.4 W al 100% de poder.

2.3.1-Resultados y Discusión

A continuación se muestran los resultados comparativos de los aluminatos de estroncio codopados $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$

2.3.2.1- Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X de los polvos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ son mostrados en la figura 10. No se encuentra diferencias entre los dos picos de difracción. Los picos mostrados son comparados y arrojan un patrón mayoritario reportado para la matriz de SrAl_2O_4 en su forma monoclinica reportada en la carta cristalográfica ICDD PDF 00-074-0794.

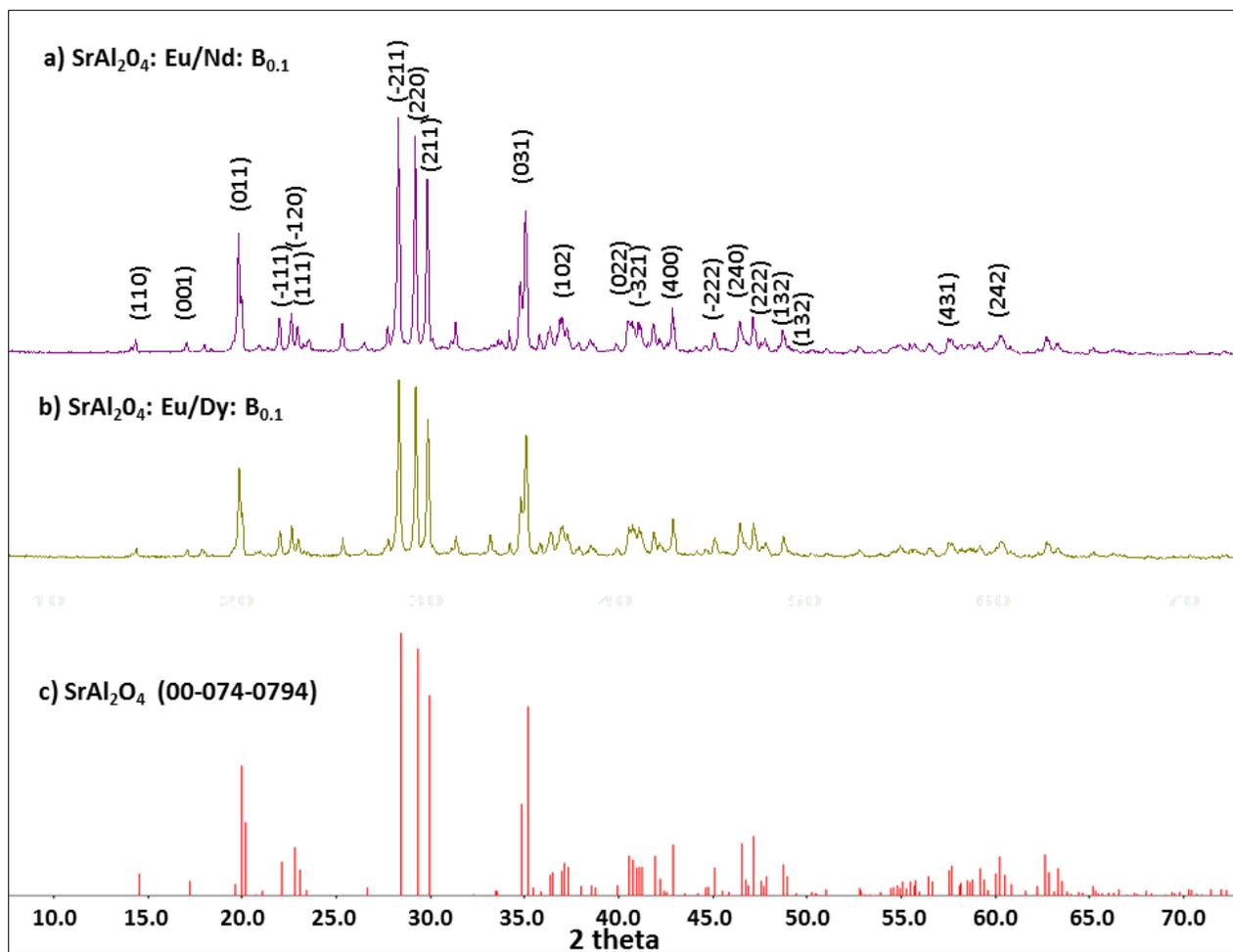


Figura 10- Patrones de difracción por rayos X de (a) SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³(b) SrAl₂O₄:Eu⁺²,Nd⁺³ y (c) patrón de referencia para SrAl₂O₄.

2.3.2.2- Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva

La morfología de los polvos sintetizados es mostrada en la Figura 11, donde se muestran las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes nos muestran la morfología de polvos SrAl_2O_4 obtenidos vía combustión, con aspecto que coincide con reportes en trabajos previos. (García, Diaz-Torres, Salas, Guzman, & Angeles-Chavez, 2015; Shafia, Bodaghi, Esposito, & Aghaei, 2014) La morfología de las muestras contiene irregularidades con hojuelas micro y nanoestructurados conteniendo grietas, huecos y poros formados en la reacción exotérmica violenta. La liberación de gases causa estas morfologías en ambas muestras.

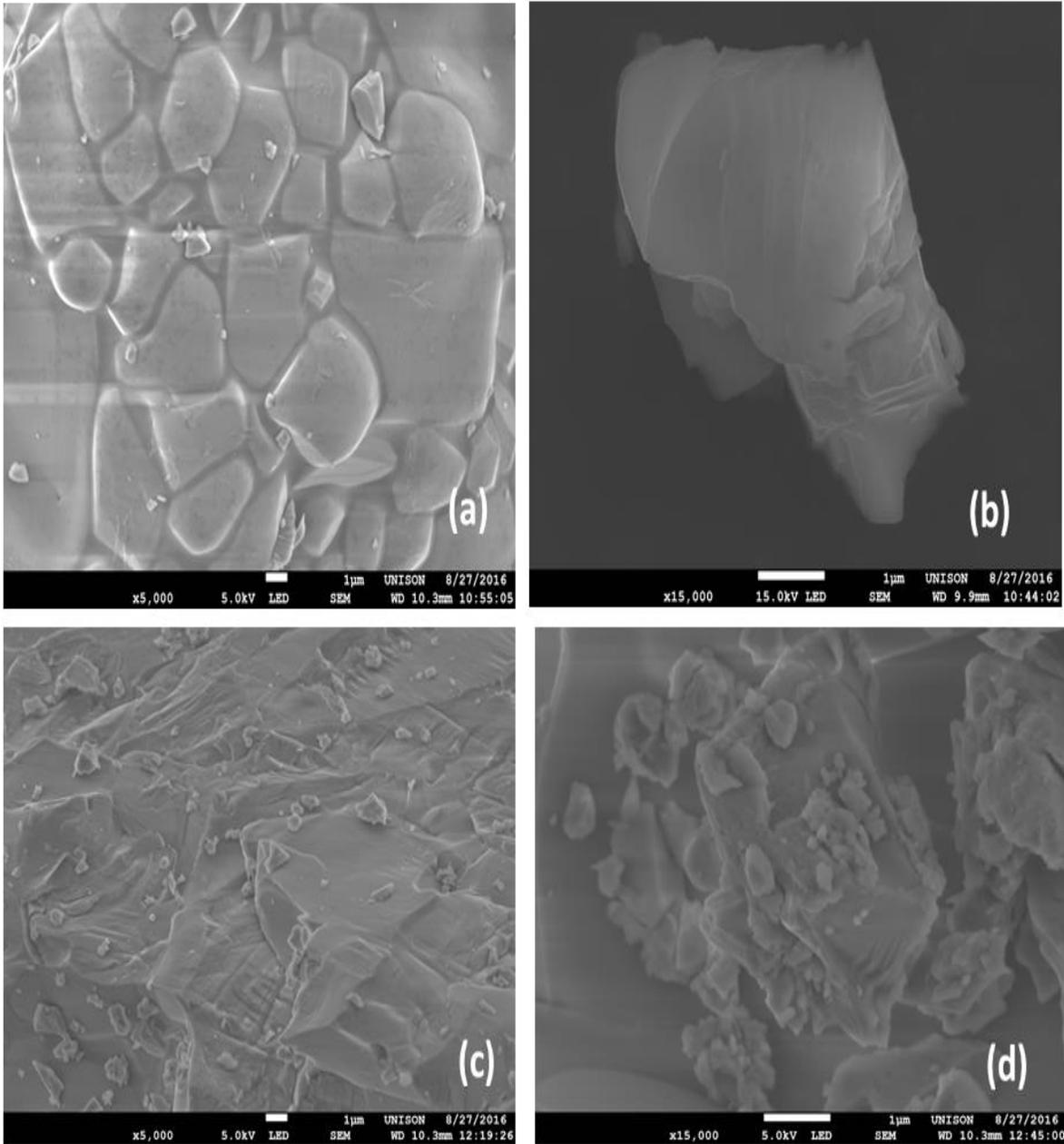


Figura 11- Micrografías SEM de los fósforos persistentes. (a, b) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy⁺³ y (c, d) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Nd⁺³ con magnificaciones de 5,000x (a, c) y 15,000x (b, d). Todas las muestras contienen hojuelas, grietas y poros de diferentes tamaños.

A continuación, se muestran las imágenes de la medición proporcionadas por el Microscopio Electrónico de Barrido SEM FE-SEM JEOL modelo JSM-7800F y la Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

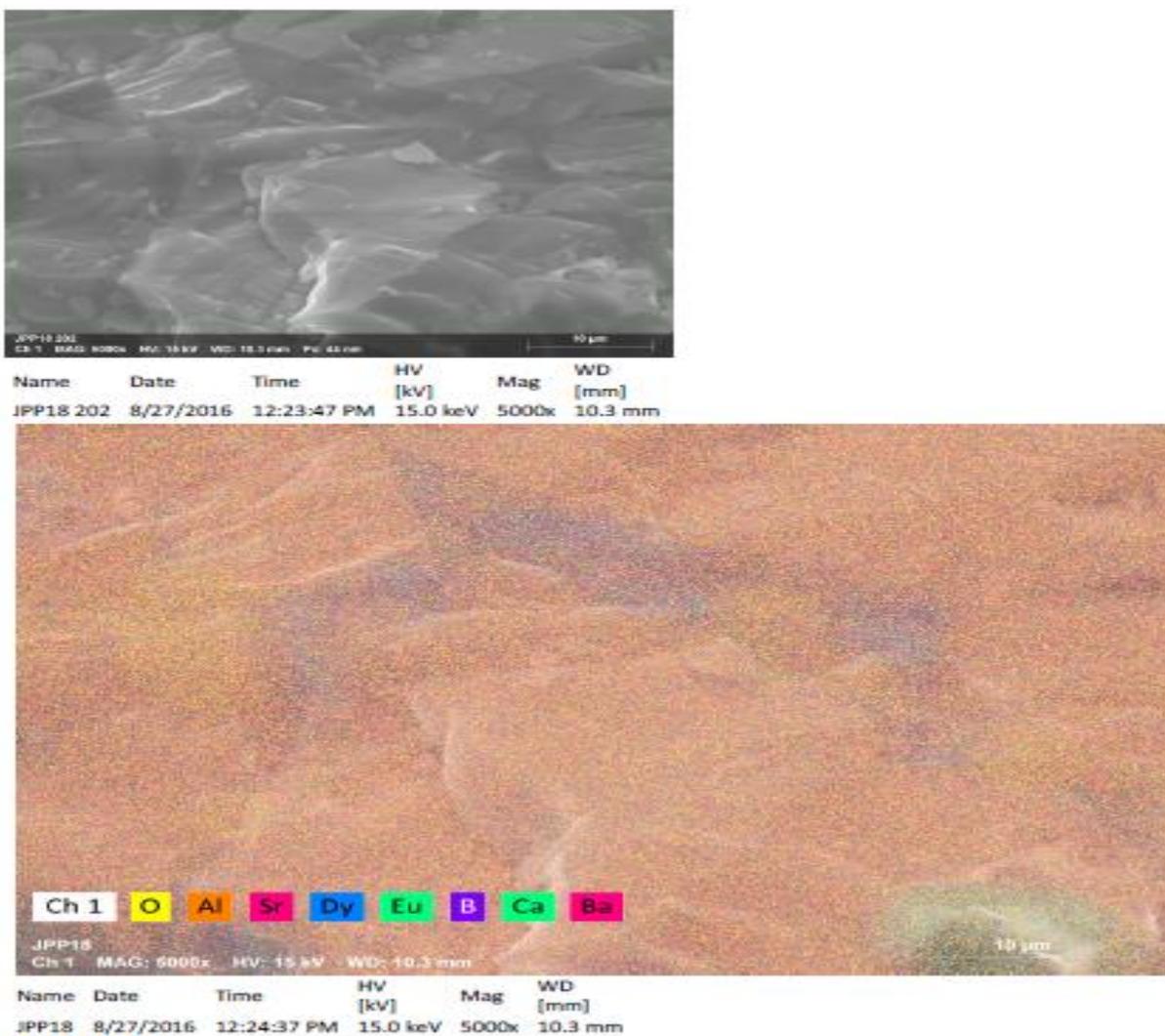


Figura 12- Mapeo general EDS para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ con referencia de $10\ \mu\text{m}$. Los colores son resultado de la emisión de un conjunto de elementos químicos particulares en la matriz del material luminiscente.

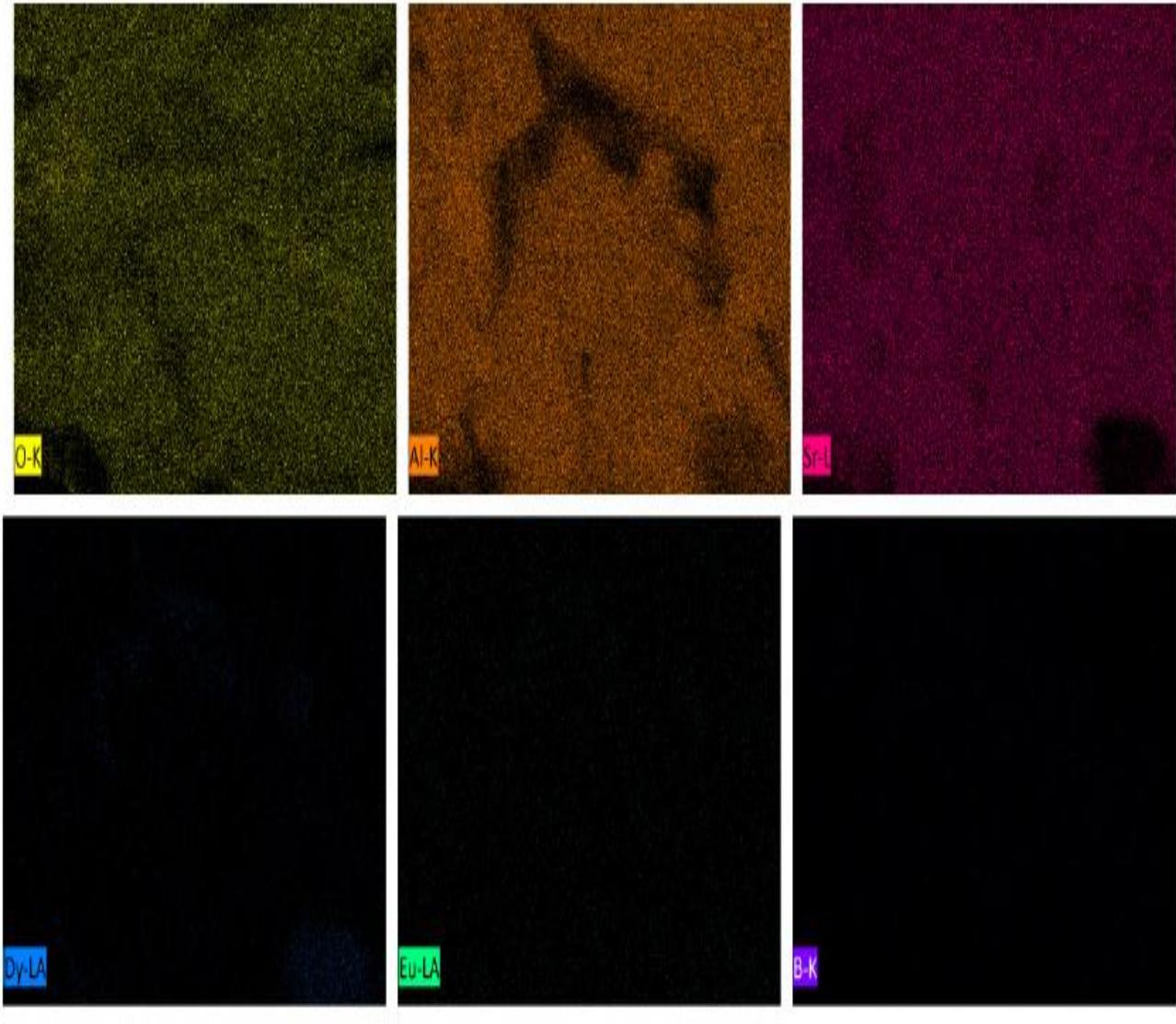
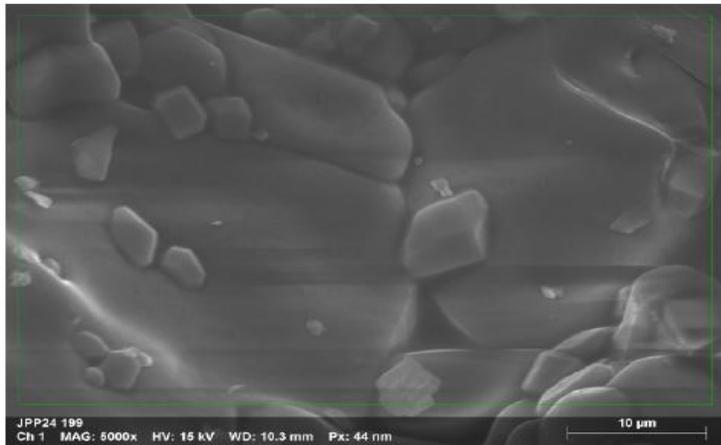


Figura 13- Mapeo químico de los elementos químicos dentro del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$. Imagen con pixeles amarillos representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, el color naranja representa la localización para el aluminio, el color rosa es repuesta a la localización del estroncio, el disprosio está representado por pixeles azules, europio representado por el color verde y boro por color violeta.

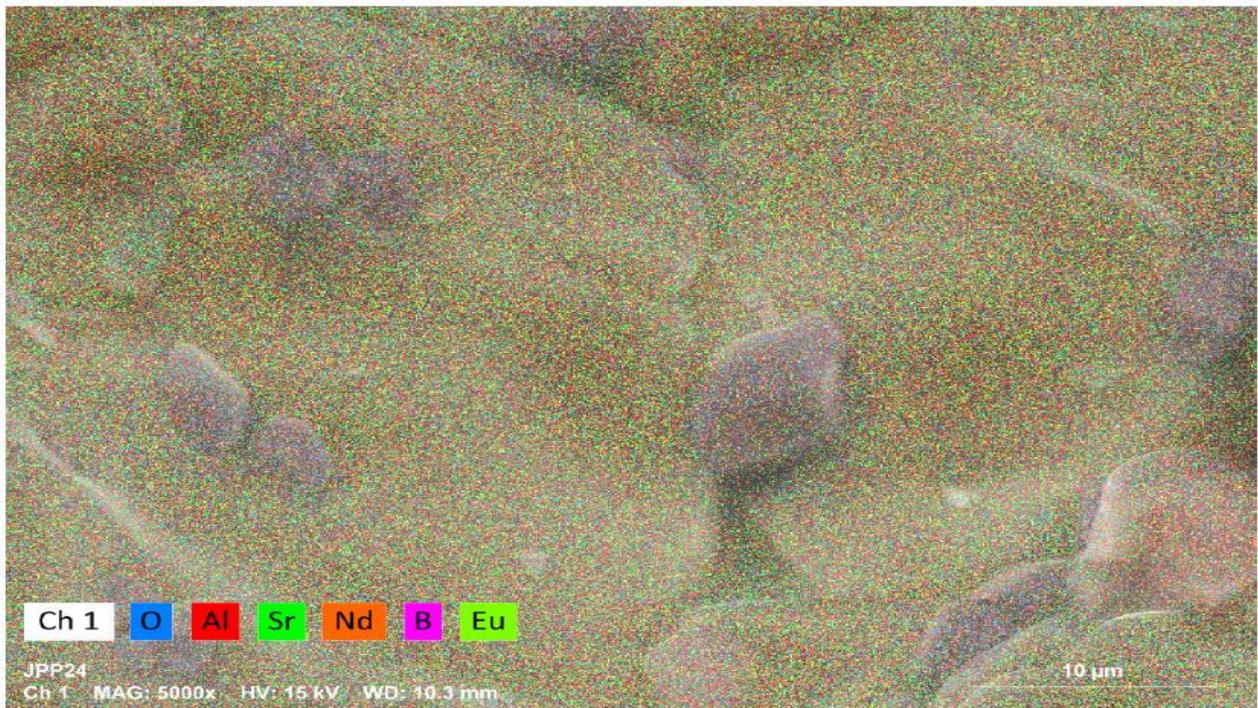
Tabla 4- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis EDS del fósforo SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³. La suma de 109.32 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	168611	40.46	37.01	56.96	4.47	11.04
Aluminium	13	402192	21.84	19.98	18.23	1.04	4.74
Strontium	38	351454	36.88	33.74	9.48	1.51	4.09
Dysprosium	66	5716	2.32	2.13	0.32	0.10	4.45
Europium	63	2116	0.65	0.60	0.10	0.05	7.69
Boron	5	2122	7.16	6.55	14.91	1.36	19.03
		Sum	109.32	100.00	100.00		

A discusión del mapeo EDS se puede añadir que la muestra SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy³ posee zonas donde predomina el aluminio y otras zonas donde predomina el estroncio. El oxígeno se encuentra en todas las áreas de la imagen SEM debido a que coexiste con el aluminio y el estroncio en forma de óxido. Los dopantes se encuentran localizados en su mayoría en zonas localizadas y reducidas con respecto al aluminio y estroncio, lo que hace suponer que se agregan en el proceso de combustión como se muestran en las figuras 12 y 13.



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP24 199	8/27/2016	11:17:50 AM	15.0 keV	5000x	10.3 mm



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP24	8/27/2016	11:18:46 AM	15.0 keV	5000x	10.3 mm

Figura 14- Mapeo general EDS para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con referencia de $10 \mu\text{m}$. Los colores son resultado de la emisión de un conjunto de elementos químicos particulares en la matriz del fósforo persistente.

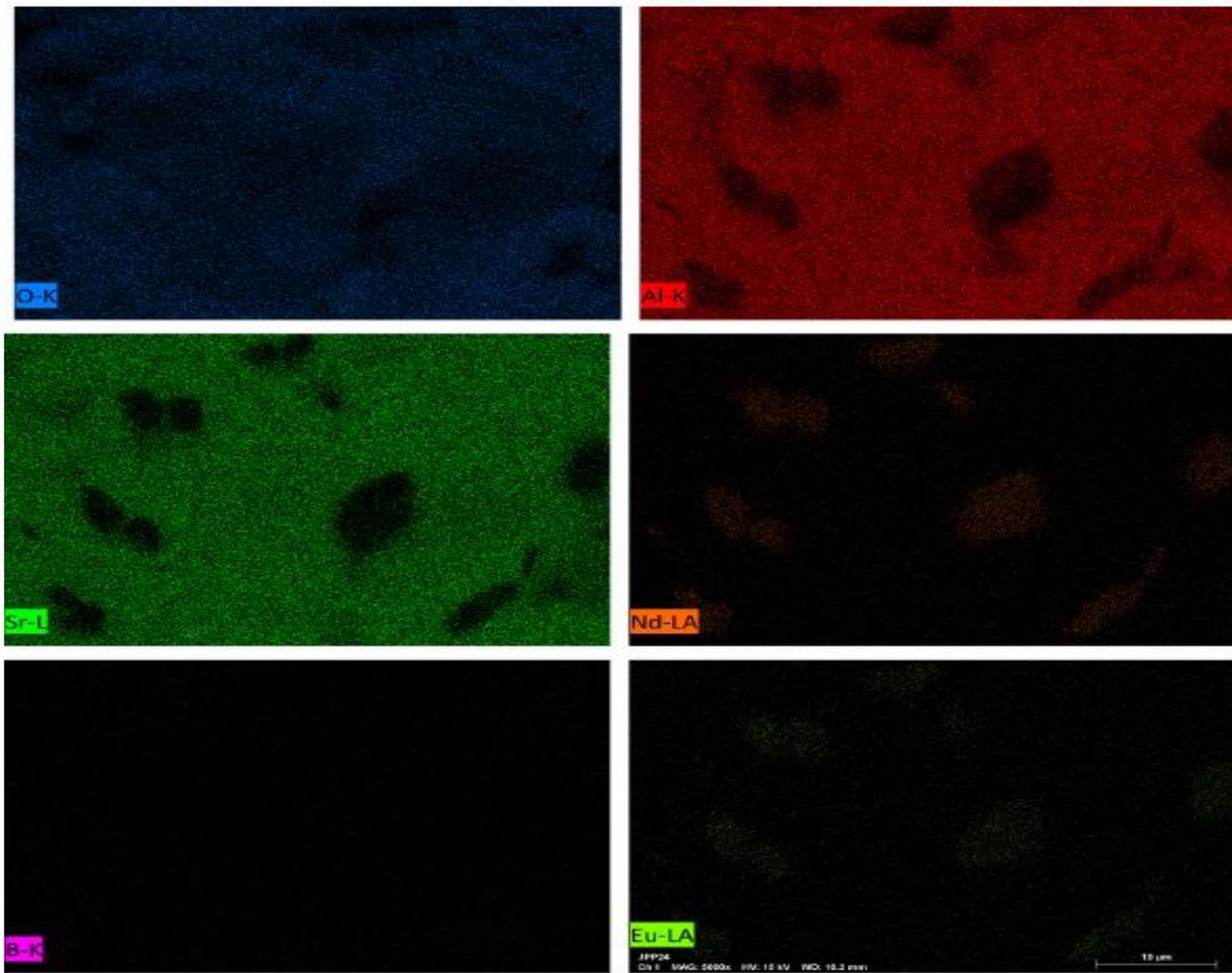


Figura 15- Mapeo químico de los elementos independientes dentro del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. Imagen con pixeles azules representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, El color rojo representa la localización para aluminio, el color verde es respuesta a la localización del estroncio, el neodimio está representado por pixeles color anaranjado, boro representado por el color rosa y europio por color verde claro.

Tabla 5- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo SrAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺. La suma de 113.26 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	138542	37.01	32.68	53.99	4.12	11.14
Aluminium	13	406652	24.60	21.72	21.28	1.16	4.73
Strontium	38	335445	39.26	34.66	10.46	1.60	4.08
Neodymium	60	18854	4.73	4.18	0.77	0.17	3.52
Boron	5	1651	6.15	5.43	13.27	1.24	20.25
Europium	63	4727	1.51	1.33	0.23	0.08	5.04
		Sum	113.26	100.00	100.00		

Para la muestra SrAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ los resultados de SEM EDS confirman la presencia de los elementos esperados en el fósforo, con cantidades semicualitativas esperadas (fig 14 y fig 15)

2.3.2.3- Microscopía Electrónica de Trasmisión

A continuación, mostramos las imágenes de transmisión de los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$

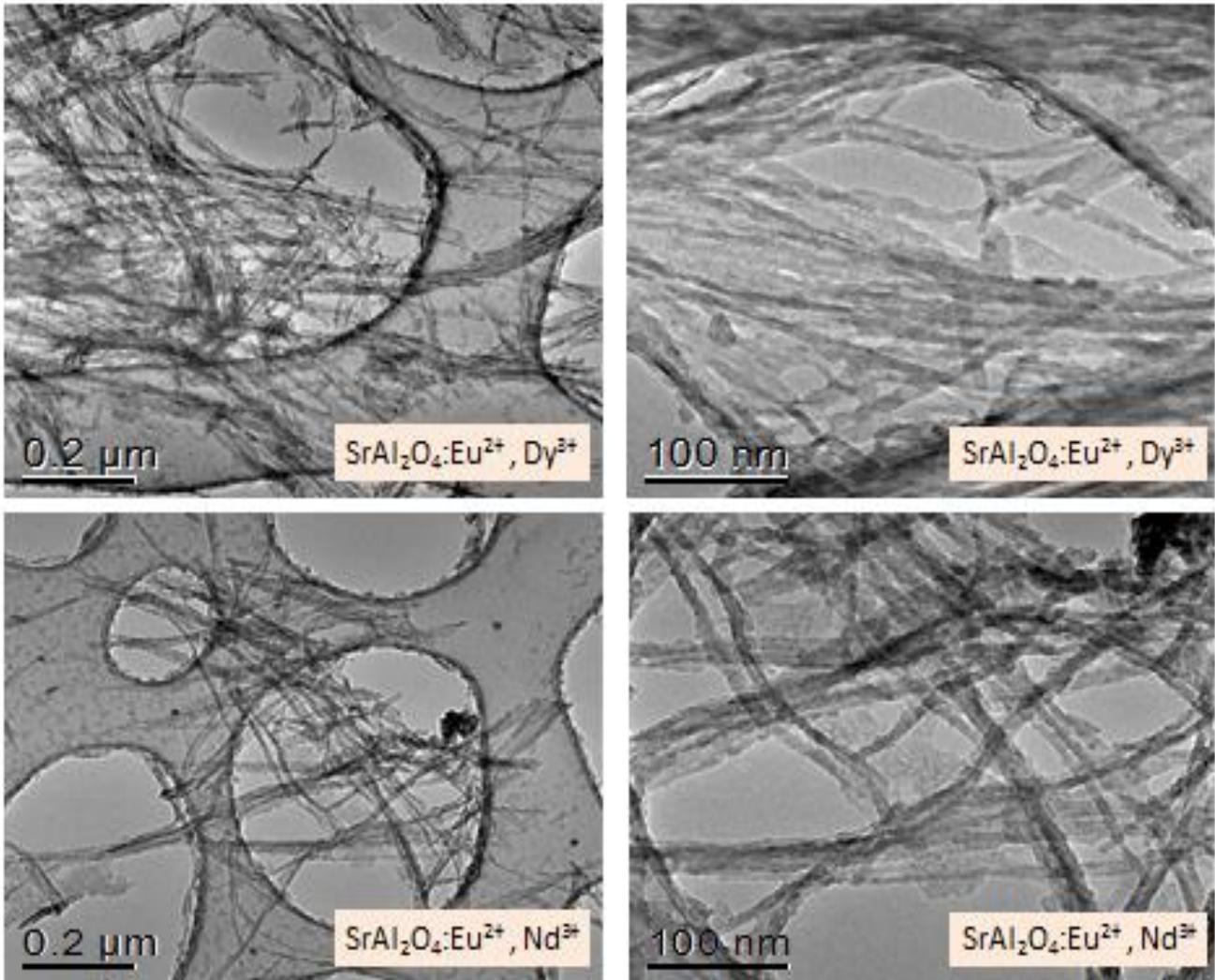


Figura 16- Imágenes de TEM para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ con escalas de 0.2μm y 100nm.

En ambas muestras se aprecia fibras estructurales de un grosor nanométrico. Para el fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ a 0.2μm se aprecia como la muestra en polvo está conformada con fibras en la cuales no se aprecia el largo total de las fibras ya que esta imagen está limitada al campo de

visualización TEM. La imagen de 100nm nos muestra más detalle de la estructura de las fibras, donde se logra apreciar secciones unidas o fibras “ahorcadas” del orden de 10 nm en promedio. En el fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ se observan las mismas fibras nanométricas en ambas escalas. Con esta microscopía se confirma la elaboración de materiales luminiscentes nanoestructurados por la vía combustión.

2.3.2.4- Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión foto luminiscentes de ambos polvos fueron obtenidos excitando las muestras con 375 nm. La fluorescencia fue detectada entre los 385nm y 700 nm en ambos fósforos con 1 nm de incremento. El tiempo de integración por punto de medida fue de 0.1 s. A continuación en la figura 17 se muestra el espectro de emisión normalizado al máximo de intensidad de los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

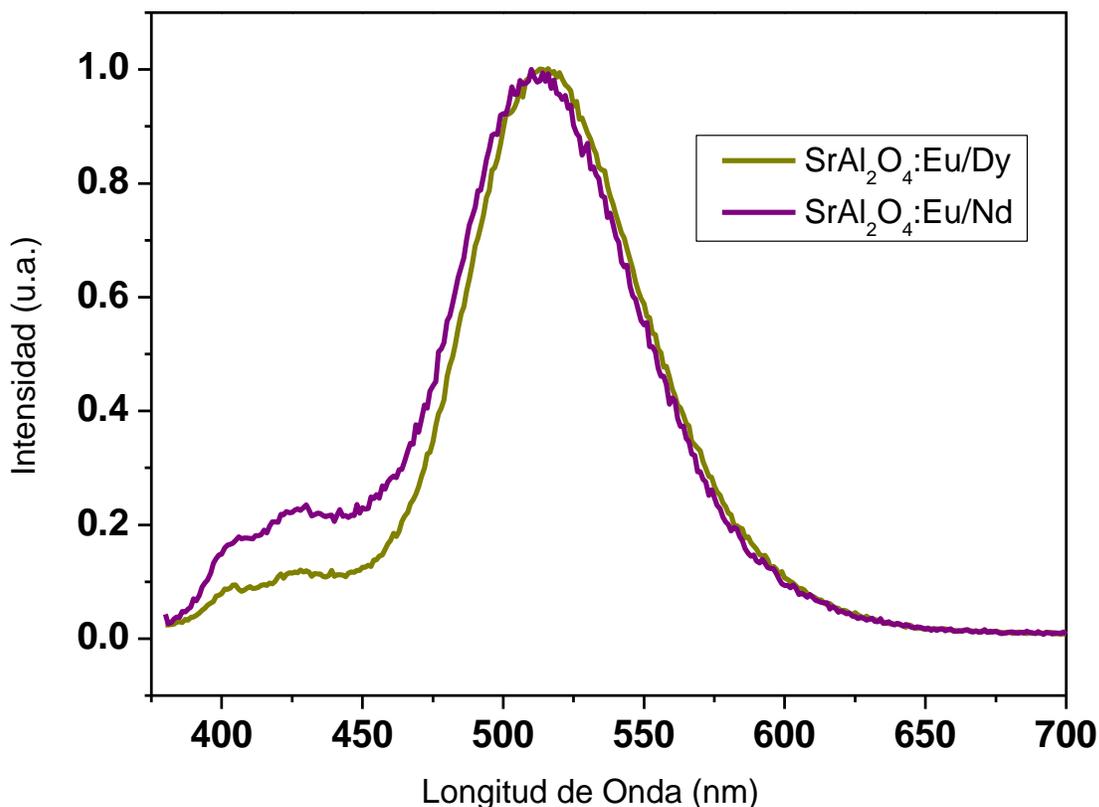


Figura 17- Espectros de fotoemisión normalizados de los fósforos SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³ (línea verde) y SrAl₂O₄:Eu⁺²,Nd⁺³ (línea púrpura) excitados con 375 nm. Ambos espectros muestran la misma forma y el mismo Máximo de emisión en 515 nm.

Ambos espectros contribuyen con una banda con máximos en 515 nm y dos bandas débiles entre los 405 y 425 nm. El pico con máximo en 515 nanómetros está asociado a la emisión del Eu⁺² en fósforos SrAl₂O₄ y está reportado a las transiciones $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ que comprende a la configuración electrónica del ion europeo.

2.3.2.5- Termoluminiscencia

A continuación, incluimos los resultados obtenidos por el fenómeno de Termoluminiscencia.

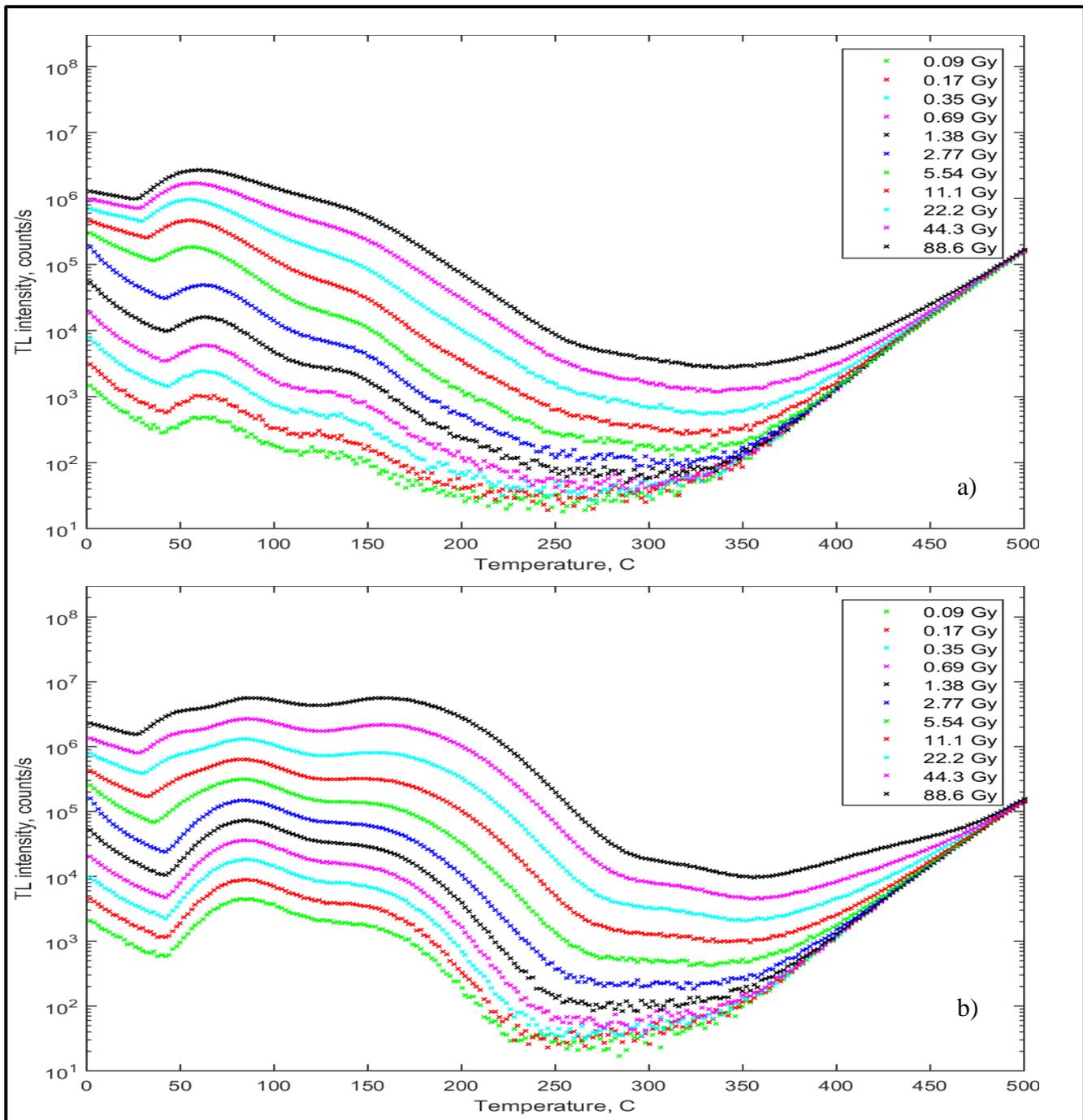


Figura 18- Curvas de Termoluminiscencia en escala logarítmica de a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ tomadas después de irradiación beta con diferentes dosis.

En la figura 18 mostramos la respuesta TL de los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ obtenidas después de irradiación beta con dosis que van desde los 0.09 a los 88.6 Gy. La parte inicial de las curvas entre 0°C y 44°C se debe a la respuesta de AG o luminiscencia persistente que se describirá más adelante. El fosforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ mostrado en a) muestra un pico de TL de baja temperatura con un máximo por 60°C y un pico más débil a 140°C . A aumentar la temperatura se observa un pico más ancho entre 250°C y 400°C . Estos resultados son similares a los mostrados en publicaciones donde muestran la respuestas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$. (Chernov, Yen, A-Arvizu, Meléndrez, & Barboza-Flores, 2005; Matsuzawa et al., 1996). En la figura 18 inciso b) se muestran las curvas de brillo de TL para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. Cuando la muestra recibió menos de 1 Gy, la respuesta de TL refleja dos picos bien definidos a bajas temperaturas con un máximo mostrado entre los 80 y 160°C . Cuando se incrementa la dosis, se distingue la presencia de tres picos más con un máximo entre los 50°C , 300°C y 420°C .

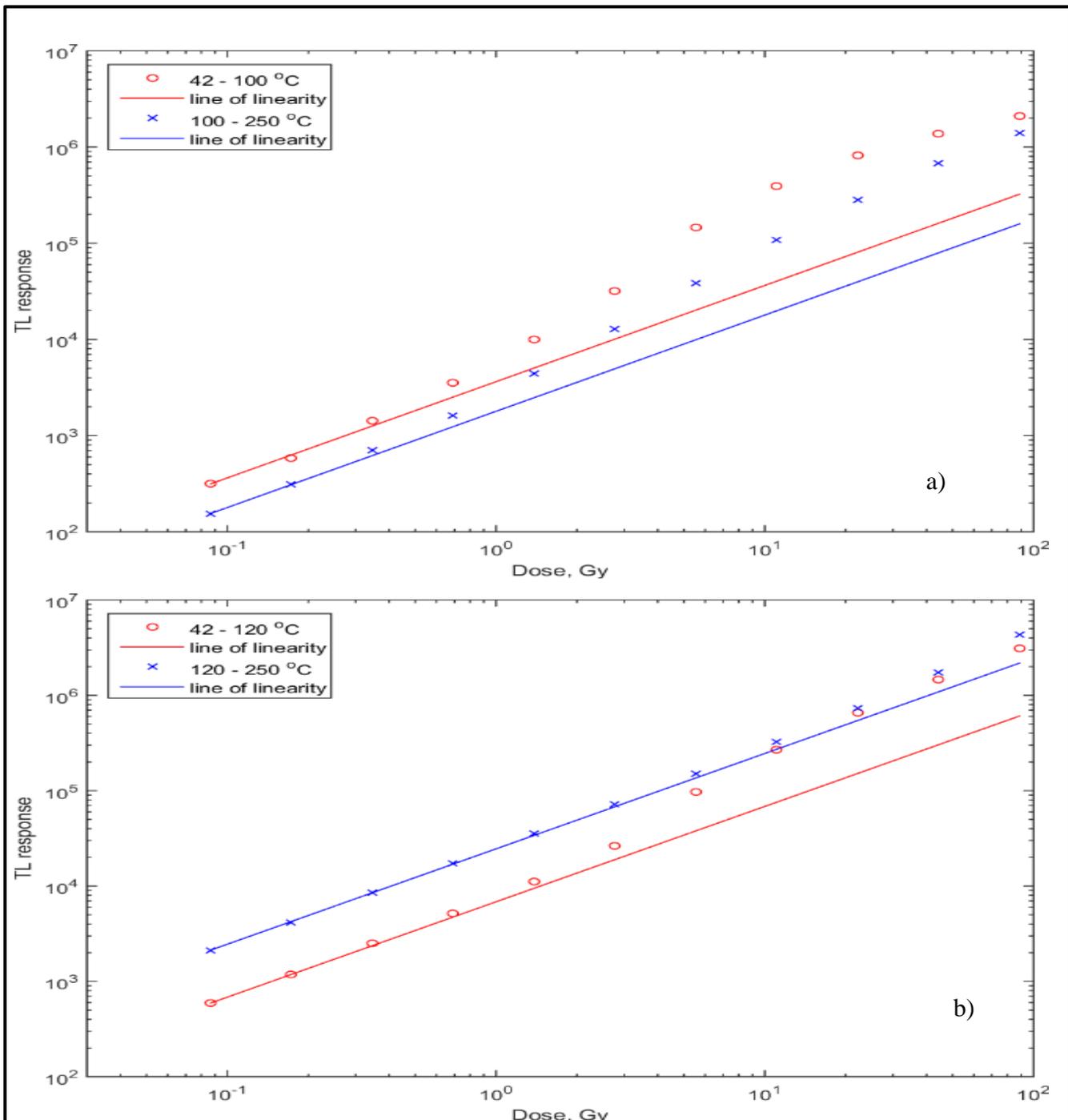


Figura 19- Termoluminiscencia Integrada a escala logarítmica. a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. La respuesta de TL esta dependiente de la radiación beta como función de la dosis.

En la figura 19 presentamos el aumento de la TL integrada a temperaturas bajas (42°C -100°C) y a temperaturas altas (100°C-250°C) en respuesta a dosis de radiación beta desde 0.09 a 88.6Gy para SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ . Ambas respuestas crecen linealmente hasta 2Gy para temperaturas entre 60 y 140°C y exhiben comportamientos supralineal a dosis más altas, alejándose de la pendiente. A dosis mayores de 10 Gy, el crecimiento del pico a 60 °C se hace sublineal mostrando una tendencia significativa de saturación.

En la imagen b) de la figura 19 se presentan el crecimiento de la TL integrada obtenida entre los 42°C-120°C y 120°C-250°C con respecto a la dosis beta para el fósforo SrAl₂O₄:Eu⁺², Nd⁺³. La primera respuesta de TL corresponde a la suma del área del pico encontrado a 80°C que crece linealmente con la dosis y adicionalmente el pico encontrado en 50°C, que no es visible a bajas dosis aumenta rápidamente a comparación del pico de 80°C. La segunda respuesta de TL corresponde a la zona del pico de 160°C que crece linealmente hasta los 20 Gy . Por arriba de esta dosis, la respuesta de TL se vuelve supralineal debido a la aparición de un nuevo pico de TL a altas temperaturas.

2.3.2.6- Luminiscencia Persistente

Inmediatamente después de la irradiación beta a temperatura ambiente de los fósforos SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³ y SrAl₂O₄:Eu⁺²,Nd⁺³ , estos exhiben emisión de luz que usualmente es referido como luminiscencia persistente o afterglow (AG). Este comportamiento es importante para comprender el tiempo que los fósforos estarán fosforesciendo después de retirar la fuente de excitación.

La figura 20 muestra el decaimiento de la luminiscencia persistente en ambos fósforos durante 2400s después de haber sido irradiados con dosis de 0.5 Gy. Ambas curvas decrecen con un similar comportamiento. Pero entre ellas, las formas tienen una diferencia muy ligera, destacando para SrAl₂O₄:Eu, Dy mayor intensidad de inicio pero con mayor decaimiento con respecto al tiempo, es decir, una luminiscencia persistente que tiende a cero (por de bajo de 10³) con respecto a SrAl₂O₄:Eu⁺²,Nd⁺³ que se mantiene por arriba de 10³.

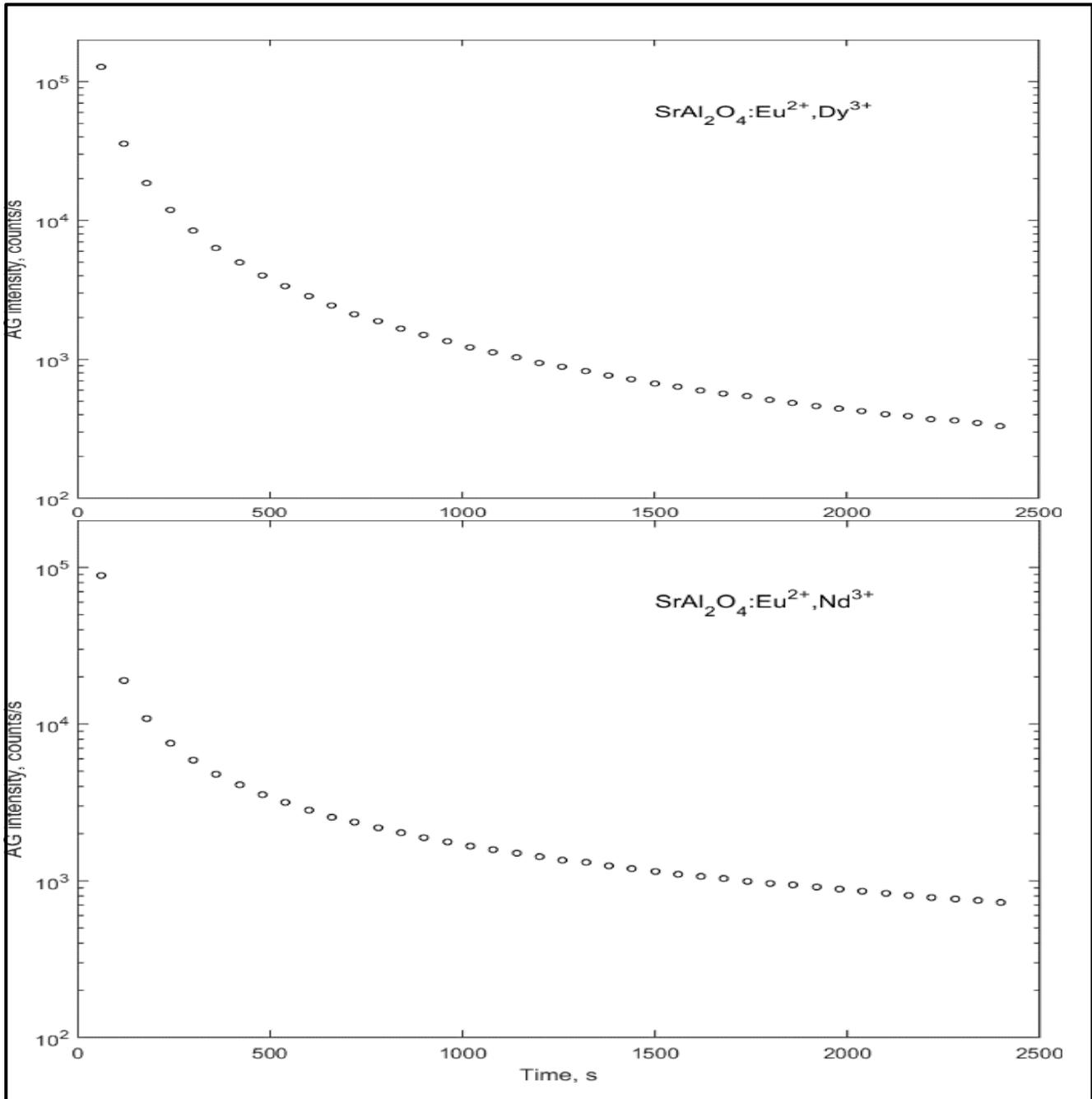


Figura 20- curvas de decaimiento de Luminiscencia Persistente (afterglow) de los fósforos previa excitación con radiación beta en 0.5 Gy. Note la escala semilogaritmica.

La figura 21 muestra las curvas de TL de los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ obtenidas después de quitar la fuente de irradiación permitiendo una dosis de 5Gy y seguido por lecturas de AG por varios minutos. Al inicio de las pruebas de TL se observó unas curvas aumentadas a bajas temperaturas de TL, con este experimento de desvanecimiento térmico, se logró confirmar que el fósforo logra guardar luminiscencia y que el efecto de luminiscencia persistente está asociado directamente a picos de baja temperatura. En oscuridad, los picos de 60 y 80°C de TL en la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ se destruyen gradualmente y sus máximos son desplazados a más altas temperaturas. Los picos en 140 y 160°C son estables a temperatura ambiente a un tiempo de almacenamiento menor a 2400s.

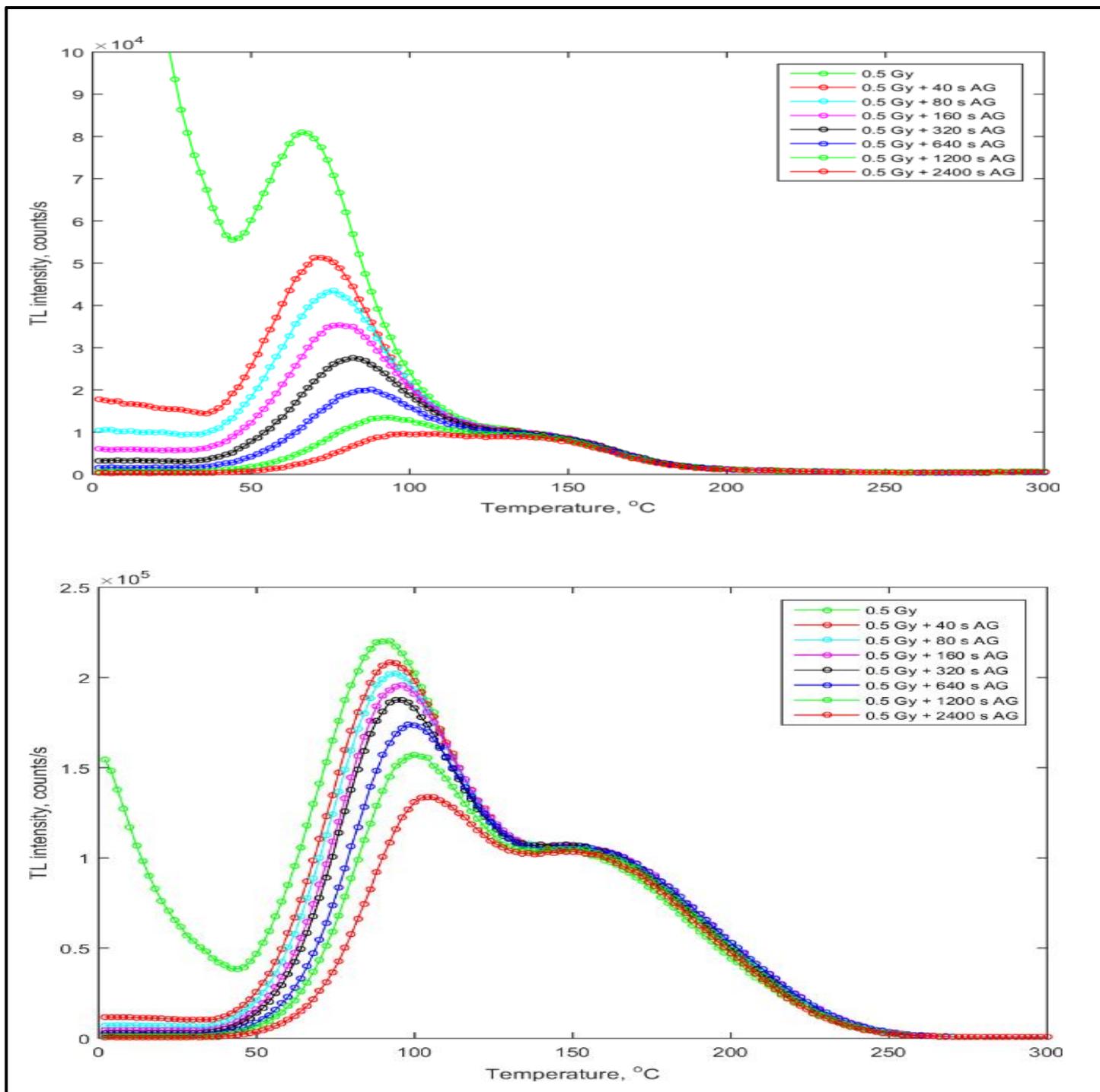


Figura 21- Curvas de brillo de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (arriba) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (abajo) con previa irradiación beta de 0.5Gy y una pausa programada que se fue extendiendo de 40 s a 2400s bajo oscuridad.

En la figura 22 mostramos la intensidad de AG de los polvos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ en función del tiempo después de ser excitado con 5Gy de radiación beta. El decaimiento de las curvas son similares y muestran que ambos fósforos emiten luz durante mucho tiempo, hasta 220h resguardados en la oscuridad, esto es equivalente a 440 y 350 cuentas por segundo, siendo mucho mayores al fondo medido que es de 10 a 30 cuentas por segundo. Cabe destacar que el fosforo co-dopado con neodimio muestra un pequeño retraso en el vaciado de los portadores de carga debido a una mayor intensidad contra el tiempo a partir de 20h de decaimiento.

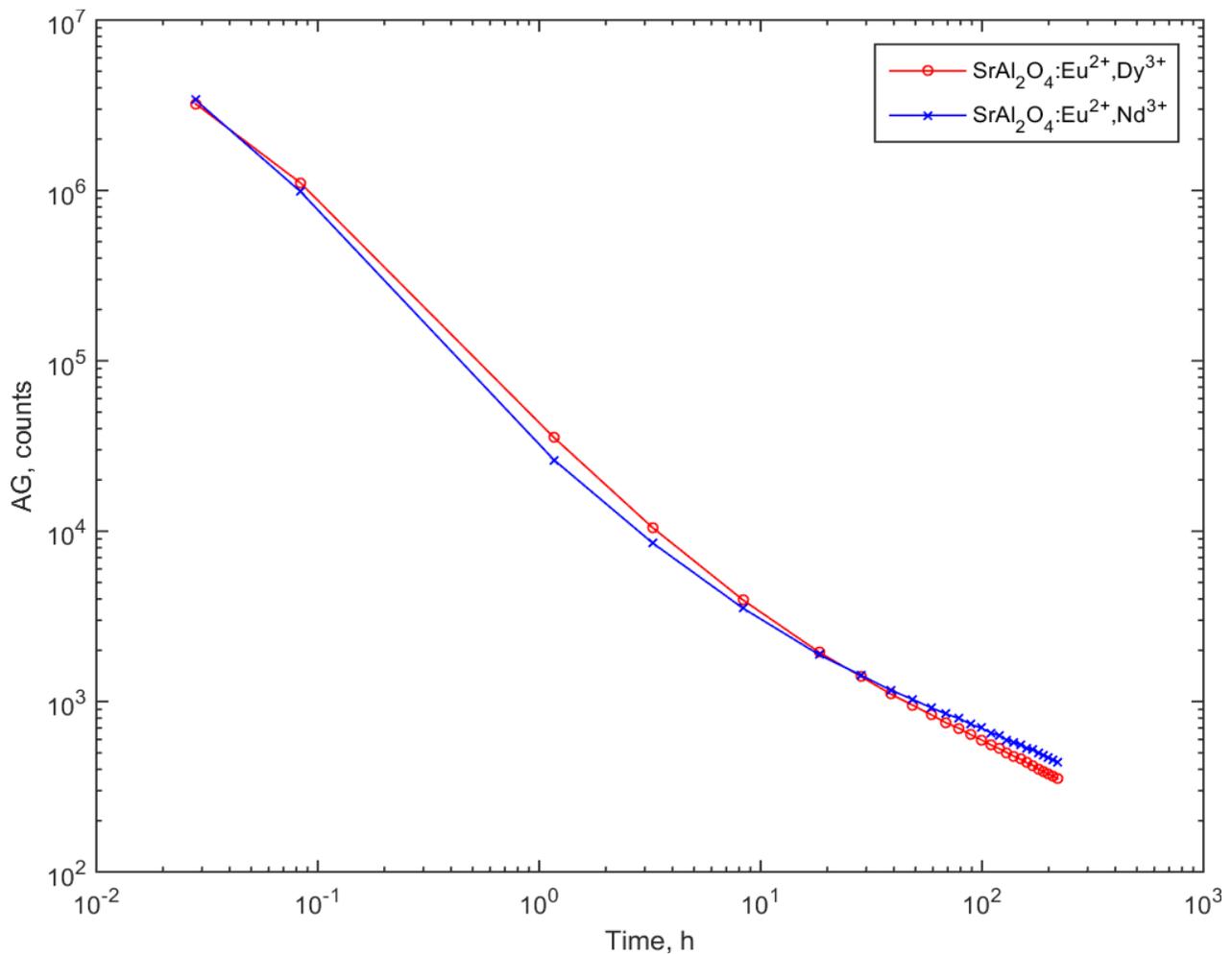


Figura 22- Intensidad de la Luminiscencia persistente para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ resguardados en la oscuridad. Las muestras fueron irradiadas con betas a 0.5Gy.

2.3.2.7-Luminiscencia Ópticamente Estimulada

El fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada es observado en las muestras previamente irradiadas con 0.5 Gy de radiación beta. Las respuestas de OSL se esperan con interferencia propia de AG. A continuación, se presenta las siguientes figuras.

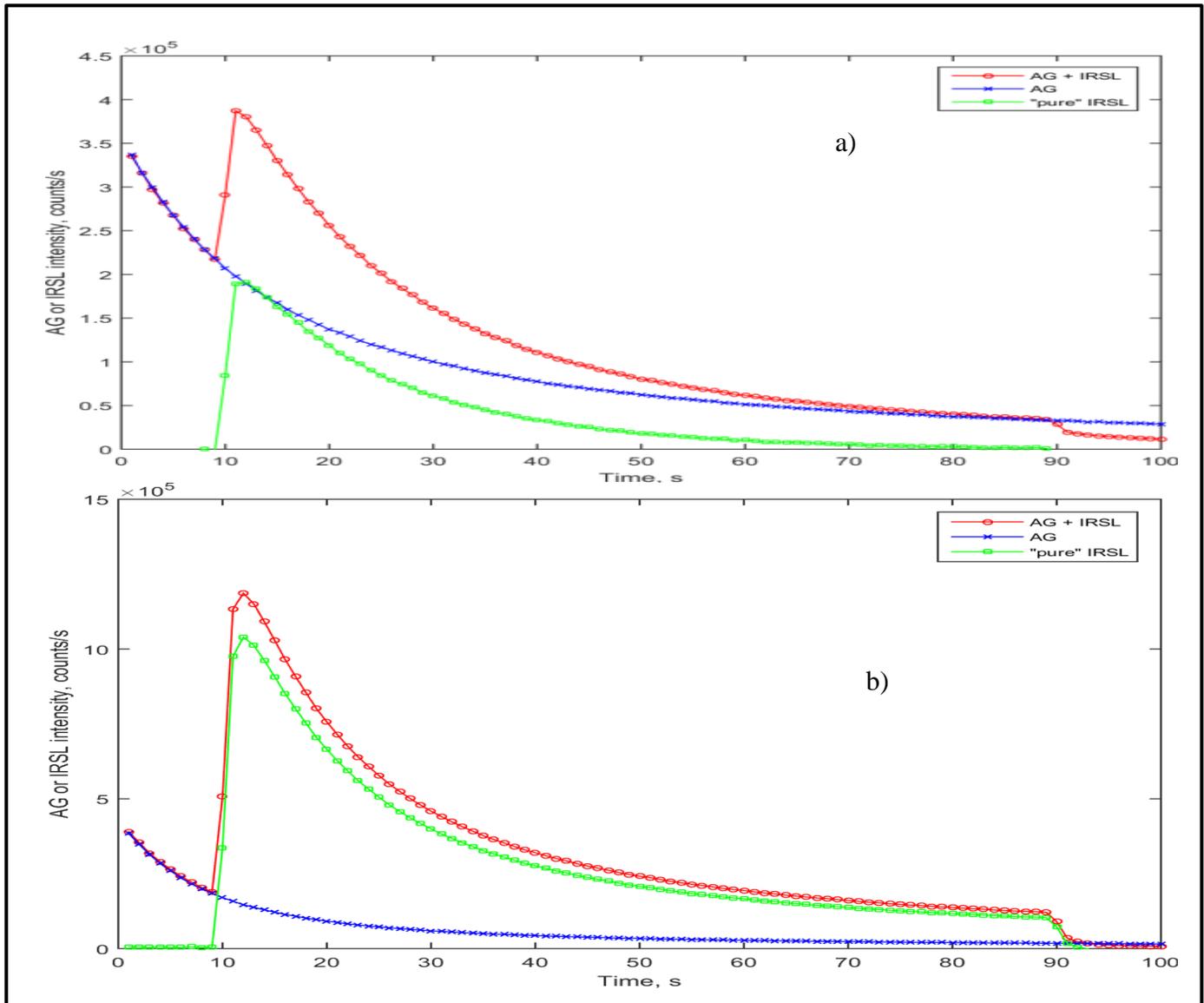


Figura 23- Luminiscencia Persistente (AG) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada en el IR (OSL IR) en los fósforos a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ registradas después de una irradiación beta de 0.5 Gy. Las curvas de AG son tomadas sin estimulación IR, posteriormente las señales son recolectadas de manera combinada (AG+OSL IR) de manera similar a las curvas de AG pero con estimulación del IR. La curva de OSL IR "pura" es la diferencia entre las curvas de AG+OSL IR y curvas de AG.

Las curvas de decaimiento de AG fueron recolectadas después de irradiar con 0.5 Gy de radiación beta.

La combinación de las curvas AG+OSL IR fue recolectada de forma similar que las curvas de AG, pero con la estimulación de luz Infrarroja entre 10 y 90 s. Esta combinación muestra claramente el efecto de estimulación con 830 nm sobre la luminiscencia del mismo fósforo irradiado con betas. Cuando la estimulación del IR es encendida, la intensidad de la luminiscencia incrementa fuertemente debido al vaciado de trampas por la luz. La estimulación adicional disminuye la luminiscencia, que se desintegra más rápidamente que el AG. Una vez apagada la estimulación, la intensidad de la luminiscencia desciende rápidamente hasta igualar el nivel de fondo del efecto OSL IR, que depende de la fuente de la estimulación. La diferencia entre ambas curvas puede ser considerada como las curvas de OSL IR "puras" para ambos fósforos (curvas verdes) mostradas en la figura 23.

Para el fósforo co-dopado con disprosio la señal AG es suficientemente alta y el IRSL "puro" es notablemente menor que el AG + IRSL combinado. Por el contrario, para el fósforo co-dopado con neodimio, el IRSL "puro" está próximo al AG + IRSL combinado. La comparación directa muestra que las curvas de desintegración de IRSL "puras" son casi las mismas para ambos fósforos y exhiben un comportamiento estándar para la luminiscencia ópticamente estimulada por ondas continuas.

La exposición de los fósforos a la iluminación con infrarrojo influye fuertemente en la respuesta de Termoluminiscencia. En la figura 24 se muestran las curvas de TL para ambos fósforos expuestas previamente a radiación beta, y después de la lectura de AG y OSL IR. La lectura de AG de 100s reduce un 10% el pico de TL localizado a 60°C del fosforo co-dopado con disprosio, y en el fósforo co-dopado con neodimio, no se muestra cambios en los picos de TL. Por otra parte, la estimulación a un tiempo de 80s con 830 nm para ambos fósforos, en conjunto con el AG, destruyen significativamente los picos de bajas temperaturas. Esta respuesta nos lleva a concluir que la señal de OSL IR está relacionada con la liberación de electrones con 830nm de luz de trampas responsables de los picos de TL a 60°C y 140°C del fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$

y para el fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ la luz infrarroja afecta a los picos de 80°C y 160°C . Los picos de altas temperaturas no se ven afectados por la luz IR en ambos fósforos.

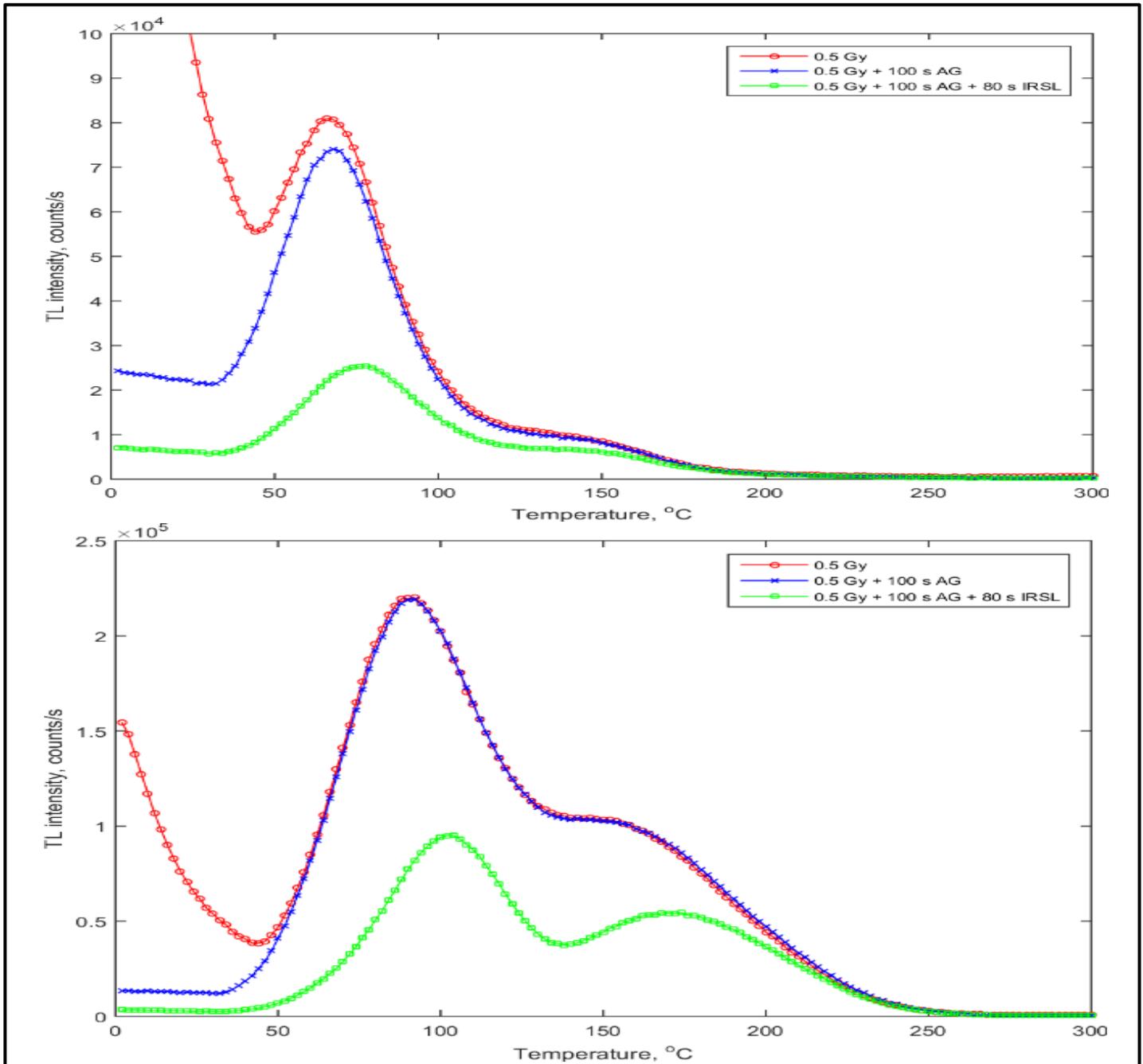


Figura 24- Curvas de TL para los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (arriba) y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (abajo) tomadas después de irradiación beta con 0.5 Gy, después de medición AG de 100s y después de medición combinada de AG+OSL IR (100s de estimulación OSL IR entre 10 y 90s).

2.4-Conclusiones

Los fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ fueron sintetizados vía combustión seguido de un tratamiento térmico a 1150°C por 6 horas logrando obtener la fase monoclinica. Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido y transmisión corroboran la presencia de estructuras micro y nanoestructuradas en forma de nanofibras en ambos fósforos respectivamente.

La fotoluminiscencia mostró máximos de 515nm para ambos fósforos reportado para Eu^{+2} en la matriz de aluminatos de estroncio, y sus transiciones electrónicas posibles.

El fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ expuesto a radiaciones beta muestra un pico de TL intenso aproximado a los 60°C y un pico más débil a 140°C , mientras que el fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ muestra picos a 80 y 160°C . Ambos materiales presentan picos de TL débiles entre 250 y 420°C . El vaciado térmico de las trampas responsables de los picos a bajas temperaturas de TL crea una luminiscencia altamente persistente, que gradualmente se desvanece permaneciendo hasta los 220h en la oscuridad. Este comportamiento es similar en ambos fósforos, sin embargo, el $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ muestra una ligera ventaja en su luminiscencia persistente ya que mantiene su intensidad ligeramente arriba con respecto a $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ debido a la presencia de 3 señales de TL a altas dosis.

La estimulación IR de los fósforos irradiados $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ crean una buena respuesta de OSL IR, con un comportamiento similar para ambos fósforos. Se observa una fuerte influencia de la OSL IR en los picos de bajas temperaturas para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ vistos en 60 y 140°C al igual que los picos a 80 y 160°C de fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

CAPITULO III

3.1- Aluminato de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ co-dopados

El nuevo fósforo de Matsuzawa, reportado en 1996 fue publicado con la fórmula $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , donde se mostraba un fuerte centro de emisión en 520 nm, el cual daba como resultado un material con luminiscencia altamente persistente en la región visible del verde (Matsuzawa et al., 1996). El nuevo material podía mantener una luminiscencia por más de 16 h en comparación con los sulfuros de Zinc dopados. Posteriormente, y basados en el compuesto matriz para este capítulo, Smets y colaboradores publicarían el fósforo persistente $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$ el cual emitía en la región azul-verde del espectro sin reportar luminiscencia persistente (Eeckhout et al., 2013). Posteriormente se sintetiza el fósforo co-dopado $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ el cual reportaron como un fósforo altamente persistente con emisiones en 495nm (Smets, 1987).

Dentro de este capítulo describiremos la síntesis, morfología y propiedades luminiscentes de dos fósforos a base de la matriz $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$.

3.2- Síntesis de Aluminatos de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ co-dopados

Dos fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ fueron preparados vía combustión como se describe a continuación.

Los precursores utilizados en cada reacción fueron $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Nd}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de la marca Sigma Aldrich, con una relación estequiometrica 4:14M de Sr/Al y una cantidad de 0.17%mol de ácido Bórico (H_3BO_3) como fundente. La concentración de Europio es 4% mol dentro de la reacción estequiometrica para obtener ambos fósforos. Para el fósforo que contiene disprosio, se añadió 8%mol y 8%mol de neodimio para el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$

Todos los precursores fueron disueltos en 15 mL de agua desionizada y se agito por aproximadamente 45 minutos en un vaso de cuarzo hasta obtener una mezcla transparente y homogénea. Posteriormente se añadieron 7.5 g de urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como combustible. La solución se llevó a un horno precalentado a 600°C , minutos después la síntesis inició con una reacción exotérmica violenta. Después de esto se obtuvieron los fósforos co-dopados en forma de hojuelas blancas. Posteriormente se molieron para la reducción de tamaño hasta obtener polvo fino de ambos fósforos. Los polvos fueron llevados a sinterizado bajo atmosfera de carbón hasta 1150°C por 6 h. Los polvos fueron resguardados de la luz hasta los procesos de caracterización.

Para la obtención de las mediciones de luminiscencia, los polvos sintetizados fueron sometidos a una prensa en la cual se elaboraron pastillas con 0.04 g de peso a 1 tonelada de presión por 5 minutos. Las pastillas obtenidas poseen 6 mm de diámetro. El molde para la prensa fue elaborado en base a acero inoxidable. Adicionalmente se trabajó con polvo en cantidades de 0.003g fijados en planchetas del equipo Risø con acetona.

3.3- Caracterización de Aluminatos de Estroncio $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Nd^{+3} co-dopados

Los equipos y condiciones de caracterización fueron descritos en el Capítulo II y se siguieron la metodología descrita en el capítulo 2.3.

2.3.1-Resultados y Discusión

A continuación se muestran los resultados comparativos de los aluminatos de estroncio co-dopados $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Dy^{+3} y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Nd^{+3}

2.3.2.1- Difracción de Rayos X

Los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Dy^{+3} y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{+2} , Nd^{+3} fueron expuestos a rayos x y se lograron obtener difracción de rayos X en ambos polvos, como se muestra en la figura siguiente.

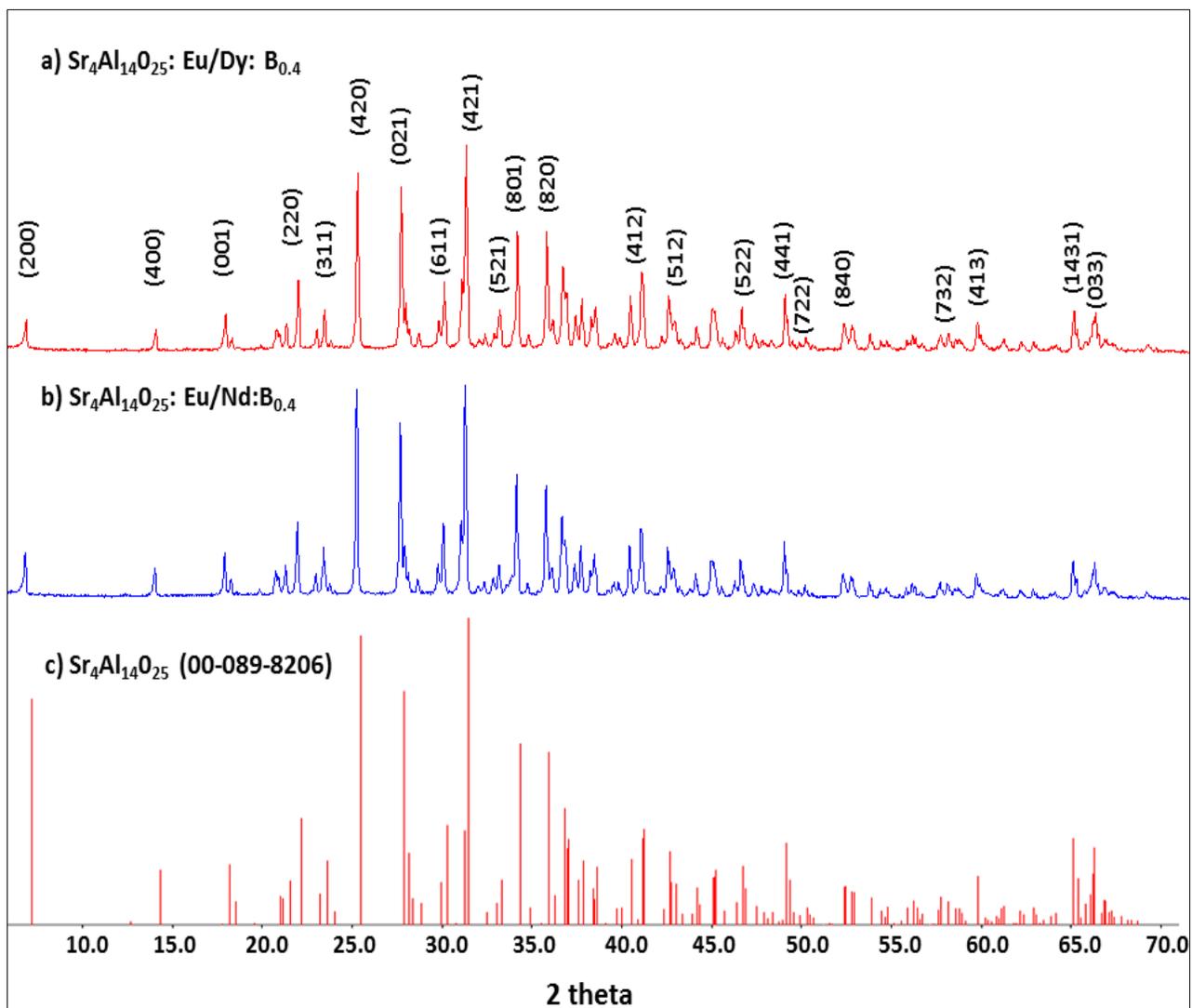


Figura 25- Patrones de difracción de Rayos X de los fósforos a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ y los patrones de referencia de c) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.

En la figura 25 mostramos los patrones de difracción obtenidos de ambos fósforos y se comparan con los patrones de difracción de referencia para la matriz $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. Las muestras presentan picos mayoritarios que coinciden con los picos de la carta cristalográfica ICDD PDF 00-089-8206 como referencia a $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ en su forma ortorrómbica, por lo que se considera esta fase presente en ambos fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$.

3.3.2.2- Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva

A continuación, se muestran imágenes tomadas con el Microscopio electrónico de Barrido SEM.

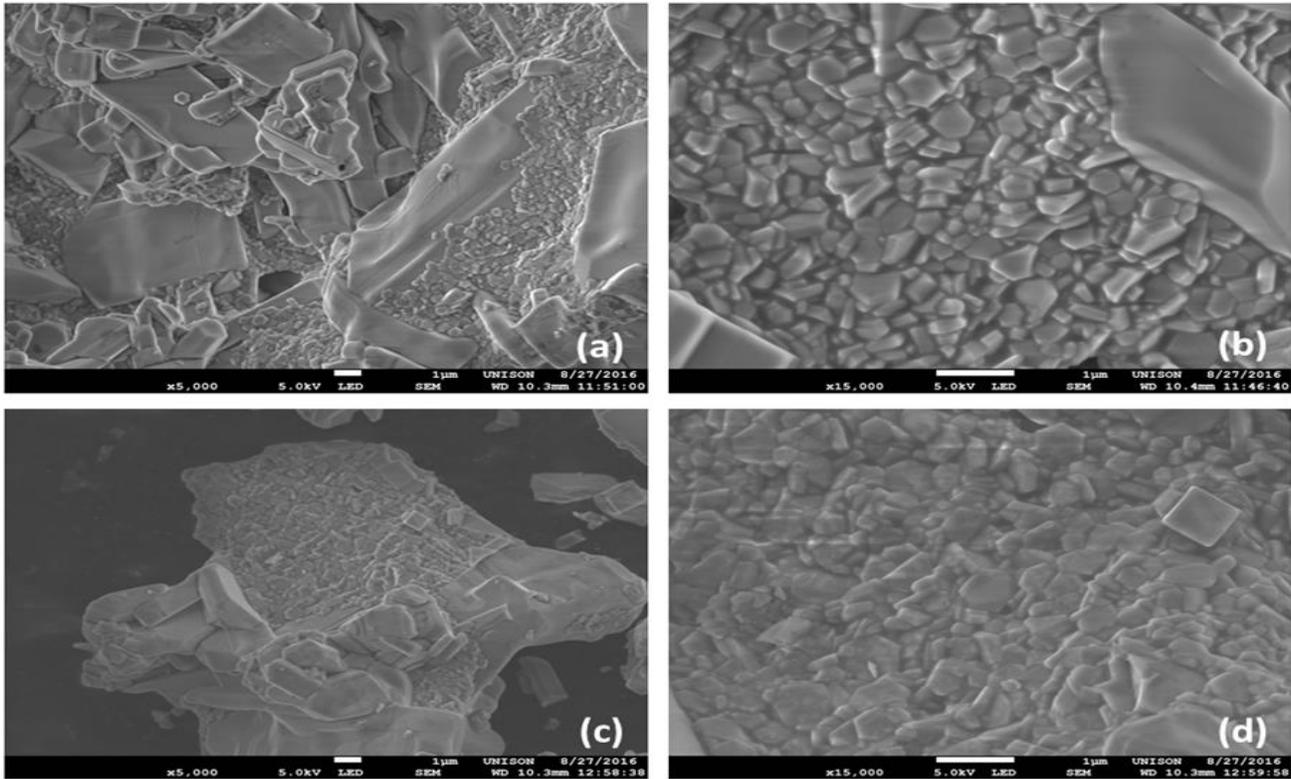
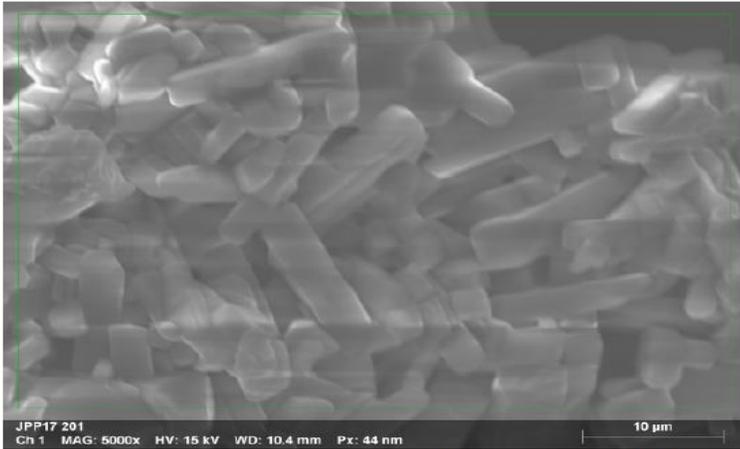


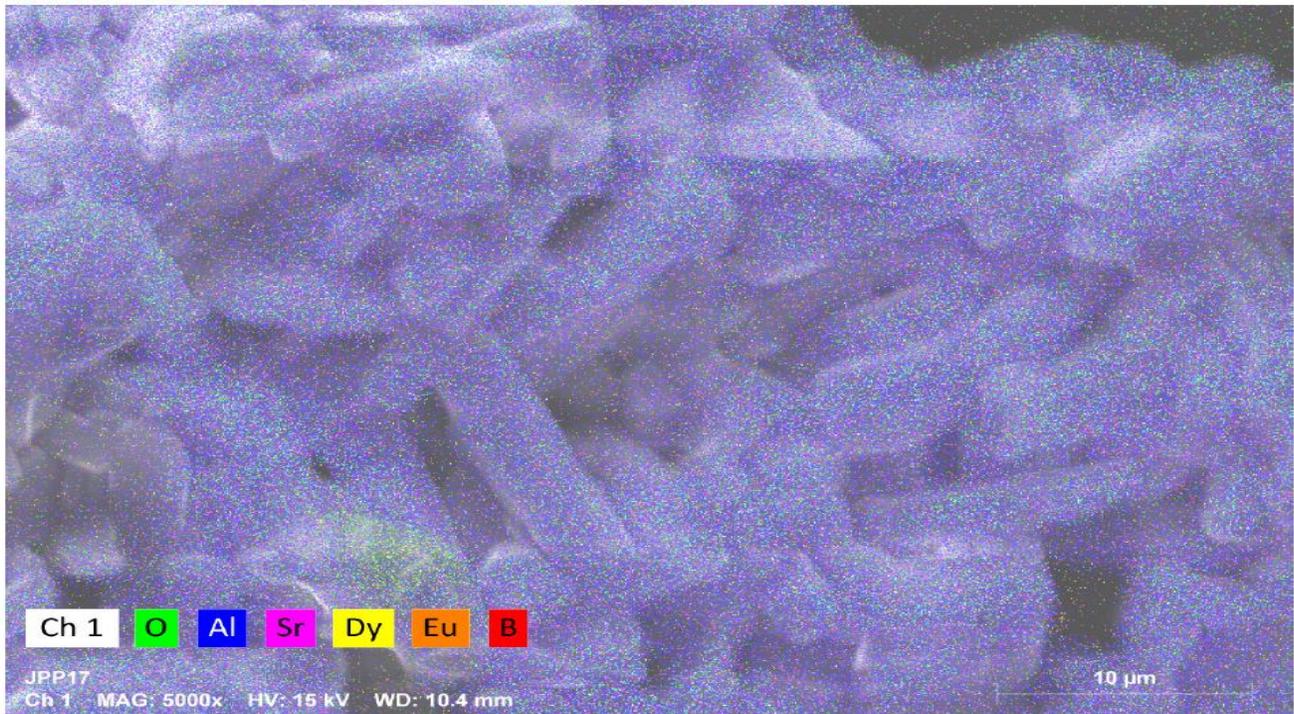
Figura 26- Micrografías SEM para (a, b) Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²,Dy⁺³ y (c, d) Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²,Nd⁺³ con magnificaciones de 5,000x (a, c) y 15,000x (b, d).

Las imágenes obtenidas en las muestras Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²,Dy⁺³ y Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²,Nd⁺³ muestran grietas, hojuelas y poros desarrollados en la síntesis por combustión al escape de gases en la reacción exotérmica y posterior tratamiento térmico, característicos de esta técnica de síntesis a estas escalas. Todas las muestras reflejan superficies micro y nanoestructuradas de diferentes tamaños.

A continuación, se muestra las imágenes de la medición proporcionadas por el Microscopio Electrónico de Barrido SEM FE-SEM JEOL modelo JSM-7800F y la Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP17 201	8/27/2016	12:03:48 PM	15.0 keV	5000x	10.4 mm



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP17	8/27/2016	12:04:38 PM	15.0 keV	5000x	10.4 mm

Figura 27- Mapeo elemental por Espectroscopia de Rayos X en Energía Dispersiva EDS de fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$.

Las imágenes EDS de la figura 27 y 28 muestran la presencia de los elementos oxígeno (verde), aluminio (azul), estroncio (rosa), disprosio (amarillo), europio (anaranjado) y boro (rojo) en todas la zonas de la imagen referencia (blanco y negro).

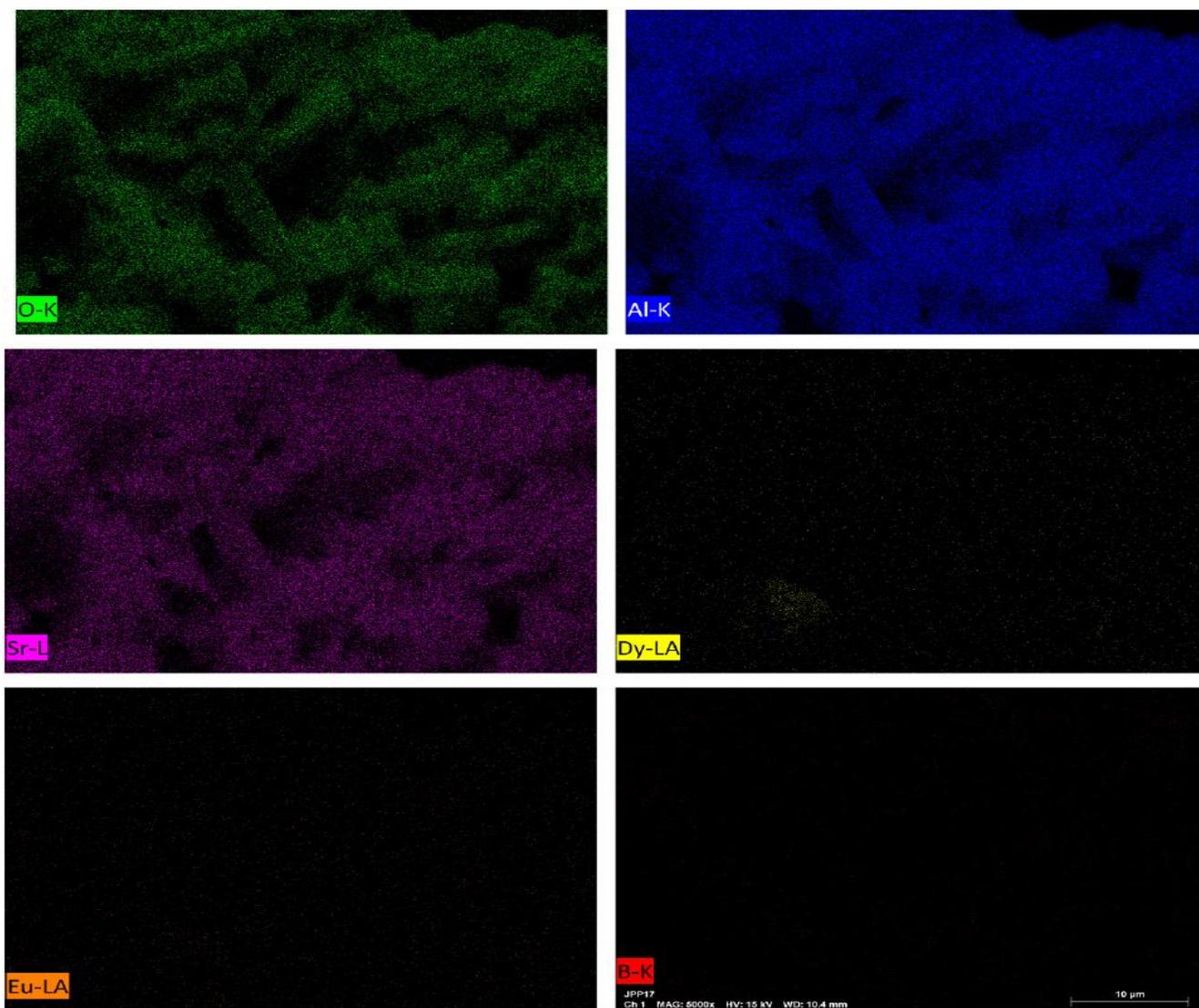
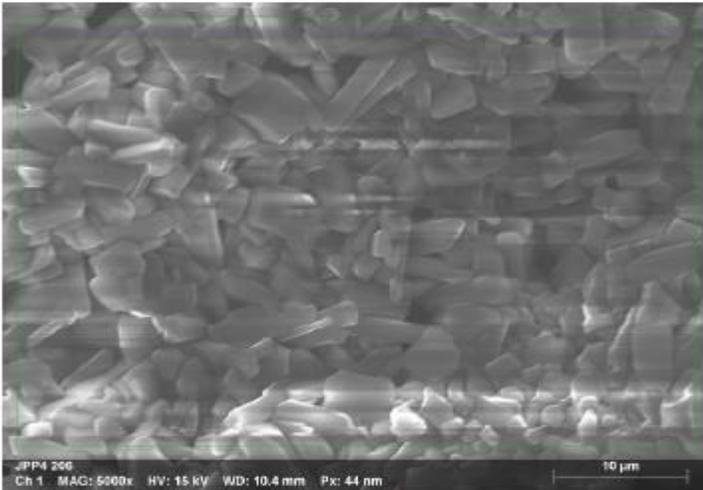


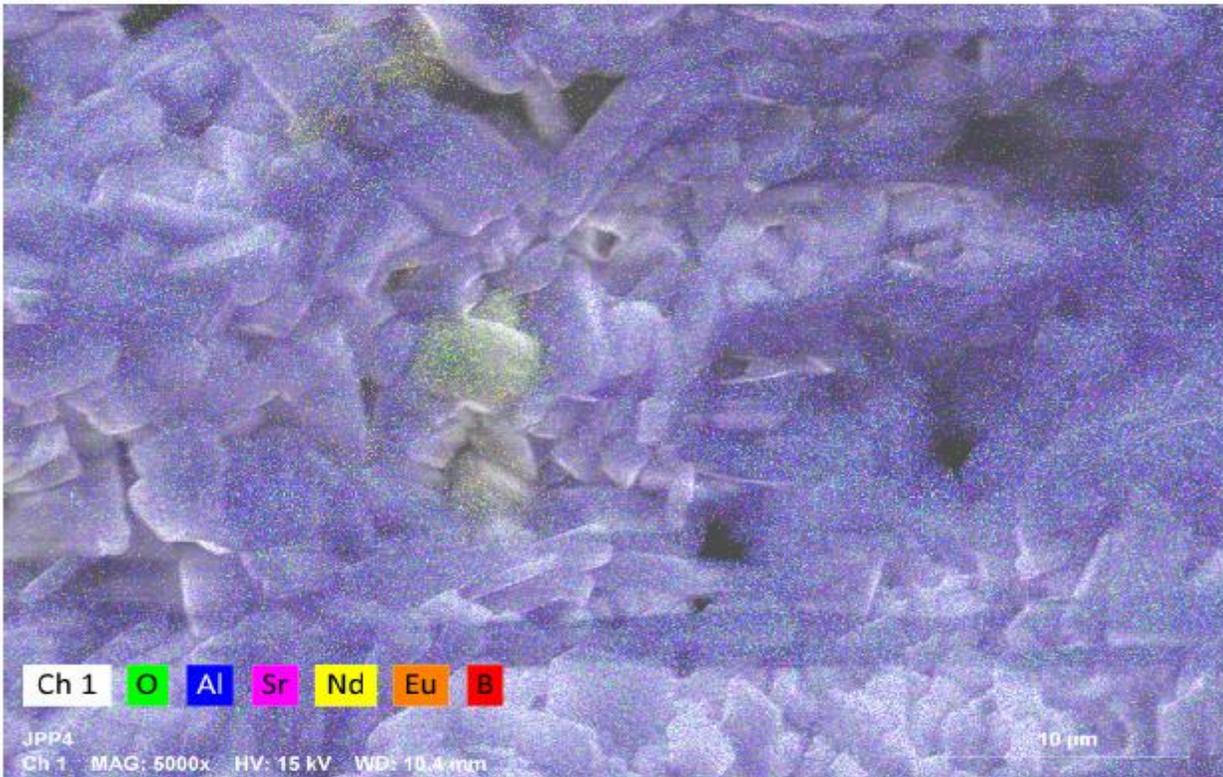
Figura 28- Mapeo EDS para la muestra $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2},Dy^{+3}$. Se aprecian zonas preferenciales para el oxígeno, estroncio, aluminio.

Tabla 6- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu⁺²,Dy⁺³. La suma de 103.79 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	106563	35.19	33.90	52.73	3.97	11.30
Aluminium	13	438057	32.54	31.36	28.92	1.53	4.70
Strontium	38	194497	30.63	29.51	8.38	1.26	4.11
Dysprosium	66	1551	0.70	0.67	0.10	0.05	7.80
Europium	63	894	0.31	0.30	0.05	0.04	12.88
Boron	5	779	4.42	4.26	9.81	1.10	24.89
		Sum	103.79	100.00	100.00		



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP4 206	8/27/2016	1:17:47 PM	15.0 keV	5000x	10.4 mm



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
JPP4	8/27/2016	1:18:37 PM	15.0 keV	5000x	10.4 mm

Figura 29- Mapeo elemental por Espectroscopia de Rayos X en Energía Dispersiva EDS de fósforo $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{+2},Nd^{+3}$.

El mapeo Elemental para la muestra $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ localizo todos los elementos dentro de la imagen seleccionada; oxígeno (verde), aluminio (azul), estroncio (rosa), neodimio (amarillo), boro (rojo) y europio (anaranjado).

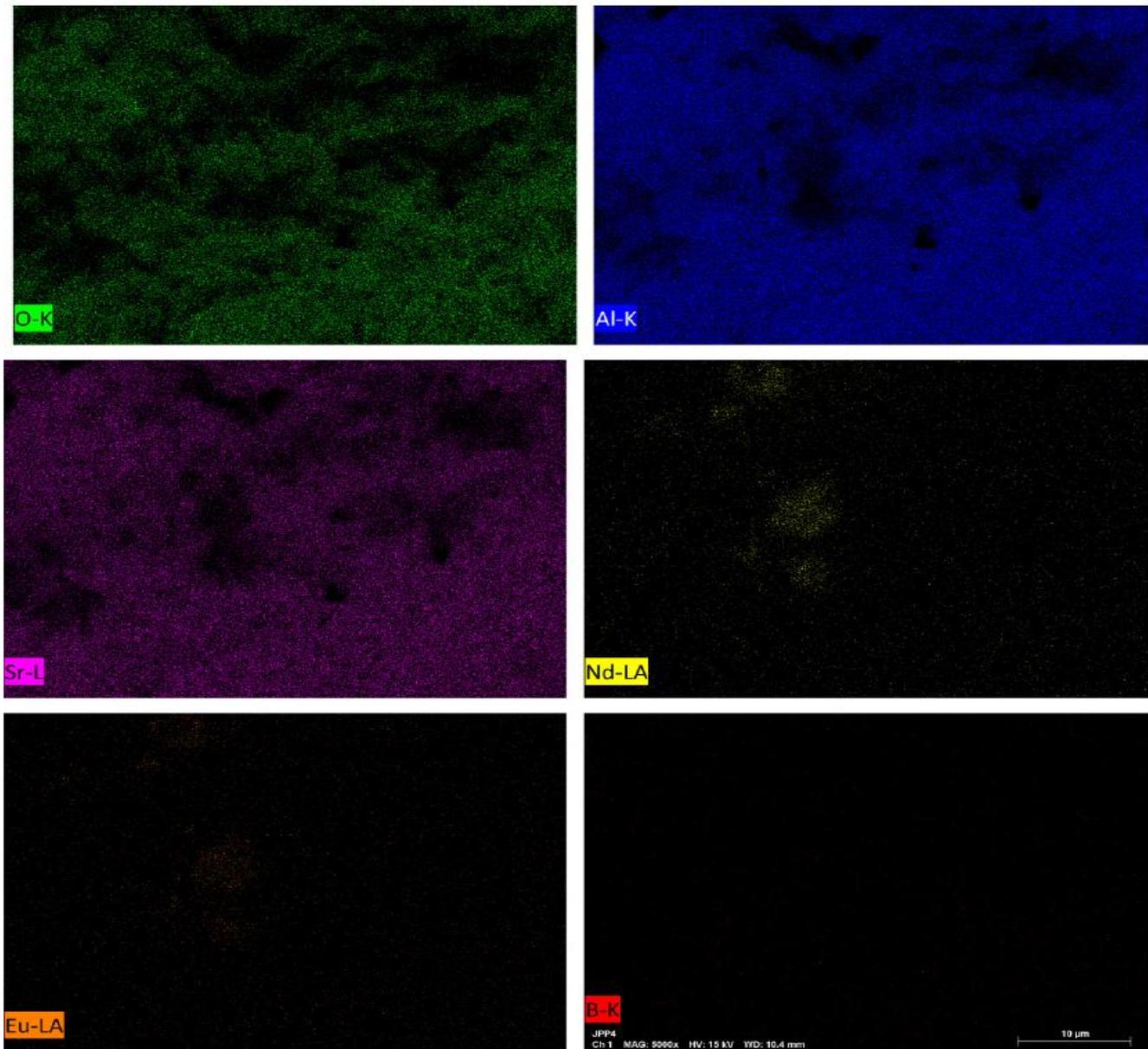


Figura 30- Mapeo químico de los elementos independientes dentro del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. Imagen con pixeles azules representa la localización del oxígeno en la imagen de SEM, El color verde representa la localización para oxígeno, el color azul es respuesta a la localización de aluminio, el estroncio está representado por pixeles color rosa, neodimio está representado por el color amarillo y europio por color anaranjado.

Tabla 7- Porcentaje atómico de composición de la zona tomada como referencia para el análisis del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$. La suma de 106.36 representa el porcentaje obtenido por el mapeo total más el error añadido.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	114486	36.04	33.89	53.11	4.06	11.25
Aluminium	13	443695	32.26	30.33	28.19	1.52	4.70
Strontium	38	204933	31.15	29.29	8.38	1.28	4.10
Neodymium	60	6581	1.77	1.66	0.29	0.08	4.63
Europium	63	1754	0.59	0.55	0.09	0.05	8.29
Boron	5	853	4.55	4.28	9.93	1.10	24.24
		Sum	106.36	100.00	100.00		

3.3.2.3- Microscopía Electrónica de Trasmisión

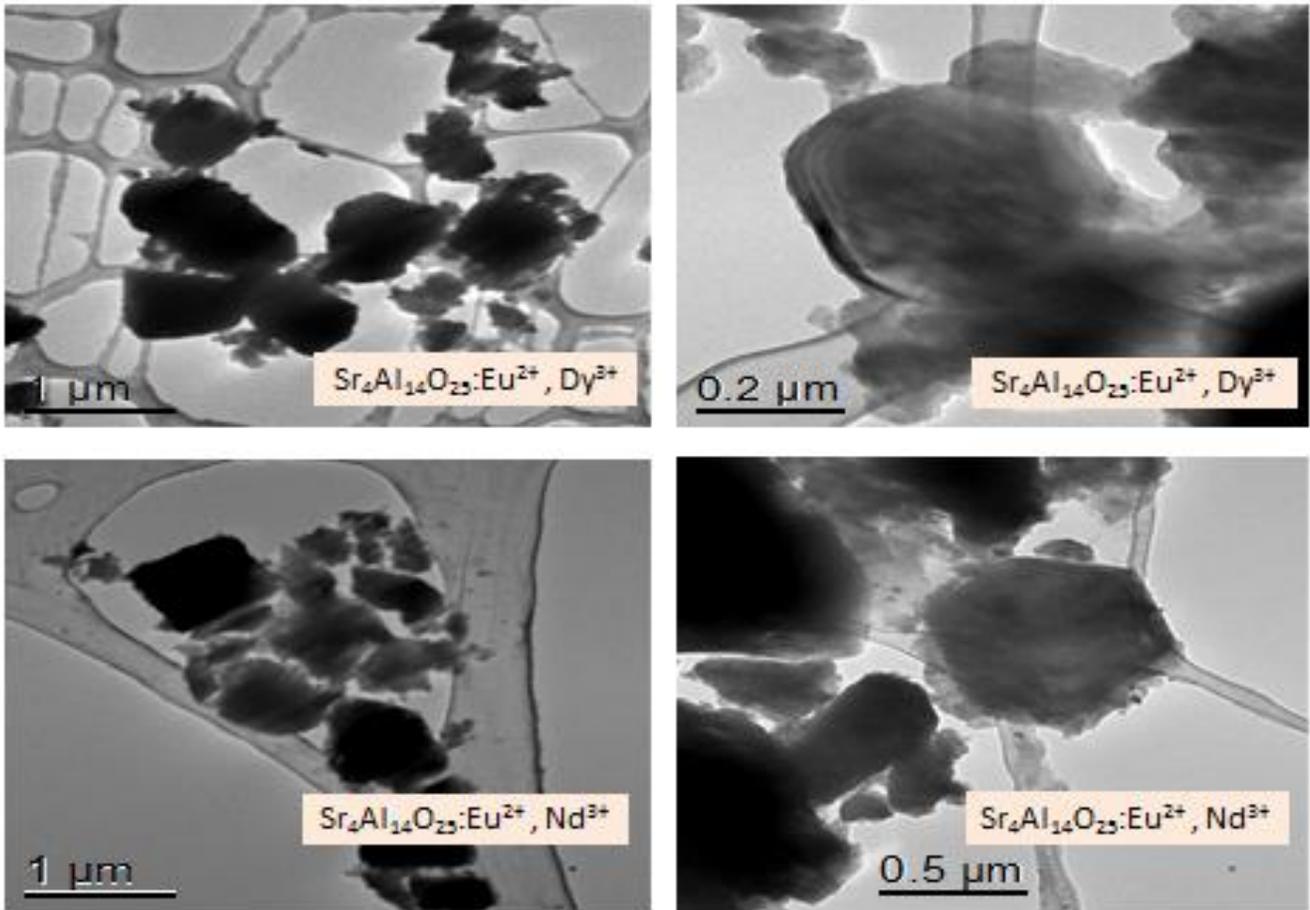


Figura 31- Imágenes de TEM para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ con escalas de 1 μm 0.2μm y 0.5 μm. Las muestras conservan en su mayoría microestructuras a diferentes enfoques.

A diferencia de los fósforos del capítulo II, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ mostraron en su morfología irregular mayoritariamente a microescala y a menor cantidad estructuras irregulares nanométrico. No se observa diferencias relevantes entre los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$.

3.3.2.4- Fotoluminiscencia

A continuación se muestran las respuestas luminiscentes de los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$.

Los espectros de emisión foto luminiscentes de ambos polvos fueron obtenidos excitando las muestras con 366nm para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y 374 nm $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$. La fluorescencia fue detectada entre los 385nm y 700 nm en ambos fósforos con 1 nm de incremento. El tiempo de integración por punto de medida fue de 0.1 s. A continuación, en la figura se muestra el espectro de emisión normalizado al máximo de intensidad. Ambos espectros muestran una banda en 480 nm reportado para la emisión del europio +2 y una banda débil entre 390 y 440 nm. La relación de las banda principal y débil es diferente para los fósforos con neodimio. Estos podrían estar indicando la presencia de iones trivalentes que afectan la emisión del Eu^{2+} o la matriz de óxidos existentes.

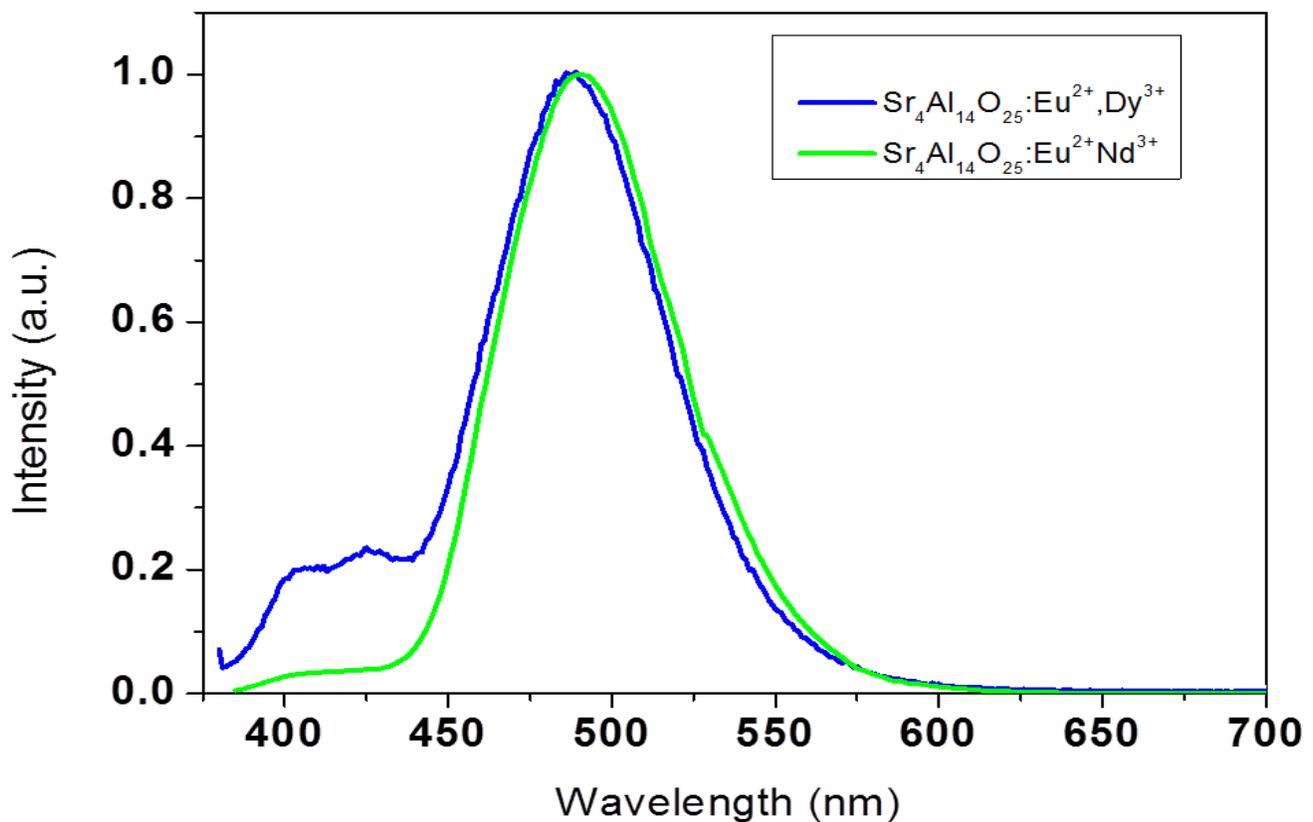


Figura 32- Espectros de fotoemisión de los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (línea azul) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (línea verde) excitados con 366 nm y 374 nm respectivamente.

2.3.2.5- Termoluminiscencia

A continuación incluimos los resultados obtenidos por el fenómeno de Termoluminiscencia en los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

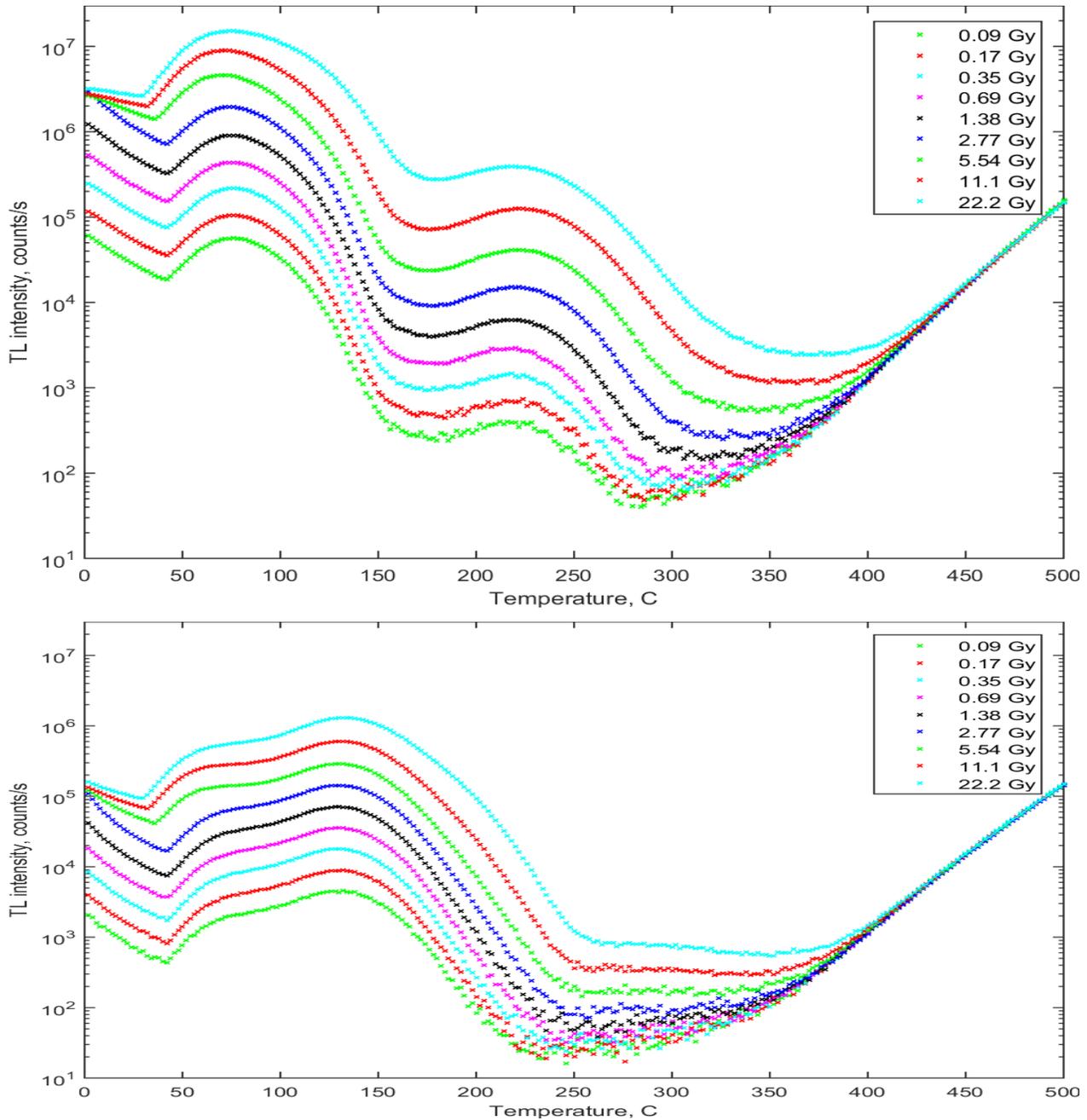


Figura 33- curvas de brillo de (arriba) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y (abajo) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ a diferentes dosis de radiaciones Betas.

En la figura 33 mostramos las respuestas de TL de los materiales previa radiación beta que fueron de 0.09Gy hasta los 22.2 Gy sin saturación, nótese esta diferencia de dosis con respecto al capítulo II, donde se rebasa los 22.2 Gy en materiales nanoestructurados. En la parte inicial de las gráficas (0 a 44°C) se debe a la emisión de AG “guardada” que se ha explicado en el capítulo II. El fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ muestran TL a bajas temperaturas entre 44 y 150 °C . El primer pico muestra un máximo aproximado a 70°C mientras que el segundo pico muestra un máximo aproximado a 100°C con menos intensidad. A altas temperaturas se muestra un pico con un promedio máximo de 230°C que se hace presente en el total de rango de dosis.

La respuesta TL para el $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ previamente irradiado con menos de 1Gy mostró dos picos separados en el rango de baja temperatura, 60°C y 130°C. sin embargo, al aumentar la dosis, se observa la activación de dos picos adicionales en 200°C y 300°C.

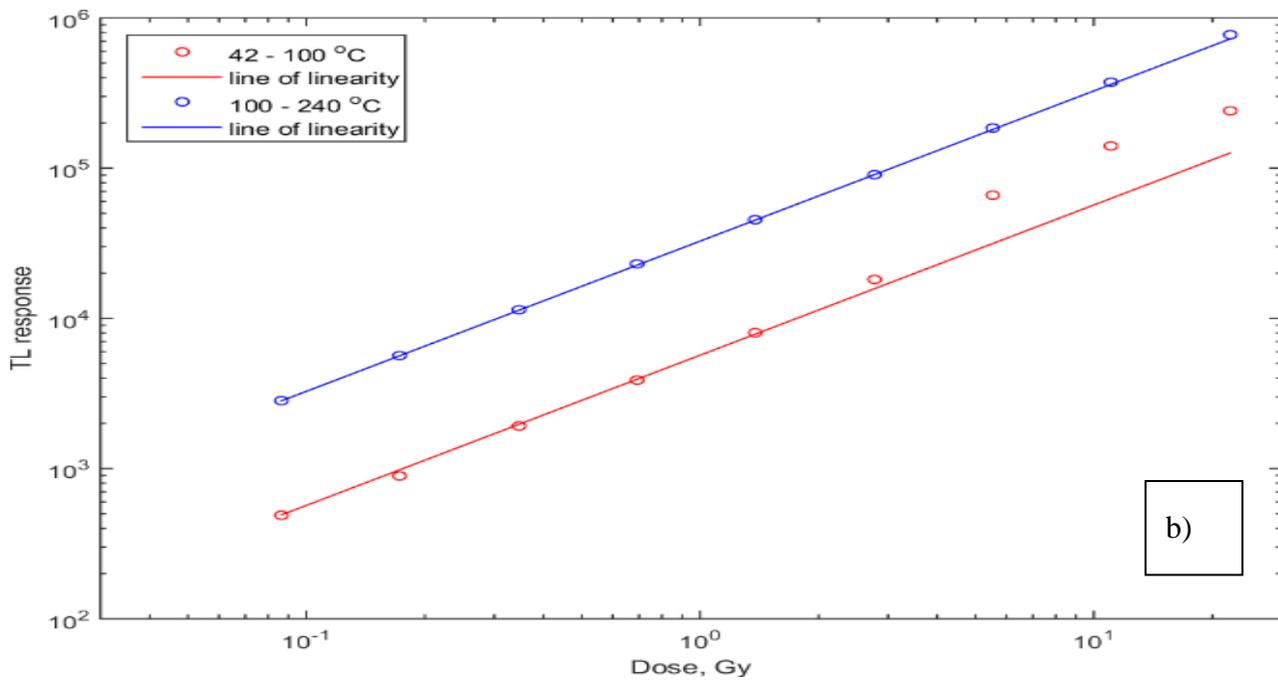
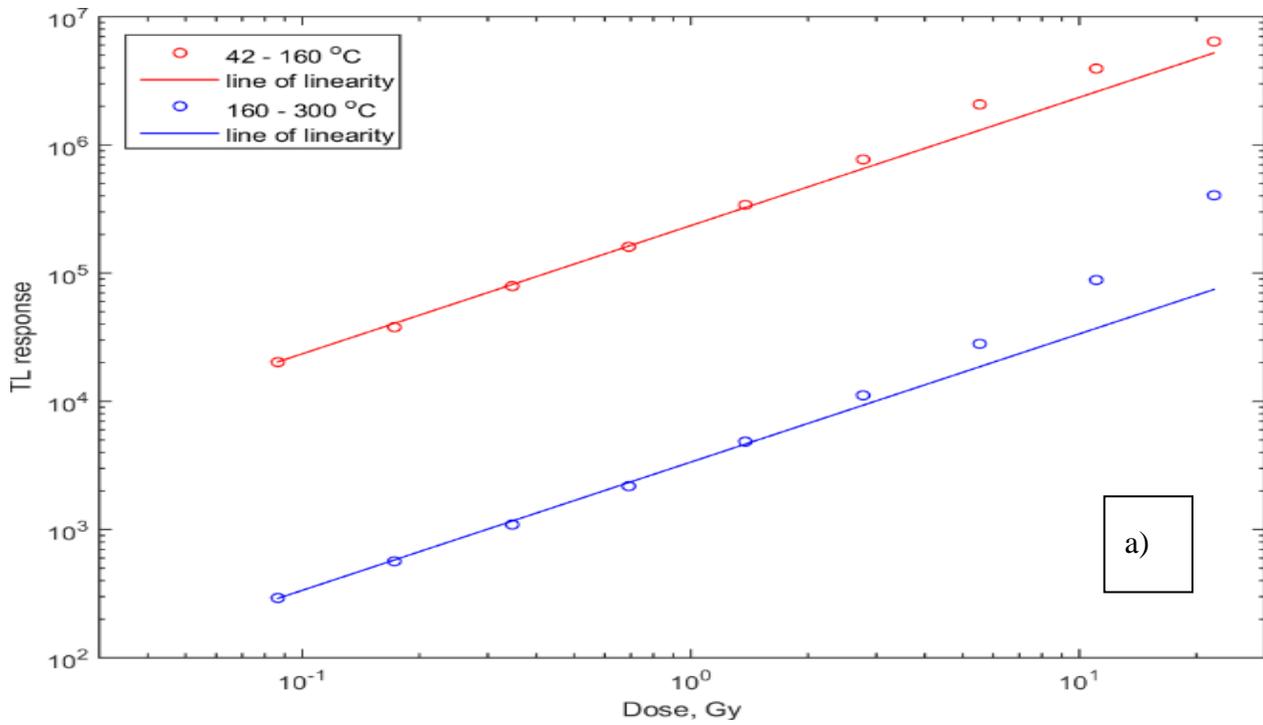


Figura 34- Crecimiento de la respuesta TL integrada de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (arriba) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (abajo) fósforos entre las temperaturas indicadas en función de la dosis beta. Observe la escala logarítmica doble.

La Figura 34 presenta el crecimiento de las respuestas TL integradas de regiones de temperatura baja (42 - 160°C) y altas (160 - 300°C) con dosis beta para a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$. Ambas respuestas crecen linealmente con dosis de hasta 2 Gy y exhiben comportamiento supralineal a dosis más altas. La imagen b) de la Figura 3.9 presenta el crecimiento de las respuestas de TL integradas entre 42 - 100°C y 100 - 240°C con dosis beta para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

3.3.2.6- Luminiscencia Persistente

La respuesta luminiscente persistente a temperatura ambiente para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ es mostrada a continuación. Inmediatamente después de la irradiación con betas a los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ exhiben una emisión de luminiscencia que usualmente se conoce como luminiscencia persistente o AG. A continuación, se muestra las curvas de desintegración AG de los fósforos registrados durante 2400 s después de la irradiación beta con una dosis de 0,5 Gy. Ambas curvas disminuyen gradualmente con la ley de decaimiento similar, pero la intensidad AG inicial del fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ es aproximadamente 10 veces mayor que la del $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

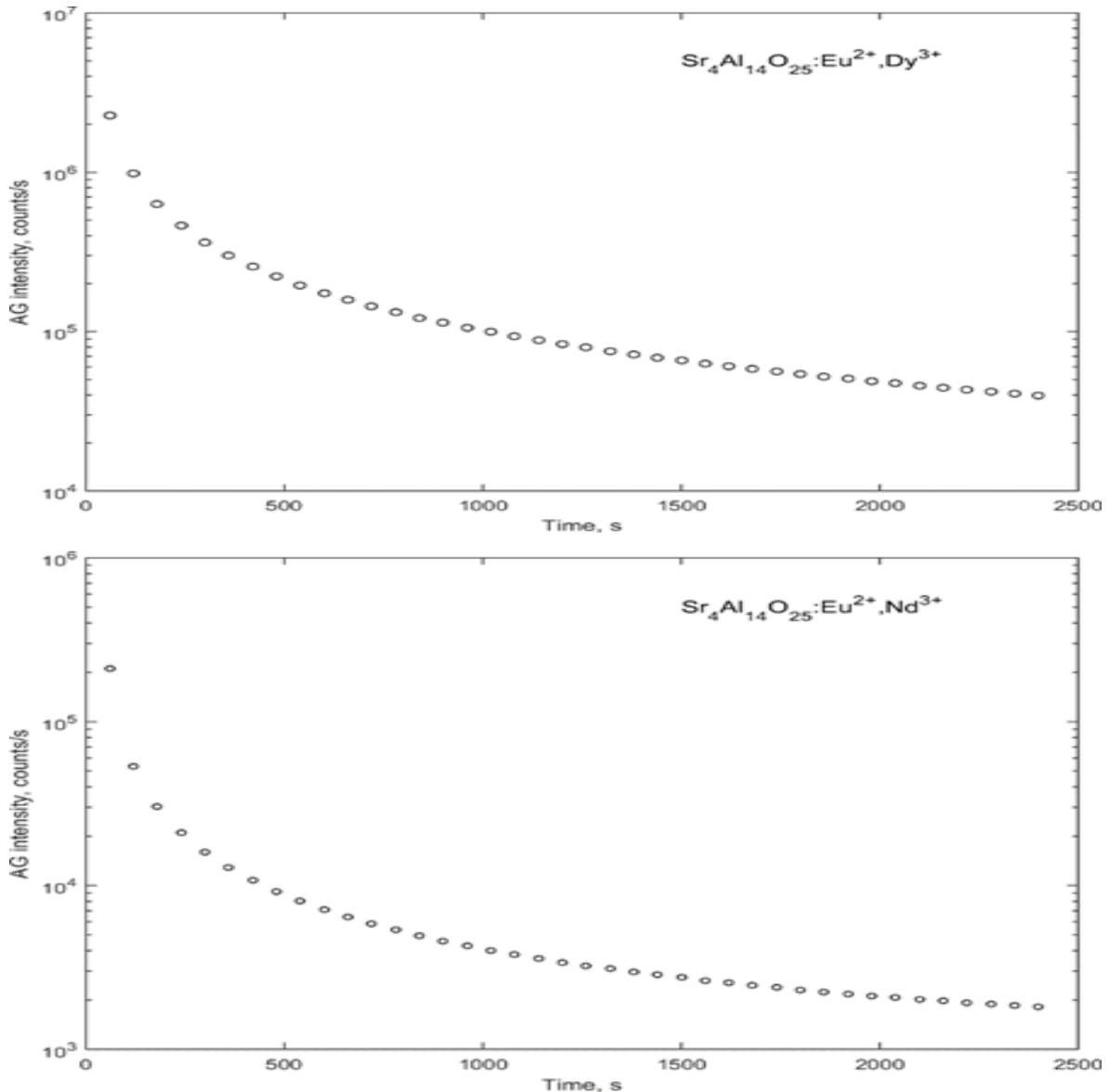


Figura 35- Curvas de luminiscencia persistente (AG) para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ obtenidas después de irradiar con 0.5 Gy de betas. Note la escala logarítmica.

La figura 36 muestra las curvas de TL después de irradiar con betas a 0.5 Gy seguido de lecturas de AG a varios tiempos. Se muestra en desvanecimiento termico donde se logra apreciar que la AG de estos materiales esta asociado a picos de bajas temperaturas: 70° y 60°C para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$, estos picos que se desvanecen en la oscuridad dan origen a picos de más alta temperatura: 130°C . La estabilidad de $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ es medida en un tiempo de almacenamiento inferior a 2400s

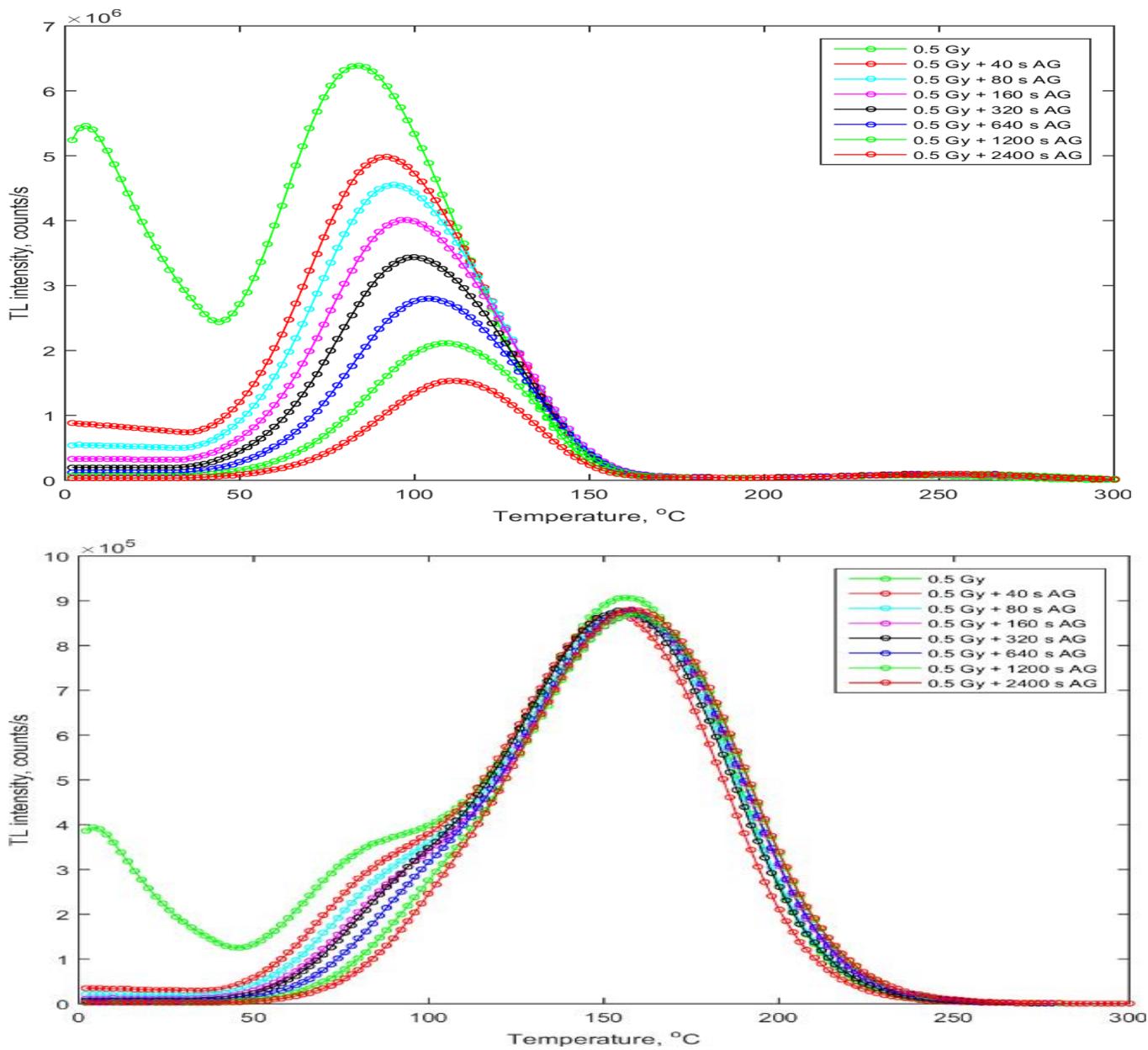


Figura 36- Curvas de brillo TL para los fósforos (arriba) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y (abajo) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ recolectada después de radiación beta a 0.5 Gy y después de decaimiento AG a diferentes tiempos.

La ventaja más importante de los fósforos de larga duración es su capacidad de emitir luz durante mucho tiempo (decenas de horas) después del final de una excitación con luz visible, radiación UV o ionizante. La Figura 37 muestra la intensidad AG de los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ en función del tiempo de resguardo de luz ambiental entre la irradiación beta con 5 Gy y la medición AG. De los resultados obtenidos se desprende que ambos fósforos emiten luz durante mucho tiempo: después de 220 h de almacenamiento, las intensidades AG son iguales a 550 y 2400 cuentas / s. Estos valores son mucho más altos que el nivel de fondo AG, que está entre 10 y 30 cuentas / s. La descomposición monótona de AG para el fósforo co-dopado Dy indica que el proceso de desintegración se debe principalmente al empuje térmico de las trampas Dy responsables del pico TL de 70 ° C. Por otra parte, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ refleja una AG de dos componentes que indican la presencia de dos procesos de decaimiento: rápido y lento. El proceso de decaimiento rápido que domina a menos de una hora podría estar relacionado con el pico de 60 ° C de TL , mientras que la segunda componente podría estar relacionada con el empuje térmico lento de las trampas de Nd responsables del pico TL de 130 ° C. Nótese la inversión de intensidad por parte de la muestra $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ con respecto a la co-dopada con disprosio a partir de las 40 h de decaimiento.

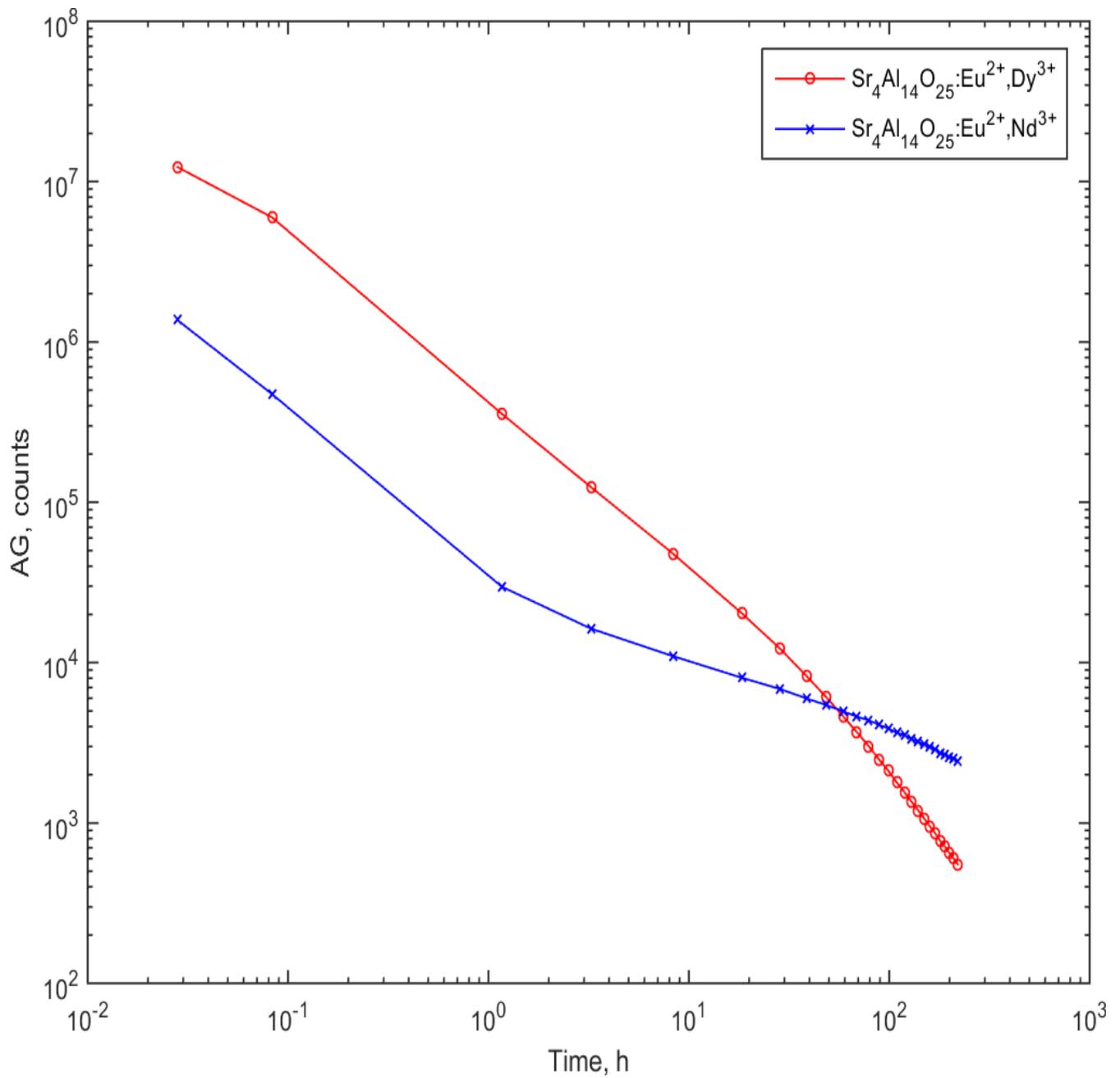


Figura 37- Luminiscencia Persistente (AG) en función del tiempo en oscuridad para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$. Las muestras fueron irradiadas con dosis de 0.5 Gy.

3.3.2.7-Luminiscencia Ópticamente Estimulada

El fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulado se observa en muestras de fósforo previamente irradiadas después de iluminarlas deliberadamente con luz de longitud de onda apropiada. La característica de los fósforos de larga duración es la emisión de luz durante e inmediatamente después del final de la irradiación. Por lo tanto, la luz emitida debido a la estimulación por infrarrojos se acompañará con las respuesta de emisión en general a la estimulación térmica. En otras palabras, el IRSL medido inmediatamente después de la irradiación será acompañado con AG. Esta situación se ilustra en la Figura 38, que presenta curvas de decaimiento de AG, curvas de decaimiento combinadas de AG + IRSL y la curva de diferencias entre ellas para los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ analizados en este capítulo. Las curvas de decaimiento de AG se registraron después de la irradiación beta con 0,5 Gy sin estimulación IR. Las curvas combinadas se registraron de forma similar a las curvas AG, pero con estimulación IR activada entre 10 y 90 s. Las curvas AG + IRSL combinadas muestran claramente el efecto de la estimulación con luz de 830 nm sobre la luminiscencia de los fósforos irradiados con beta. Cuando se activa la estimulación por infrarrojos, la intensidad de la luminiscencia aumenta fuertemente debido al vaciado adicional de las trampas por la luz. La estimulación adicional disminuye la luminiscencia, que se desintegra más rápidamente que la AG. Una vez que se apaga la luz de estimulación, la intensidad de la luminiscencia desciende rápidamente hasta el nivel de fondo del OSL IR, que depende de la potencia de estimulación IR. Las curvas de diferencia podrían considerarse como curvas de OSL IR "puras" suponiendo que la estimulación térmica en el IR crean AG e IRSL independientes. Para el fósforo Dy co-dopado la señal AG es suficientemente alta y el IRSL "puro" es notablemente menor que el AG + IRSL combinado. Por el contrario, para el fósforo Nd co-dopado, el IRSL "puro" está próximo al AG + IRSL combinado. La comparación directa muestra que las curvas de desintegración de IRSL "puras" son casi las mismas para ambos fósforos y exhiben un comportamiento estándar para la luminiscencia ópticamente estimulada por ondas continuas.

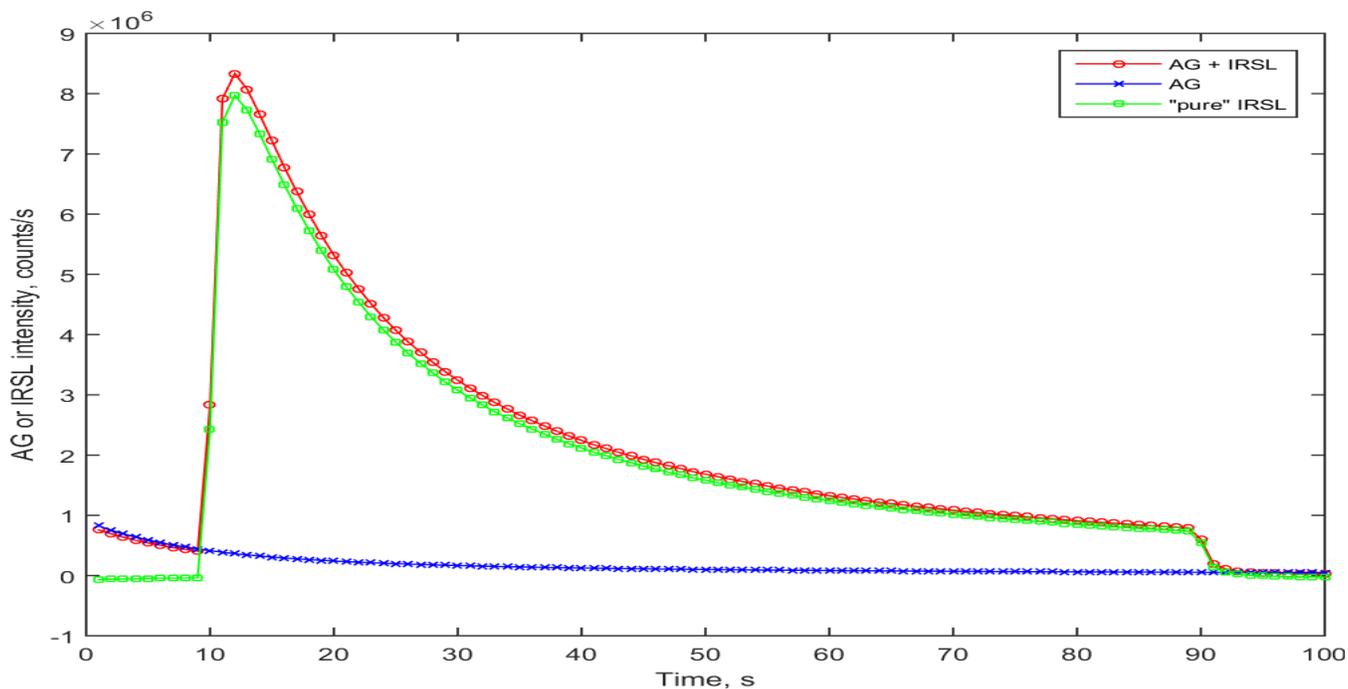
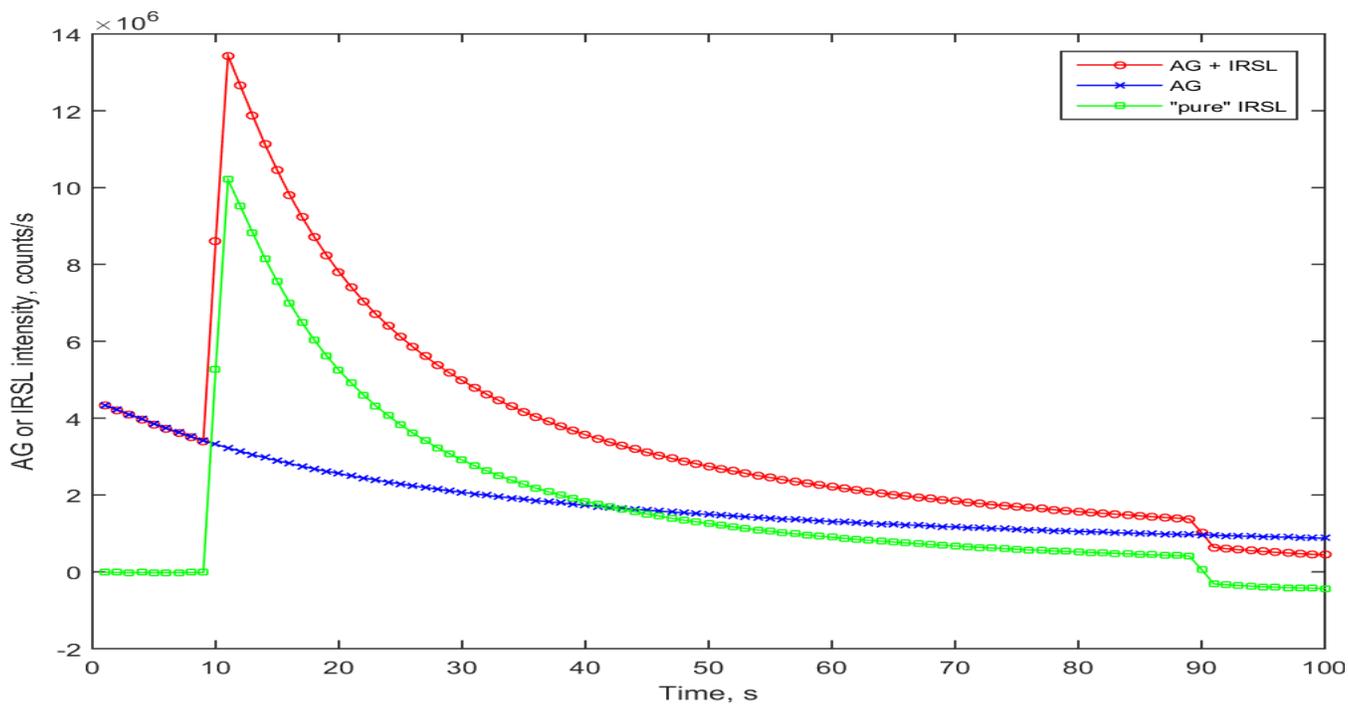


Figura 38- AG y OSL IR dependiente del tiempo para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ (arriba) y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ (abajo) previamente irradiados con 0.5 Gy de betas y con distintos decaimientos de AG. Los detalles se explican en la página 95.

El procedimiento de lectura del OSL IR (iluminación con luz IR) influye fuertemente en las curvas de resplandor TL. La Figura 39 muestra las curvas TL registradas después de la irradiación beta y después de la lectura AG e IRSL. La lectura de 100 s AG reduce aproximadamente un 10% el pico de TL de 70 ° C en el fósforo co-dopado Dy y prácticamente no cambia los picos de TL en el fósforo co-dopado con Nd. Por otra parte, la estimulación de 80 s con luz de 830 nm (procedimiento de lectura IRSL) destruye significativamente los picos TL de baja temperatura en ambos fósforos. Por lo tanto, la señal IRSL está relacionada con la liberación de electrones por 830 nm de luz de las trampas responsables de los picos de 70 ° C y (tal vez) de 100 ° C en los picos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y 70 y 100 ° C en el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. La TL de alta temperatura no se ve afectada por la luz IR en ambos fósforos.

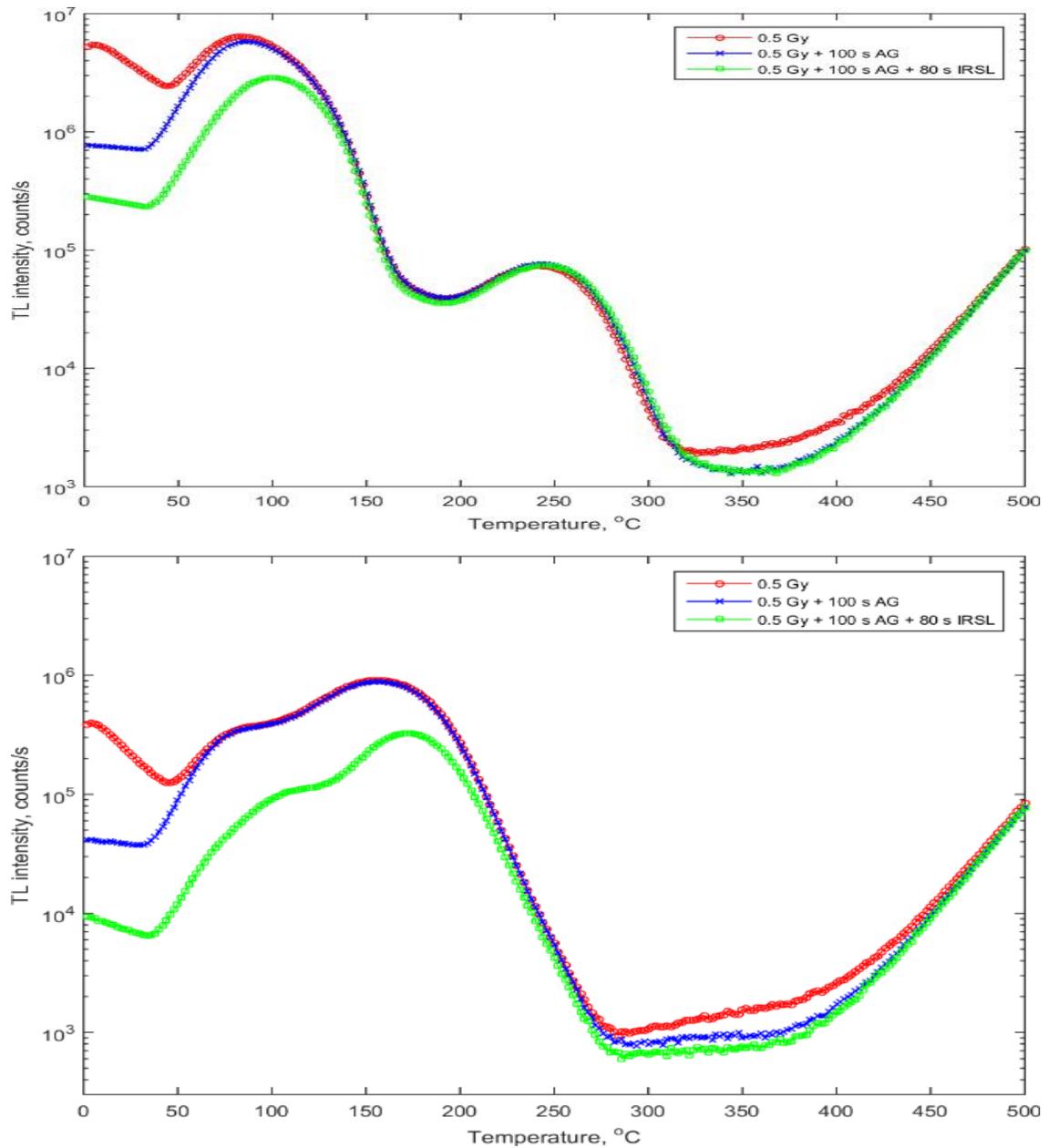


Figura 39- Curvas de TL de Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ (arriba) y Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Nd³⁺ (abajo) tomadas después de irradiación beta a 0.5 Gy, después de decaimiento AG durante 100 s y después de ambas lecturas de los fenómenos AG + OSL IR.

3.4-Conclusiones

Los fósforos persistentes ortorrómbicos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ fueron sintetizados por el método de combustión y posterior tratamiento térmico a 1150°C por 6 h. Se lograron obtener fósforos de dos variantes en tamaños siendo los microestructurados los más dominantes en imágenes SEM y TEM.

Los espectros de emisión de ambos fósforos consistieron en una banda principal a 480nm y una banda débil entre 399 y 440 nm. El máximo a 480 es asociado al Eu^{+2} con coordinación 7 y coordinación 10 para los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$. La relación de la banda principal es diferente para el fósforo que contiene disprosio y neodimio, esto podría atribuirse a los iones trivalentes en la emisión del Eu^{+2} .

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ después de ser expuestos a irradiación beta muestra señal intensa TL aproximadamente a 70°C , mientras que el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ muestra dos picos separados con máximos a 60°C y 130°C . Adicionalmente ambos fósforos exhiben TL débil a 180°C y 400°C .

El vaciado térmico de las trampas relacionadas con los picos de TL a bajas temperaturas crea un AG altamente intenso, que gradualmente se descompone con el tiempo y permanece detectable después de 220 h de almacenamiento en la oscuridad. La intensidad de AG del fósforo que contiene disprosio es aproximadamente 10 veces mayor que el fósforo que contiene neodimio, sin embargo, el fósforo co-dopado con neodimio mantiene mayor persistencia en el tiempo.

La estimulación por infrarrojo de los fósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ previamente irradiados con beta, es muy similar para ambos y exhibe un comportamiento estándar para la luminiscencia ópticamente estimulada por ondas continuas. La fuerte influencia de la estimulación IR en los picos TL de baja temperatura indica que la señal IRSL está relacionada con la liberación de electrones de las trampas responsables del pico de 70°C para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ y para los picos en 70 y 100°C en el fósforo $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$.

CONCLUSIONES

- La vía combustión utilizando urea permitió la obtención de micro y nanofósforos de aluminato de estroncio co-dopados con tierras-raras, logrando obtener fibras nanoestructurada para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con fase monoclinica y partículas microestructuradas para $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ con fase ortorrómbica.
- Los fósforos microestructurados $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ presenta respuestas fotoluminiscentes asociadas al Eu^{+2} a un máximo de 480 nm y una banda débil entre los 390 y 440 nm. Los fósforos nanoestructurados $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ presentan un máximo de emisión a 515 nm asociado a Eu^{+2} , también presentan una banda débil por debajo de los 405 nm. El corrimiento del máximo de la banda principal de todas las muestras (480 nm al 515 nm) entre micro y nanofósforos puede ser debido a la proporción del estroncio dentro de la matriz cristalina SrAl_2O_4 y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.
- El vaciado térmico de las trampas relacionadas con los picos de TL a bajas temperaturas crea un AG altamente intenso en todas las muestras, que gradualmente se descompone con el tiempo y permanece detectable después de 4 días de almacenamiento en la oscuridad. La intensidad de AG de los fósforos micro estructurados que contiene disprosio es aproximadamente 10 veces mayor que los fósforos que contienen neodimio, sin embargo, las muestras que poseen neodimio se mantienen mayormente persistentes en comparación de las muestras co-dopadas con disprosio, esta tendencia se invierte a las 20 h de decaimiento dando paso a una mayor intensidad a la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$. La intensidad de AG de los fósforos nanoestructurados muestra intensidades de AG similares que se mantiene hasta las 40 h de decaimiento donde la muestra $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$, muestra una mayor intensidad, otorgando al neodimio el co-dopante que permite obtener mayor luminiscencia persistente en ambas escalas, esto

podría estar relacionado con la cantidad de trampas disponibles a bajas temperaturas reflejadas en la termoluminiscencia y a el entorno del neodimio dentro de la matriz de óxidos de aluminio y estroncio.

- La OSL IR es reportada como altamente efectiva para estimular a los portadores de carga dentro de las trampas asociadas a bajas temperaturas de todos los fósforos.
- La respuesta “Radiation Hardness” se hace presente en los fósforos nanoestructurados $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ (88.6 Gy β) en comparación con las respuestas ante radiación beta de los microfósforos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ (22.2 Gy β), lo cual los hace más resistentes ante la radiación beta y los vuelve candidatos para la aplicación en dispositivos o sondas expuestas a radiación y dosimetría mayor dosis.

BIBLIOGRAFIA

- Aitasalo, T., Dereń, P., Hölsä, J., Jungner, H., Krupa, J. C., Lastusaari, M., ... Stręk, W. (2003). Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. In *Journal of Solid State Chemistry* (Vol. 171, pp. 114–122). [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00194-9)
- Allen, C. (1884). *The Chinese Book of the Odes for English Readers* (Vol. 16). New York.
- Brito, H. F., Hölsä, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., & Rodrigues, L. C. V. (2012). Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Opt. Mater. Express*, 2(4), 371–381. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000371>
- Chernov, V., Yen, W. ., A-Arvizu, Z., Meléndrez, R., & Barboza-Flores, M. (2005). TL, IIRSL and Phototransferred TL in Beta-irradiated SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. *Electrochemical Society*, 13(2), 231–248.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A., & Le Mercier, T. (2005). Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ with codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chemistry of Materials*, 17(15), 3904–3912. <https://doi.org/10.1021/cm050763r>
- Corsi, E. (2001). *Grandes obras de la literatura china* (1era edici). México, D.F.
- Dorenbos, P. (2007). Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors. *Journal of Luminescence*, 122–123(1–2), 315–317. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.155>
- Eeckhout, K. Van den, Poelman, D., & Smet, P. F. (2013). Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A review. *Materials*, 6.
- Furetta, C., & Weng, P.-S. (1998). *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. (W. Scientific,

Ed.). Singapore.

García, C. R., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., Guzman, M., & Angeles-Chavez, C. (2015). Photoluminescent and photocatalytic properties of bismuth doped strontium aluminates blended with titanium dioxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.032>

Gottschalk, H. B. (1964). *The de Coloribus and Its Author* (Vol. 1). Franz Steiner Verlag.

Harvey, E. N. (1957). *A History of Luminescence; From the Earliest Times Until 1900. Luminescence* (American P). Philadelphia, Pennsylvania. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.14249>

Hoogenstraaten, W., & Klasens, H. A. (1953). Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt. *J. Electrochem. Soc.*, 100, 366–375.

Jia, D., Wu, B., & Zhu, J. (2000). D. Jia, B. Wu, J. Zhu, Acta 90 (2000) 30. *Phys. Sin.*, 90, 30.

Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica* (Quinta Edi). Brooklyn, New York.

Li, Y., Gecevicius, M., & Qiu, J. (2016). Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. *Chem. Soc. Rev.*, 45(8), 2090–2136. <https://doi.org/10.1039/C5CS00582E>

Luitel, H. N. (2010). *Preparation and Properties of Long Persistent Sr₄Al₁₄O₂₅ Phosphors Activated by Rare Earth Metal Ions*. Saga University.

Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., & Murayama, Y. (1996). A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂₀:Eu²⁺,Dy³⁺. *J. Electrochem. Soc.*, 143(5), 2670–2673.

McKeever, S. W. . (1985). *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge). London.

Patil, K. C., Hegde, M. S., Rattan, T., & Aruna, S. (2008). *Chemistry of Nanocrystalline Oxide*

Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications. Combustion. Word Scientific. Retrieved from <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=qrX1CiwZL2YC&oi=fnd&pg=PR13&dq=chemistry+of+nanocrystalline+oxide+materials+combustion+synthesis+properties+and+applications&ots=4s1n1ellNu&sig=khfnmTt4RgMeik7qhEEEHZXpMOA>

Shafia, E., Bodaghi, M., Esposito, S., & Aghaei, A. (2014). A critical role of pH in the combustion synthesis of nano-sized $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor. *Ceramics International*, *40*(3), 4697–4706. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.011>

Sharma, S. K., Gourier, D., Viana, B., Maldiney, T., Teston, E., Scherman, D., & Richard, C. (2014). Persistent luminescence of $\text{AB}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (A=Zn,Mg,B=Ga,Al) spinels: New biomarkers for in vivo imaging. *Optical Materials*, *36*, 1901–1906.

Singh, V., Rai, V. K., Venkatramu, V., Chakradhar, R. P. S., & Kim, S. H. (2013). Infrared emissions in $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Er}^{3+}$ phosphor co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ obtained by solution combustion route. *Journal of Luminescence*, *134*, 396–400. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.014>

Smet, P. F., Van den Eeckhout, K., De Clercq, O. q, & Poelman, D. (2015). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. (J.-C. Bünzli & V. K. Pecharsky, Eds.).

Smets, B. M. J. (1987). Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting. *Materials Chemistry and Physics*, *16*(3–4), 283–299. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90103-9)

Virk, H. S. (2015). History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect and Diffusion Forum*, *361*(January 2015), 1–13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.361.1>

Yamamoto, H., & Matsuzawa, T. (1997). Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, *72–74*, 287–289.

Ye, X., Zhuang, W., Wang, Ji., Yuan, W., & Qiao, Z. (2007). Journal of phase equilibria and

diffusion. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(4), 362–368. Retrieved from <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20646214>