

Luminiscencia persistente, termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada en aluminatos de estroncio dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+}

Una tesis presentada a la Universidad de Sonora

Para

obtener el grado de Maestro en Ciencias

Por

Carlos Alberto Pereyda Pierre



DIFUS

Universidad de Sonora

2009

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

Luminiscencia persistente, termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada en aluminatos de estroncio dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+}

una tesis de Maestría en Ciencias Física presentada por

Carlos Alberto Pereyda Pierre

Julio de 2009

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados experimentales de la caracterización de los aluminatos de estroncio dopados con Eu^{2+} y Dy^{3+} : $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y el $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ especialmente en los fenómenos de Luminiscencia Persistente, Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada. Los fósforos con luminiscencia persistente son interesantes tanto en la ciencia como en la tecnología: en la ciencia, para enriquecer la explicación de fenómenos de LP, TL y LOE; y en la tecnología porque ya pretenden ser empleados en varias aplicaciones, en particular, por la posibilidad de elaborar dispositivos de luminiscencia capaces de funcionar bajo condiciones mínimas de alimentación.

Para lograr la caracterización primero presentamos los ingredientes básicos para la comprensión de los fenómenos como lo son: tipos de luminiscencias, defectos, modelos de bandas, modelos de atrapamiento y desatrapamiento de electrones simples y con reatrapamiento. Posteriormente se presenta el desarrollo en material y equipo utilizado para la experimentación. Y finalmente la parte de resultados y discusión en donde encontramos observaciones muy importantes como las siguientes: en los experimentos de dosimetría tanto de AG como TL se observa intensidad máxima al excitar con luz en el rango de los 400-430nm, lo cual se explica muy bien al hacer responsable a la impureza de Eu^{2+} por ser considerado un liberador de electrones que viajan a la banda de conducción para posteriormente atraparse en alguna trampa de electrones, emitiendo luz en el proceso de

atrapamiento; para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y se presentan dos picos de TL (aprox. a los 130 y 250°C) y para el $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ un solo pico alrededor de los 150°C. El fenómeno de AG denota una luminiscencia persistente por varios minutos e inclusive horas después de irradiar con luz de 430nm durante 2-10s, donde se tuvo que esperar una hora para la mayoría de los experimentos con tal de que dicha señal de AG no influyera en las mediciones fotónicas de otros procesos como TL y LOE. En la fenomenología de LOE IR para la muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se presenta un incremento durante los primeros 60s de la medición de LOE IR y después de los mismos aparece el decaimiento, habiendo realizado las mediciones hasta los 300s y llegando a explicar el fenómeno inusual ocurrido durante el primer minuto en base al proceso de fotocargado-recombinación. Por último, al realizar blanqueos térmicos de 100, 150, 200 y 250°C en la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ para posteriormente realizar LOE IR, encontramos que después de realizar una nueva TL total (30-480°C) después de la LOE IR posterior al blanqueo, se observa brillo en la región que había sido blanqueada, suceso que pudiera explicarse gracias al proceso de foto-transferencia del pico de alta temperatura al de baja temperatura.

Complementariamente se agrega que las características de luminiscencia persistente y los procesos de fotocargado-recombinación para la LOE, así como la foto-transferencia en el blanqueo térmico son las cualidades más sobresalientes en la caracterización, muy a pesar que bajo escrutinio no se observó una relación dosimétrica con radiación UV-Visible para las muestras con ninguna de las tres técnicas empleadas.

Por último, hacemos ver que se necesita mayor cantidad de trabajo en la investigación teórica-experimental para comprender los procesos de fotocargado en la LOE y en el fenómeno de foto-transferencia en TL.

Agradecimientos

A mi hija Natalia Syndaí por ser mi mayor aliciente.

A mis padres Daniel Darío y María de los Angeles por estar siempre conmigo.

A mi novia Rosa María por apoyarme y darme su amor.

A mis hermanas Danny, Flavia y Susy por su cariño y ánimos de siempre.

A mis amigos del alma Lucio y Andrés por ofrecerme su fraternal amistad y sobre todo aguantarme, sé que no es fácil.

A mis compañeros y amigos Cobos, Alex y Meño por compartir la experiencia de la pasión por la ciencia.

A los doctores Marcelino y Rodrigo por su sapiencia y asesoramiento.

Al doctor Tom por su ayuda en el laboratorio.

A mis primos José, Luly, Oscar y Susana por compartir parte de sus vidas.

A Oscar Arellano por el soporte técnico del Origin y los artículos.

Y en general a todos aquellos que de algún modo estuvieron involucrados conmigo durante la realización de este trabajo de tesis.

ÍNDICE

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes	1
I.2 Objetivos	3
I.3 Justificación	3

CAPÍTULO II REFERENTES TEÓRICOS

2.1 Materiales luminiscentes	4
2.2 Bases de termoluminiscencia (TL)	4
2.3 Fundamentos generales	5
2.4 Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación	6
2.5 Desatrapamiento térmico de electrones y el modelo de Randall-Wilkins	6
2.6 Tiempo de vida del estado excitado	7
2.7 Dependencia de la temperatura del tiempo de vida de la trampa de un electrón	10
2.8 Cinética del decaimiento de luminiscencia	10
2.8.1 Afterglow	10
2.8.2 Desvanecimiento de señal de fluorescencia	12
2.8.3 Señal de termoluminiscencia	13
2.9 Principios y métodos de termoluminiscencia	14
2.10 Modelos de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE)	15

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Preparación de los Materiales de estudio	17
3.2 Desarrollo Experimental	17
3.3 Configuración del arreglo experimental para lecturas de TL en equipo Harshaw	18
3.4 Procedimiento de revisión del sistema Harshaw	20
3.5 Procedimiento de lectura de TL en equipo Harshaw	21
3.5.1 Curvas de excitación	22
3.5.2 Dosimetría AG (isotérmica)	22
3.5.3 Dosimetría TL (sin señal de AG)	23
3.5.4 Fading TL (decaimiento de señal)	24
3.6 Configuración del arreglo experimental para lecturas de TL y LOE en equipo automatizado (RISØ)	24
3.7 Procedimiento para ensamblado del sistema automatizado con RISØ	26
3.8 Procedimiento de revisión y configuración del sistema automatizado con RISØ	26
3.9 Procedimiento de lectura de TL y LOE	27
3.9.1 Curvas de LOE IR a distintas longitudes de onda	28
3.9.2 LOE IR a varios tiempos	28
3.9.3 AG para distintas longitudes de onda	29
3.9.4 LOE IR sin irradiación de las muestras	30
3.9.5 LOE IR con irradiación de las muestras	31
3.9.6 TL después de realizar LOE IR	32
3.9.7 Dosimetría LOE IR (con señal AG)	33
3.9.8 Dosimetría LOE IR (sin señal AG)	33
3.9.9 Fading LOE IR (desvanecimiento de señal)	34
3.9.10 TL después de Fading LOE IR	35
3.9.11 Blanqueo Térmico	36

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Curvas de excitación	39
4.2 Curvas de Dosimetría AG (isotérmica)	42
4.3 Curvas de Dosimetría TL (sin señal de AG)	46
4.4 Curvas de Fading TL (decaimiento de señal)	49
4.5 Curvas de LOE IR a distintas longitudes de onda	52
4.6 Curvas de LOE IR a varios tiempos	55
4.7 Curvas de AG para distintas longitudes de onda	57
4.8 Curvas de LOE IR sin irradiación de las muestras	60
4.9 Curvas de LOE IR con irradiación de las muestras	61
4.10 Curvas de TL después de realizar LOE IR	63
4.11 Curvas de Dosimetría LOE IR (con señal AG)	66
4.12 Curvas de Dosimetría LOE IR (sin señal AG)	69
4.13 Curvas de Fading LOE IR (desvanecimiento de señal)	72
4.14 Curvas de TL después de Fading LOE IR	75
4.15 Curvas del Blanqueo Térmico	79

CONCLUSIONES **104**

APÉNDICE A **105**

Antecedentes históricos

APÉNDICE B **107**

Clasificación y modos de excitación de luminiscencia

APÉNDICE C **109**

Defectos puntuales

Vacancias

Defectos intersticiales

Impurezas en sólidos

Defecto Schottky

Defecto Frenkel	
Centros de color (F)	
Clasificación de centros de color	
APÉNDICE D	116
Cinética de primer orden	
Cinética de segundo orden	
Interpretación física de la cinética de TL en la cinética de primer orden	
APÉNDICE E	122
Modelo simple	
Modelo con reatrapamiento	
Modelo con la participación de trampas poco profundas	
Modelo con la participación de centros de recombinación	
BIBLIOGRAFÍA	129

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes

Los fósforos persistentes son materiales que emiten luz por períodos prolongados de tiempo (mayores a las 12 horas), después de haber sido expuesto por algunos segundos a alguna fuente de radiación.

Desde el inicio de la década de los 90's se han realizado investigaciones sobre los materiales que presentan una luminiscencia persistente o fosforescencia ^[1,2,3]. Entre esos materiales se encuentran los aluminatos de estroncio tales como el SrAl_2O_4 y el $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}$ contaminados con iones de europio (Eu^{2+}) y disprosio (Dy^{3+}) con la finalidad de incrementar la intensidad y duración de la fosforescencia. Dichos fósforos han generado un fuerte interés dentro de algunas áreas de la ciencia y la tecnología, especialmente por la posibilidad de elaborar dispositivos de luminiscencia capaces de funcionar bajo condiciones mínimas de alimentación.

Hoy en día se siguen desarrollando investigaciones en la elaboración de los materiales antes señalados. Dos de los cuales satisfacen las características antes mencionadas son el $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y el $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Los aluminatos de tierras alcalinas contaminadas con Eu^{2+} y Dy^{3+} ($\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$, donde: $\text{M} = \text{Sr}$, $\text{R} = \text{Dy}$), son materiales novedosos y de fosforescencia persistente.

Debido a la respuesta dosimétrica tanto a radiaciones de altas como bajas energías, los materiales termoluminiscentes están siendo empleados en varios ambientes de radiación, incluyendo experimentos durante vuelos espaciales para medir la dosis de radiación absorbida de rayos cósmicos en la atmósfera superior ^[4]. Otro campo de aplicación es para el fechado

de especímenes arqueológicos o sedimentos geológicos ^[2,3]. Actualmente existe un interés en el desarrollo dosimétrico en termoluminiscencia para radiación ultravioleta, particularmente en el rango de los 200-320 nm, debido a su importancia biomédica tanto en efectos ionizantes como de esterilización ^[5]. Las curvas de brillo de termoluminiscencia propias de muchos materiales son únicas y características. Estas particularidades han permitido el uso de materiales termoluminiscentes para el estudio de la fuerza compresiva del concreto en edificios quemados; además de la aplicación y explotación de dichas características de curvas de brillo de termoluminiscencia en aplicaciones forenses han sido sugeridas ^[6].

Como potenciales aplicaciones tecnológicas debido a la funcionalidad fotónica encontramos: en aplicaciones industriales puede mencionarse la importancia en dispositivos “display” para visión a oscuras ^[7], en botones de dispositivos diversos ^[8] y lámparas fluorescentes tricolores de mercurio a baja presión ^[9]. Así como en pinturas luminosas para las carreteras, aeropuertos, edificios, objetos de cerámica, en textiles, relojes, señales de emergencia ^[10, 11], rutas para emergencias ^[12], mediciones de daño estructural y fractura de materiales ^[13]. los amplificadores de fibra óptica, láseres y dispositivos convertidores de longitud de onda ^[14].

Así que, sigue siendo necesario responder cada vez más a una serie de requerimientos que satisfagan las necesidades humanas; por lo que la ciencia y la tecnología están en un constante reto para avanzar en la búsqueda y aplicación de materiales que han de utilizarse para fines diversos, entre ellos el uso de sólidos termoluminiscentes no son la excepción, tratándose cada vez más de introducir nuevos materiales o ampliar la utilización de los ya existentes, de tal forma que la investigación de los mismos resulta de gran importancia.

Los Aluminatos de Estroncio presentan características importantes de luminiscencia. Es por ello que se estimó conveniente hacer una investigación sobre tales características que poseen esos materiales, así que se pretende conocer cuáles son las características dosimétricas y de fading en termoluminiscencia, luminiscencia ópticamente estimulada y luminiscencia persistente del $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y del $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Las aportaciones referentes a datos experimentales son de gran importancia para ayudar a formular un modelo fenomenológico que permita describir los procesos de transporte de carga y la cinética de la respuesta luminiscente, así como la Termoluminiscencia (TL) y la Luminiscencia Ópticamente

Estimulada (LOE). Sin embargo, existe un modelo aceptado para el fenómeno de TL que describe la respuesta luminiscente como producto de la liberación térmicamente activada de un hueco de Eu^{2+} cuando es excitado a su nivel 5d, el cual se recombina después en forma radiativa con un electrón. Debido a lo anterior, la localización de los niveles de energía del ión lantánido es determinante porque juega un papel importante para explicar la respuesta espectral observada.

Recientemente Dorenbos ha realizado un análisis de la influencia de concentración de los contaminantes como el Eu^{2+} y Dy^{3+} sobre el tiempo que dura la fosforescencia ^[15,16], este trabajo abrirá uno de tantos caminos para el diseño de dispositivos que utilicen estos fósforos como una fuente de luz de bajo consumo de energía.

I.2 Objetivos

Realizar experimentos fundamentados en la teoría de los sólidos termoluminiscentes para lograr la caracterización dosimétrica de los materiales $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ mediante técnicas experimentales de termoluminiscencia, luminiscencia persistente y luminiscencia ópticamente estimulada; exponiéndolos a radiación ultravioleta-visible. Se espera mostrar que las muestras de los materiales descritos presentan propiedades dosimétricas adecuadas y que pudieran llegar a ser utilizados en aplicaciones convenientes en los distintos campos de la ciencia.

I.3 Justificación

Se considera que al realizar este trabajo experimental sobre caracterización de 2 materiales termoluminiscentes se está contribuyendo a enriquecer el modelo fenomenológico que describe los procesos de Luminiscencia Persistente, Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada en fósforos con luminiscencia persistente de larga duración, ya que dichos modelos hasta la fecha resultan ambiguos o inconclusos; por lo que los resultados experimentales vendrían a complementar la teoría existente.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales luminiscentes

Los materiales luminiscentes son aquellos materiales y sustancias que son capaces de emitir luz, particularmente en el rango del visible. Al fenómeno por el cual ciertos materiales son capaces de emitir luz se llama Luminiscencia. La luminiscencia a diferencia de la radiactividad no ocurre espontáneamente, sino que se requiere energía para excitarla.

2.2 Bases de termoluminiscencia

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmicamente estimulada consiste en la emisión de luz de un sólido previamente irradiado y estimulado térmicamente, al desprenderse como parte de la energía “almacenada” en un fósforo cuando éste es calentado. El proceso de termoluminiscencia se puede entender en tres fases: inicia con la exposición previa del material a algún tipo de radiación ionizante o no ionizante (luz ultravioleta, nuclear, rayos cósmicos, etc.) a una temperatura T_0 , donde dicha radiación interacciona con el material. Como segunda fase los efectos de la interacción producen pares de electrones y huecos, defectos y daños en el material, de tal forma que una cantidad de portadores de carga son atrapados en un estado de equilibrio metaestable. La tercera fase comprende un proceso de recombinación radiativa, el cual es estimulado térmicamente de una temperatura T_0 a una temperatura $T > T_0$, la cual generalmente es lineal y así liberando los portadores de carga de las trampas para posteriormente recombinarse con algún centro emitiendo fotones. En principio, los lectores de dosimetría termoluminiscente (TLD) miden la intensidad de TL integrada como una función de la temperatura de calentamiento del fósforo TL, proporcionando una curva llamada comúnmente "curva de brillo" (glow curve). La curva de brillo presenta uno o varios

máximos (picos de TL) como consecuencia de los procesos de recombinación de portadores de carga liberados térmicamente. Robert Boyle observó emisiones en diamante en 1663 ^[4] y desde la década de 1940 se han realizado investigaciones en el campo de la luminiscencia térmicamente estimulada por Randall y Wilkins ^[17, 18] y Garlick y Gibson ^[19]. En los métodos de termoluminiscencia desarrollados más de dos siglos después de Boyle en sólidos fosforescentes una vez excitados, se calientan a una razón lineal de temperatura para registrar la intensidad de la luz emitida. Pudiera considerarse que la energía permanece “guardada” en los materiales termoluminiscentes que han sido excitados hasta que se estimula con su desprendimiento en forma de luz.

2.3 Fundamentos generales

Durante un tiempo considerable, la luminiscencia permaneció como una técnica empírica. Un desarrollo cuantitativo fue posible después del advenimiento de la electrodinámica y la mecánica cuántica ^[6].

Los defectos y centros de color son de importancia central en cualquier proceso de Luminiscencia. Un cristal ideal es un arreglo periódico con distribución espacial regular de iones. La característica de regularidad no se presenta en los cristales reales, es decir, poseen defectos; los cuales son de particular interés físico y de aplicación.

Tipos de defectos:

- Estequiométricos (Intrínsecos).- Aquellos que no producen un cambio en la composición del cristal.
- No estequiométricos (Extrínsecos).- Los que generan un cambio en la composición del cristal.

Todos los sólidos presentan defectos intrínsecos. Las irregularidades presentadas en un cristal modifican la movilidad de electrones en la red. Estas irregularidades en la red se deben a las imperfecciones en los sólidos, tales como espacios vacantes, átomos intersticiales y desplazados, dislocaciones e impurezas.

2.4 Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación

La termoluminiscencia es considerada como una de las técnicas más empleadas para la medición de dosis de radiación. Esta técnica hace uso de una fuente controlada de calor para estimular la luminiscencia. Durante la etapa de irradiación los electrones llenan las trampas (vacantes de anión) en el cristal. Cada una de estas trampas se caracteriza por una energía de activación y una probabilidad de atrapamiento. La aplicación de energía calorífica en un intervalo determinado genera una curva, llamada Curva de Brillo, la cual proporciona información acerca de los parámetros de las trampas y sus interrelaciones.

Para distinguir las propiedades de los defectos involucrados en el proceso luminiscente la información proporcionada por la TL nos es muy útil. Es decir, si se logra relacionar la TL con el debido tratamiento térmico es factible obtener información relevante acerca de las características asociadas a los estados de atrapamiento. Es común asociar los picos de las gráficas de TL con los centros F_Z o defectos inducidos en el material.

2.5 Desatrapamiento térmico de electrones y el modelo de Randall-Wilkins

Para lograr entender el mecanismo de transporte de electrones y trampas, relacionado con la TL es necesario distinguir la naturaleza transparente de los centros de recombinación (CR) que, bajo ciertas circunstancias tienen dependencia tanto de la longitud de onda de la luz usada para estimular como de la temperatura a la que se realiza el experimento. Es muy común que en la práctica estos parámetros no sean considerados; pero durante una descripción más profunda del fenómeno luminiscente es importante hacerlo ya que afectan a la sección eficaz de atrapamiento y en consecuencia a la probabilidad de recombinación.

En la descripción física es posible usar un modelo de TL que describa en forma general el proceso mencionado ^[20]. Las primeras investigaciones sobre procesos luminiscentes en sólidos se fundamentaron en el modelo de bandas de energía ^[21], ^[22]. Sin embargo es considerado que la teoría cinética cuantitativa de la cinética de fosforescencia y termoluminiscencia fue desarrollada por: Garlick & Wilkins, 1945; Randall & Wilkins, 1945 y Garlick & Gibson, 1948. El modelo simple consiste en considerar dos niveles localizados en el gap de energía o banda prohibida (figura 1). El primer nivel localizado se sitúa entre el borde de la banda de conducción y el nivel de demarcación D_e . El segundo nivel localizado está entre el nivel de Fermi y D_h . Por lo tanto, un nivel actúa como trampa T y otro como centro

de recombinación R. Si la trampa T se localiza por arriba del nivel de Fermi (E_f) y está vacía en un estado de equilibrio antes de la absorción de radiación en el sistema, es muy probablemente una trampa de electrones. Si el centro de recombinación R, por otro lado, está situado abajo del nivel de Fermi es muy probablemente una trampa de huecos. La absorción de energía de radiación $(h\nu)_a > E_c - E_v$, es decir, más grande que el gap de energía, causa la expulsión de un electrón en la banda de valencia (BV), creando electrones libres en la banda de conducción (BC) y huecos libres en la banda de valencia (transición 1). Los portadores de carga liberados mediante estimulación térmica pueden recombinarse con un portador de carga de signo opuesto, llegar a atraparse en los niveles localizados o permanecer libres en sus respectivas bandas deslocalizadas (estados extendidos en la red cristalina). La recombinación ocurre cuando los huecos llegan a atraparse en el centro de recombinación R (transición 5). Posteriormente, la recombinación se origina por la aniquilación de los huecos atrapados con los electrones liberados (transición 4). Si la interacción electrón-hueco es radiativa, habrá emisión de luz ^[22].

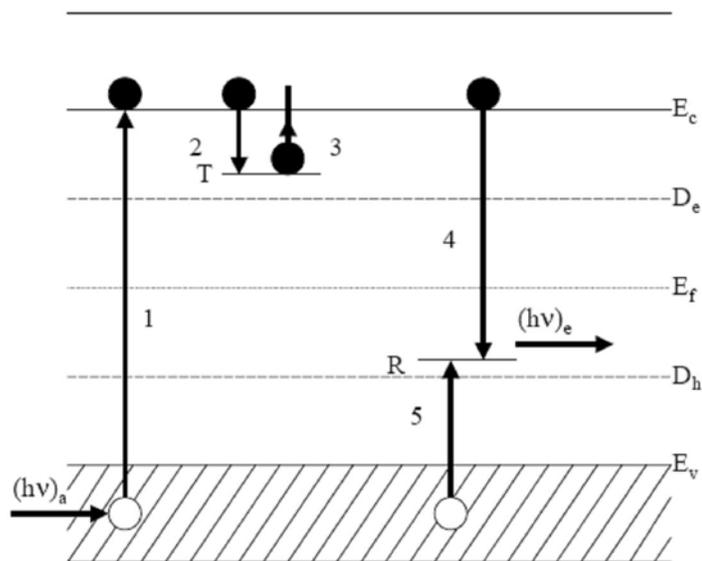


Figura 1.- Modelo simple de dos niveles para TL. Transiciones permitidas: 1) ionización, 2) y 5) atrapamiento; 3) liberación térmica y 4) recombinación radiativa con emisión de luz ^[4].

Es conveniente precisar que la correcta explicación física del fenómeno de TL incluye muchas simplificaciones, alejadas del fenómeno real como se logra apreciar en el modelo

propuesto en 1945 por Randall y Wilkins para la cinética de primer orden de fosforescencia y termoluminiscencia; la cual supone la existencia de dos niveles, uno de atrapamiento y otro de recombinación, sin considerar la posibilidad de reatrapamiento de los electrones térmicamente liberados.

El desatrapamiento térmico de electrones es posible si suministramos energía térmica, la cual llamamos energía de activación E a la trampa ocupada. Se hace la consideración de que existe un número igual de electrones atrapados que centros de recombinación. Además Randall y Wilkins suponen que el número de electrones liberados por unidad de tiempo es proporcional a la concentración de electrones atrapados. Cuando un electrón es liberado bajo estimulación térmica de la banda de valencia (BV) y transportado a la banda de conducción (BC), éste se recombina inmediatamente con un hueco (figura 2).

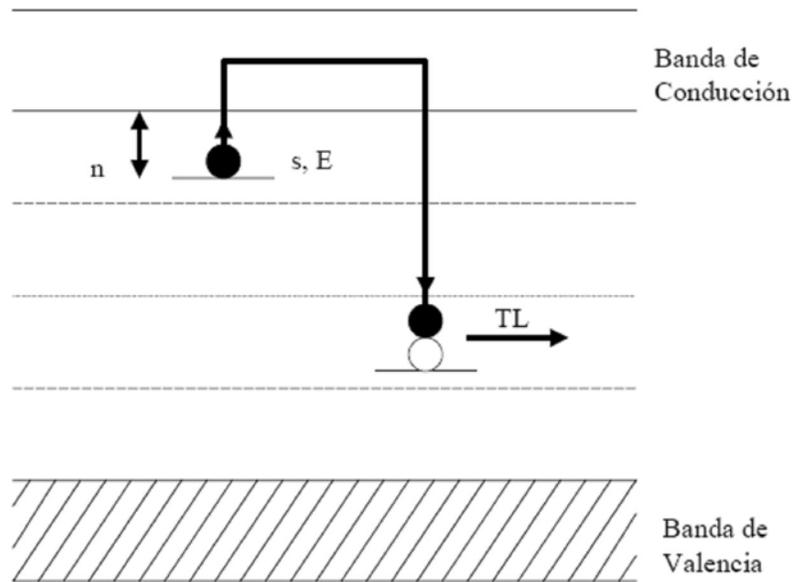


Figura 2.- Diagrama del modelo de Randall-Wilkins [4].

En otras palabras, la probabilidad de escape por unidad de tiempo para el electrón desde la trampa hasta la banda de conducción (CB) está dada mediante el factor de Boltzmann [6].

$$P = se^{-\frac{E}{k_B T}}$$

donde

E = energía de activación requerida para liberar a un portador de carga atrapado (profundidad de la trampa).

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta (T).

s = factor de frecuencia.

Una manera de poblar las trampas es mediante irradiación de la muestra con radiación ionizante. Como los tiempos de vida de las trampas son suficientemente largos; el promedio de población es proporcional al período de irradiación del cristal que inicialmente tenía las trampas desocupadas.

2.6 Tiempo de vida del estado excitado

Sea $n_i(0)$ la población del i -ésimo nivel en el instante cuando cesa la radiación de excitación (tomando a tiempo $t=0$). Suponiendo que los niveles más altos están vacíos. El número $n_i(0)$ comienza a decrecer después que la excitación se detiene y genera un aumento de la luminiscencia. Sea $n_i(t)$ la población al tiempo t ^[6]. El decrecimiento ($-dn_i$) en el nivel de población en el próximo intervalo de tiempo dt está dado como

$$-dn_i \propto n_i(t)dt$$

de allí que

$$n_i(t) = n_i(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

donde

$$\tau = \left(\sum_j A_{ij} + \sum_j B_{ij} \right)^{-1}$$

que es llamado el tiempo de vida del estado excitado.

Donde: $\sum_j A_{ij}$ y $\sum_j B_{ij}$, respectivamente, son las probabilidades de transición radiativas y no radiativas para el i -ésimo conjunto de niveles j .

Típicamente A_{ij} es del orden de 10^8 s^{-1} y además, τ en la ausencia de transición no radiativa es del orden de 10^{-8} s (estados inestables).

2.7 Dependencia de la temperatura del tiempo de vida de la trampa de un electrón

Una trampa de electrón es ocupada y se encuentra a una energía E del fondo de la banda de conducción, entonces la probabilidad por segundo de desatrapar un electrón desde la trampa hasta la banda de conducción está dada por la relación de Boltzmann

$$p = \frac{1}{\tau} \alpha e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad \text{o bien} \quad p = s e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

donde s es una constante de frecuencia. Al obtener logaritmo ambos lados

$$\ln \tau = \frac{E}{k_B T} - \ln s$$

esta última expresión relaciona la vida media del nivel de atrapamiento con respecto a la temperatura.

2.8 Cinética del decaimiento de luminiscencia

Dependiendo del tiempo de vida de las trampas es posible clasificar la luminiscencia en base a la duración de la luminosidad, la cual es reflejo del comportamiento de trampas y portadores. Para describir los fenómenos se hace uso de modelos que asemejen a la física de los materiales luminiscentes.

2.8.1 Afterglow

La fosforescencia y/o afterglow (AG) implica el papel de trampas junto con el de los niveles de activador (centros luminiscentes). Los niveles de la trampa pueden pertenecer tanto a los átomos del anfitriones bajo influencias perturbativas de los activadores vecinos como a los defectos de red que cuya presencia es ligada también a la incorporación de los activadores. Si los niveles de entrapamiento están dentro de la proximidad de los estados excitados de los centros, los electrones soltados de las trampas pueden restablecerse a los estados excitados de los centros. Puesto que los tiempos de vida de los estados excitados son más cortos que los tiempos de vida de las trampas, el proceso de luminiscencia será gobernado por el tiempo de vida de las trampas. Si $n(t)$ es la concentración de trampas ocupadas al tiempo t y τ es el tiempo de vida promedio por trampa, entonces el índice de desatrapamiento de electrones (= índice de la disminución de la concentración de trampas ocupadas) se da por

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n(t)}{\tau}$$

esto da

$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

donde n_0 es la concentración inicial de trampas en $t=0$.

La intensidad de emisión es dada por

$$I = -c \frac{dn}{dt}$$

entonces

$$I = \frac{cn_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Ésta última representa el mecanismo de decaimiento de fosforescencia en cinética de primer orden. En muchos fósforos el tiempo de vida de las trampas es considerablemente largo y además dependiente de la temperatura. Dichos factores requieren de la consideración de trampas en niveles más bajos de energía que las de los centros. Considerando por simplicidad que todas las trampas se encuentran en nivel sencillo; la probabilidad por unidad de tiempo de la excitación térmica de los electrones por una cantidad de energía ε y a una temperatura T , es

$$p = \frac{1}{\tau} = se^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

Usando este valor en la ecuación para el mecanismo de decaimiento

$$I(t, T) = csn_0 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} e^{-ste^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}$$

En la cinética de segundo orden para el proceso de fosforescencia la probabilidad de que el electrón soltado sea reatrapado o recombinado con el centro desocupado es considerada la misma.

$$\frac{m}{(N-n)+m} = \frac{n}{(N-n)+n} = \frac{n}{N}$$

donde al tiempo t :

N = concentración de trampas (todas de tipo sencillo).

n = cantidad de trampas ocupadas.

m = concentración de centros desocupados.

La intensidad de fosforescencia I es dada por el índice de decrecimiento de la densidad de trampas ocupadas resultantes en la recombinación de electrones desprendidos con los centros desocupados.

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c \frac{n}{N} \frac{n}{\tau}$$

o bien

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{1}{N\tau} dt$$

integrando

$$n = \frac{n_0 N \tau}{n_0 t + N \tau} = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0 t}{N \tau}}$$

y luego

$$I = \frac{cn^2}{Nt} = \frac{cn_0^2}{Nt} \left[\frac{1}{1 + \frac{n_0^2 t}{N\tau}} \right]^2$$

Lo que nos muestra un comportamiento hiperbólico del afterglow y se presenta de la inclusión del papel desempeñado por el mecanismo de reatrapamiento ^[6].

2.8.2 Desvanecimiento de señal de fluorescencia

En el proceso de fluorescencia la energía de excitación es absorbida directamente por el centro luminiscente y reemitida como luz dentro de los 10^{-8} s aproximadamente. Del entendimiento de la emisión fotónica debido a la transición electrónica entre niveles cuánticos; cuando el electrón en el centro es excitado hasta estados cuánticos de mayor energía, de donde eventualmente regresa al estado base acompañado por la emisión de luz. Los materiales fosforescentes poseen la característica de que presentan un gran número de centros

luminiscentes comparado con el de trampas. En otras palabras, el rol de las trampas puede ser despreciado en el mecanismo de fluorescencia.

2.9.3 Señal de Termoluminiscencia

La intensidad de luminiscencia de un fósforo preirradiado es registrado como una función de aumento de temperatura. La curva resultante entre intensidad de luminiscencia y temperatura, conocida como la curva de brillo (glow curve) que tiene la característica de que inicialmente se eleva hasta llegar a un valor máximo desde donde luego decrece. Si n representa la densidad de trampas ocupadas al tiempo t , entonces

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau} = nse^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Da el índice de desatrapamiento térmico de electrones a temperatura T . Si el fósforo es calentado a una razón constante de incremento de temperatura, i.e. $\frac{dT}{dt} = cte. = q$, y la ecuación anterior se puede escribir

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T}} dT$$

Si asumimos que al inicio del calentamiento, $T=T_i$ y que $n=n_0$, integrando

$$n = n_0 e^{-\frac{s}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'}$$

Con ello, la intensidad de termoluminiscencia I como función de la temperatura es como sigue

$$I - c \frac{dn}{dt} = cn_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\frac{s}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'}$$

Dicha ecuación corresponde a la cinética de primer orden para la curva de brillo. Usando cinética de segundo orden, quedaría

$$I = -c \frac{dn}{dt} = \frac{cs'n_0^2}{N} e^{-\frac{E}{k_B T}} \left(1 + \frac{s'n_0}{qN} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT' \right)^{-2}$$

La cinética de segundo orden será exhibida por aquellos fósforos en los cuales la concentración de trampas (alrededor de 10^6) y centros de recombinación casi coinciden. Para concentraciones diferentes en a lo anterior, por alrededor de un factor de 10^2 , la curva de brillo

presenta una forma asimétrica (cae más rápido después del pico) conforme a la cinética de primer orden. La figura 3 muestra los dos casos de cinéticas de primer y segundo orden.

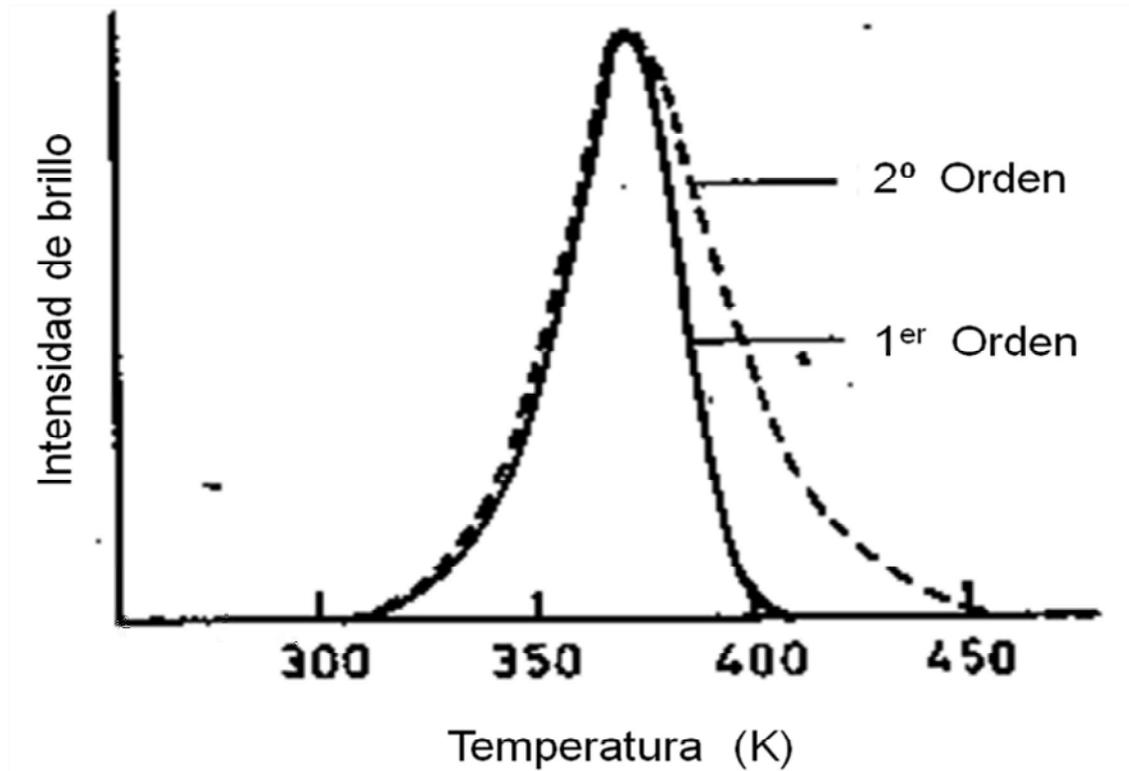


Figura 3.- Curvas de brillo calculadas para cinéticas de primer y segundo orden. Los parámetros elegidos son: $q=5\text{K}\cdot\text{d}^{-1}$, $E=0.8\text{eV}$ y $s=5\times 10^{11}\text{s}^{-1}$. Las densidades de trampas ocupadas para las cinéticas de primer y segundo orden son tomadas como 10^{10} y 10^9cm^{-3} respectivamente. Las dos curvas son normalizadas para la misma altura de pico [tomado de ref 6]

2.9 Principios y métodos de termoluminiscencia

Si la probabilidad de transición desde una trampa a la banda es uniformemente alta en un cuarto a temperatura fija, el proceso de fosforescencia puede apreciarse. El estudio de estos fenómenos está basado en modelos que describen el número de portadores de carga presentes en las trampas y centros relativos al tiempo y la temperatura. Para conocer la población de portadores de carga se usa la estadística de Boltzmann y con ella se deducen las probabilidades de todas las posibles transiciones inducidas.

Termoluminiscencia en dos pasos:

Primeramente la irradiación.- La irradiación produce tanto electrones libres como huecos. Los electrones son entonces liberados y viajan a través del sólido en la denominada banda de conducción durante un periodo corto. De lo anterior puede ocurrir algo de lo siguiente:

- Los electrones pueden ser atrapados por defectos.
- Los electrones libres pueden ser enviados a la banda de valencia, recombinándose radiativamente (fluorescencia) o no radiativamente con huecos.
- Los electrones libres pueden ser capturados en centros luminiscentes (probablemente a trampas muy profundas).

Segundo paso: Calentamiento. Mediante la aplicación de calor, los electrones atrapados en los estados metaestables obtienen la energía suficiente para escapar de las trampas hacia la banda de conducción. De lo anterior puede ocurrir algo de lo siguiente:

- Los electrones pueden ser reatrapados en los defectos.
- Los electrones vuelven a la banda de valencia y recombinados radiativamente o no radiativamente con los huecos.
- Los electrones se pueden recombinar radiativamente en un hueco activado como centro luminiscente.
- La luz emitida por los últimos procesos es la termoluminiscencia.

Los Ingredientes esenciales para la producción de TL son:

1. El material debe de ser un semiconductor o un aislante. Los metales no exhiben propiedades luminiscentes, debido a que éstos no tienen una brecha de energía.
2. El material debe absorber energía al ser expuesta a radiación.
3. La emisión de luminiscencia se obtiene por calentamiento del material.

2.10 Modelos de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE).

Comúnmente, la señal de decaimiento de (LOE) representada en una curva no se analiza mediante el uso de descripciones simples. La forma del decaimiento a menudo no es exponencial, típicamente exhibe un decaimiento (o comúnmente entendido como cola) en tiempos de iluminación prolongados.

Bajo ciertas circunstancias, y dependiendo del material, la LOE puede mostrar un lento incremento después de que la iluminación es aplicada, seguido por la disminución usual para tiempos largos. En general, el decaimiento es dependiente de la muestra, la dosis absorbida, la intensidad de iluminación y la temperatura, por lo que existen ciertos modelos que describen el fenómeno de LOE.

Una cola larga en la curva de decaimiento de la LOE puede ser ocasionado por cualquier influencia de las trampas bajas, la cual localiza cargas liberadas durante la iluminación y lentamente liberadas otra vez a una razón determinada por la profundidad de trampa y la temperatura de la muestra, o una contribución de trampas las cuales son vaciadas lentamente a la longitud de onda de excitación usada en el experimento.

Las trampas bajas contribuyen a una fosforescencia ópticamente estimulada del decaimiento de la LOE, y éstas dan lugar a una componente de la temperatura para la LOE esto ocurre porque a temperaturas altas las trampas bajas son menos efectivas al atrapamiento de carga^[5].

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Preparación de los Materiales de estudio

Las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+} \text{Dy}^{3+}$ fueron preparadas al mezclar polvos de las sustancias SrCO_3 , Al_2O_3 , Dy_2O_3 y Eu_2O_3 , de acuerdo a la razón molar de los productos y agregando 3% en moles de ácido bórico como solvente. La mezcla fue comprimida en pastillas y dicha síntesis dentro de cerámica a una temperatura de 1350 °C durante dos horas dentro de una atmósfera reducida con $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$. La concentración de Disprosio es 0.1% molar y la de Europio es contaminada a 0.1% molar para la muestra. La pureza del material fue del 99.99%. Mediante un procedimiento similar se prepararon las muestras de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+} \text{Dy}^{3+}$.

3.2 Desarrollo Experimental

Una vez revisados y comprendidos los fenómenos de fosforescencia, termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada se procedió a caracterizar dos aluminatos de estroncio dopados con iones de Europio (concentración 0.1%) y Disprosio (concentración 0.1%):

- 1) Muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.
- 2) Muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Para la realización de los diferentes experimentos tanto de AG como de TL se hizo uso de los siguientes materiales y equipos:

- Lámpara de Xenón Marca Oriel, operándola a 350 W, mediante la cual se obtuvo la fuente de radiación.
- Monocromadores modelo GM252, marca Kratos/Schoeffel con una rejilla de 1200 ranuras/mm y optimizada para 240 nm y con una distancia focal de 0.18 mm.
- Fibra óptica marca Oriel con transmisibilidad en la región de UV-VIS.
- Equipo Harshaw TLD System 4000. La emisión total de luz termoluminiscente (TL) se obtuvo integrando la curva de brillo en el rango de temperatura de 30-400 °C. Se utilizó una razón de calentamiento constante de 5 °C/s.
- La medición de TL fue hecha en una atmósfera de nitrógeno (N₂) con el objeto de mantener un ambiente inerte en la plancheta portamuestra del sistema TLD. Además de asegurar un calentamiento uniforme y extender la vida de la plancheta para evitar la oxidación.
- Fotomultiplicador. Dado que la intensidad de emisión de luz térmicamente estimulada es proporcional al número de centros recombinados en forma radiativa. La luz proveniente de los centros luminiscentes se detecta mediante un tubo fotomultiplicador, Hamamatsu modelo R928. El voltaje de operación del tubo fotomultiplicador es de 700 V, y convierte la energía ($h\nu$) en corriente (1nA-1m A).
- Computadora personal y programa TL. Los datos obtenidos en el sistema Harshaw 4000 se almacenan en una computadora obteniéndose posteriormente una curva de brillo la cual se grafica como una curva de intensidad I como función de la temperatura T.

3.3 Configuración del arreglo experimental para lecturas de TL en equipo Harshaw

La manera de realizar los experimentos fue dentro de un cuarto plenamente oscuro con la finalidad de impedir radiación perturbativa o ruidosa que influyera directamente en la excitación de los fósforos. Para observar dentro del cuarto se hizo uso de una lámpara roja, ya que debido a la baja energía que presentan los fotones en dicha región es casi nula, así como pequeñísima la posibilidad de que logren excitar los electrones, también se puede observar, e inferir directamente de la curva de excitación de TL, que para la región del rojo, dicha señal de TL es muy baja en comparación con el valor del máximo (ver figuras 7a y 7b del siguiente

capítulo donde se puede inferir en el comportamiento de extrapolación para más allá de los 500 nm) . Así mismo permiten al ojo humano alcanzar a realizar actividades.

La forma de conectar el sistema fue la siguiente: directamente de la salida de la lámpara de Xenón se colocó la entrada del monocromador, a la salida de este último un adaptador para la fibra óptica hecho de aluminio. El otro extremo de la fibra se fijó mediante una base universal y brazo apenas encima de la bandeja de salida de la plancheta del Harshaw. Como antes se mencionó, del tanque de nitrógeno se conectó una manguera también al Harshaw. Es preciso comentar que el fotomultiplicador se localiza integrado dentro del Harshaw. Luego, de la parte trasera del Harshaw existe una conexión vía puerto serial a una computadora que contiene el programa TL. Ver figuras 4a y 4b.

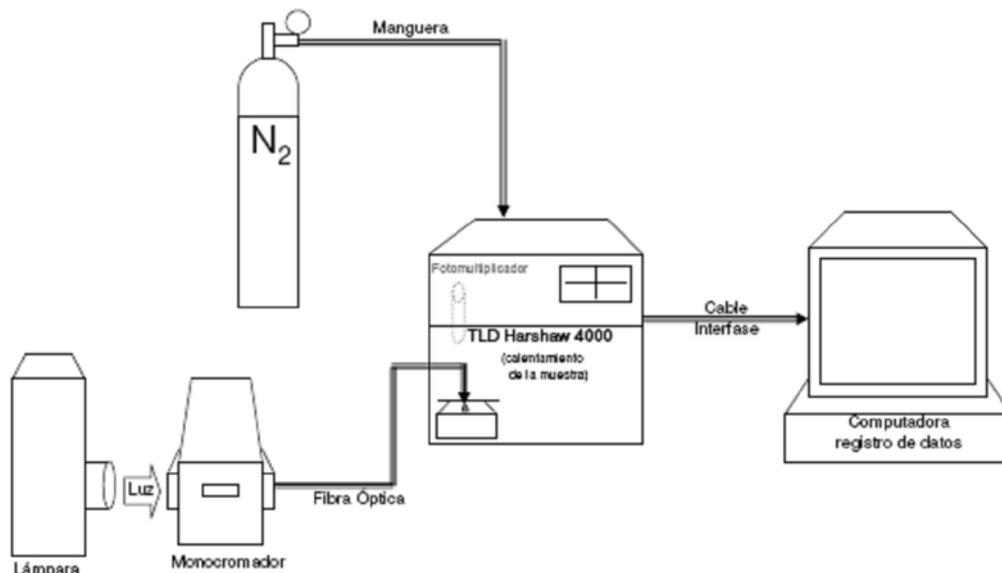


Figura 4a. Diagrama del arreglo experimental para las lecturas de TL de muestras expuestas a radiación UV a temperatura ambiente.



Figura 4b. Fotografía que muestra el arreglo del equipo TLD HARSHAW 4000.

Cabe argumentar el uso de la fibra óptica debido a varias razones como lo son: que la cantidad inicial de intensidad luminosa con la que se tiene a la salida del monocromador no afecta fuertemente a los resultados obtenidos, dada la rapidez en el desvanecimiento de señal luminiscente por parte de estas muestras es importante realizar tanto la irradiación como la medición lo más pronto posible sin el riesgo de perder la muestra en el trayecto. Es por ello que con el uso de la fibra óptica la muestra recibía un movimiento mínimo y se aseguraba en pocas palabras mayor seguridad y rapidez en las mediciones. Una opinión contraria al uso de la fibra óptica podría surgir debido a la absorción óptica que presenta la misma en el rango del ultravioleta; pero como los primeros experimentos revelaron el máximo de excitación alrededor de los 400 nm pudimos menospreciar dichos efectos. Mediante datos obtenidos en la figura 8b referente al área bajo la curva de excitación para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} especialmente para el rango del UV de los 200-320 nm se pudo percibir que en dicha región no se obtiene un máximo de señal.

3.4 Procedimiento de revisión del sistema Harshaw

Una vez ensamblado el sistema, el procedimiento de medición fue:

1. Encender la fuente de voltaje y la lámpara

2. Revisar los “slits” (rejillas) del monocromador de entrada y salida
3. Establecer longitud de onda deseada a monocromar (no pasarse del rango 200-700 nm)
4. Verificar buena señal luminosa a la salida de la fibra óptica y cerrar el obturador (shutter) del monocromador
5. Encender Harshaw y establecer parámetros de medición
6. Encender computadora y correr programa TL
7. Abrir válvula del tanque de nitrógeno

3.5 Procedimiento de lectura de TL en equipo Harshaw

En el procedimiento de experimentación se realizó lo siguiente:

Primeramente se coloca la muestra en la plancheta, se selecciona la longitud de onda a usar para excitar en el monocromador, luego simultáneamente al abrir el obturador se mide el tiempo de exposición con la ayuda de un cronómetro; al terminar el tiempo deseado inmediatamente después se cierra la bandeja y se corre el Harshaw. Durante la medición, es posible observar en la pantalla del equipo la gráfica de intensidad contra temperatura y así ir observando el comportamiento de la curva. Una vez terminada la medición, los datos se envían a la computadora vía interfase por puerto serial, se almacenan en un archivo y se despliegan en pantalla como una gráfica Intensidad vs. Temperatura. Una vez obtenida la curva, se cierra el obturador, se abre la bandeja para dejar enfriar la muestra hasta llegar a la temperatura inicial y comenzar nuevamente la medición con otros parámetros experimentales.

Los datos obtenidos se copian en código ASCII para posteriormente procesarse en ORIGIN. Una vez obtenidas las curvas se lleva a cabo el análisis cualitativo y comparativo del comportamiento de dichas curvas.

Resulta conveniente indicar que en los primeros pasos de la caracterización fue importante identificar algunas peculiaridades de las muestras tales como un tiempo adecuado de exposición, tamaño de abertura de las rendijas del monocromador, rangos de temperatura etc. Después de realizar estas caracterizaciones de parámetros de experimentación se procedió a realizar las series de experimentos. Dichos parámetros se especifican posteriormente junto con las indicaciones del tipo de serie de experimentos para la caracterización de una curva en especial.

Una vez considerado eso, las series de experimentos fueron las siguientes:

3.5.1 Curvas de excitación

La finalidad era identificar el valor de longitud de onda con la cual la radiación de excitación se obtenía un máximo de intensidad (área bajo la curva). Asimismo, identificar los picos y la temperatura a la cual se desarrollan los máximos en las curvas de TL vs. Temperatura.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Slit de salida: 0.5 mm
- Longitud de onda: barrido intercalado en 5 nm del rango 200-500 nm

Tiempo de irradiación

- $t=5$ s

Para el TLD

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta= 5$ °C/s
- Temperatura final $T_f=400$ °C
- Tiempo de espera para la medición: ninguno

3.5.2 Dosimetría AG (isotérmica)

Una vez identificada la longitud de onda para la emisión máxima, la intención de esta serie fue establecer el comportamiento dosimétrico del “After Glow” del fósforo al irradiarlo a distintos tiempos. Es decir, se obtienen las gráficas I vs. t para distintos tiempos de irradiación y después se integran para observar cómo sin calentar la muestra, es decir, a temperatura constante, va decayendo la señal conforme pasa el tiempo (curvas Área vs. Tiempo después de irradiación).

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Slit de entrada: 400 μ m
- Slit de salida: 400 μ m
- Longitud de onda: 400 nm

Tiempo de irradiación

- t =varios, hasta 120 s para el $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y hasta 300 s para el $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

Para el TLD

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 0\text{ }^\circ\text{C/s}$
- Temperatura final $T_f=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: ninguno
- Tiempo de lectura de AG: 1 hora

3.5.3 Dosimetría TL (sin señal de AG)

Muy similar a la serie anterior, sólo que en este caso el interés se centra en reconocer el comportamiento dosimétrico de la termoluminiscencia en la muestra ya sin la señal de AG. Se adquieren las curvas TL vs. Temperatura para diferentes tiempos a una longitud de onda ya fijada y posteriormente se obtiene el área bajo dichas curvas para representar el comportamiento a observar mediante otras curvas Área vs. Tiempo de irradiación:

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Slit de entrada: $400\text{ }\mu\text{m}$
- Slit de salida: $400\text{ }\mu\text{m}$
- Longitud de onda: 400 nm

Tiempo de irradiación

- t = hasta 2 minutos

Para el TLD

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 5\text{ }^\circ\text{C/s}$
- Temperatura final $T_f=300\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: 1 hora (para que baje el AG)

3.5.4 Fading TL (decaimiento de señal)

En esta serie de experimentos el objetivo fue medir la respuesta de la muestra al ser irradiada en una longitud de onda fija y por un tiempo determinado pero esperando a distintos tiempos para obtener la señal de termoluminiscencia. Así mismo, como en las series anteriores, a partir de las curvas de TL se integran y se grafican área vs. tiempo de espera.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador (GM252)

- Slit de entrada: 400 μm
- Slit de salida: 400 μm
- Longitud de onda: 400 nm

Tiempo de irradiación

- $t=20$ s

Para el TLD

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta= 5$ °C/s
- Temperatura final $T_f=300$ °C
- Tiempo de espera para la medición: Varios hasta máximo de 1 hora.

3.6 Configuración del arreglo experimental para lecturas de TL y LOE en equipo automatizado (RISØ)

Al igual que en la serie anterior y por las mismas razones descritas en el punto 3.5, los siguientes experimentos referidos a continuación fueron realizados en el cuarto oscuro (área de radiaciones dentro del laboratorio de Estado Sólido de la Universidad de Sonora) pero con un equipo un poco diferente.

La forma de conectar el sistema fue la siguiente: directamente de la salida de la lámpara de Xenón marca Oriel se acomodó la entrada del monocromador marca Kratos, a la salida de éste se adaptó un conector de aluminio para la fibra óptica. El otro extremo de la fibra se conectó mediante otro adaptador de aluminio al equipo RISØ.

El RISØ tiene conexión directa con la computadora vía puerto serial, por lo que a comparación con el Harshaw, la intervención operativa humana es menor. Los experimentos

se pueden automatizar, es decir, delimitar los parámetros de experimentación, indicar las instrucciones por medio de un programa elaborado en BASIC por el Dr. Thomas Maria Piters y permitir que el sistema trabaje de manera automatizada y realice todo el conjunto de experimentos, ahorrando con este procedimiento tiempos, esfuerzos, energía eléctrica, riesgos relacionados con los materiales, vida útil de la lámpara de Xenón (marca Oriel), así como un aumento en la precisión de las mediciones al evitar el error humano. (Ver figuras 5a y 5b)

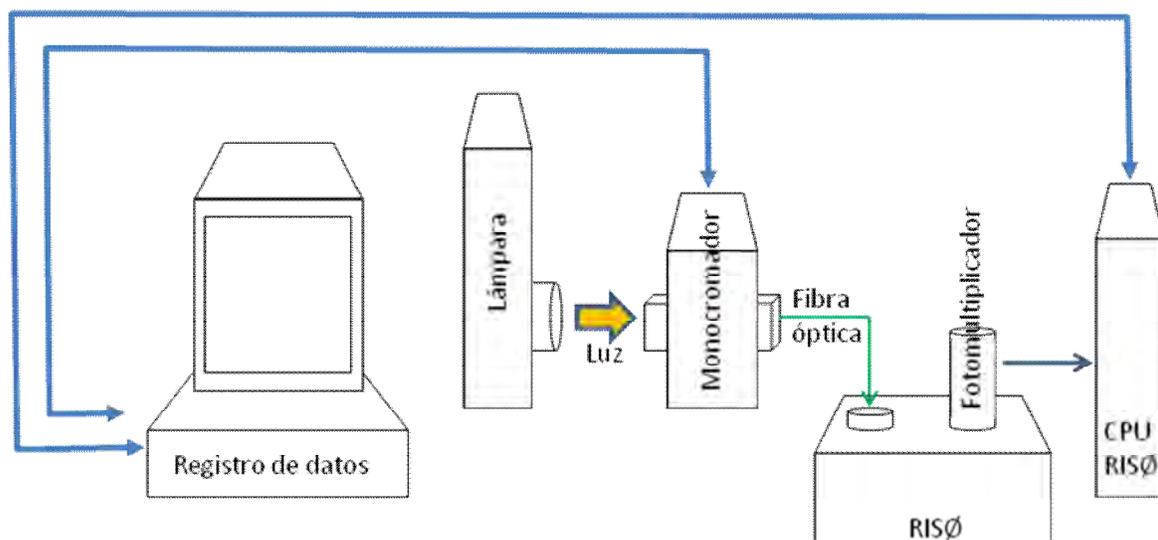


Figura 5a. Diagrama del arreglo experimental para las lecturas de TL, AG y LOE IR de muestras expuestas a radiación UV a temperatura ambiente en equipo RISØ.

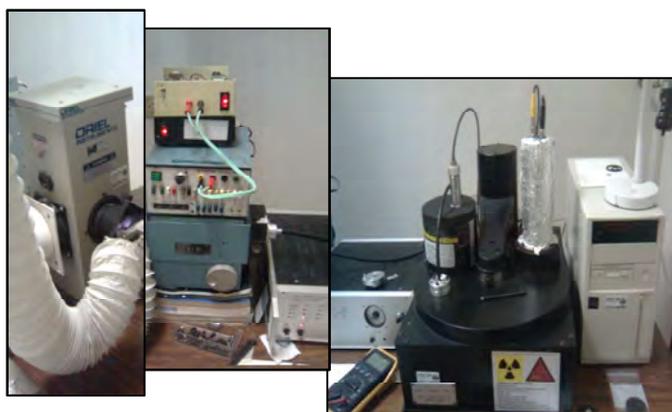


Figura 5b. Fotos del arreglo experimental para las lecturas de TL, AG y LOE IR de muestras expuestas a radiación UV a temperatura ambiente en equipo RISØ.

3.7 Procedimiento para ensamblado del sistema automatizado con RISØ

Considerando previamente que lo referente a las conexiones de manguera de nitrógeno, cable de puerto paralelo computadora-RISØ, dispositivos como lámpara-monocromador-adaptador de fibra óptica permanecen ensamblados sin presentar cambios. Se prosigue con:

1. Desconectar manguera de aire.
2. Desmontar la tapa de la fuente radiactiva y colocarla cuidadosamente debajo de la mesa de trabajo.
3. Desatornillar la base de la fuente, teniendo el cuidado de que la fuente quede de manera protegida (palanca dirigida hacia abajo).
4. Quitar el empaque.
5. Mover cuidadosamente la fuente hasta el represo hecho con barras de plomo para aumentar la seguridad.
6. Una vez la fuente en el represo, colocar nuevamente la tapa.
7. Colocar empaques en el adaptador de fibra.
8. Atornillar el adaptador.
9. Ensamblar terminal de fibra óptica.
10. Encender fuente de voltaje de la lámpara. (En este paso es importante verificar que el abanico de ventilación se encuentre encendido para evitar la saturación del ambiente con ozono)

3.8 Procedimiento de revisión y configuración del sistema automatizado con RISØ

Una vez ensamblado el sistema, el procedimiento de revisión fue:

1. Encender la computadora.
2. Encender el RISØ.
3. Encender sistema de seguridad para el control electrónico del monocromador.
4. Encender la fuente de voltaje y la lámpara.
5. Colocar muestras sobre las planchetas dentro del RISØ.
6. Revisar el funcionamiento del monocromador mediante los subprogramas INIT Y STOP del programa KRATOS, el cual permite seleccionar la longitud de onda mediante instrucciones en la computadora.

7. Examinar el funcionamiento de la SLIT de entrada del monocromador mediante los subprogramas OP Y CL del programa SHUTTER, el cual permite abrir y cerrar mediante instrucciones en la computadora respectivamente al obturador de entrada del monocromador.

3.9 Procedimiento de lectura de TL y LOE

En el procedimiento de experimentación se realizó lo siguiente:

Primeramente se coloca la muestra en la plancheta, se selecciona la longitud de onda a usar para excitar en el monocromador, luego simultáneamente al abrir el obturador se mide el tiempo de exposición con la ayuda de un cronómetro; al terminar el tiempo deseado inmediatamente después se cierra la bandeja y se corre el Harshaw. Durante la medición, es posible observar en la pantalla del equipo la gráfica de intensidad contra temperatura y así ir observando el comportamiento de la curva. Una vez terminada la medición, los datos se envían a la computadora vía interfase por puerto serial, se almacenan en un archivo y se despliegan en pantalla como una gráfica Intensidad vs. Temperatura. Una vez obtenida la curva, se cierra el obturador, se abre la bandeja para enfriar la muestra hasta llegar a la temperatura inicial y recomenzar la medición con otra especificación.

Los datos obtenidos se copian en código ASCII para posteriormente procesarse en ORIGIN. Una vez obtenidas las curvas se lleva a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo del comportamiento de dichas curvas.

Resulta conveniente indicar que en los primeros pasos de la caracterización era importante identificar algunas peculiaridades de las muestras tales como un tiempo adecuado de exposición, tamaño de abertura de las rendijas del monocromador, rangos de temperatura etc. Después de realizar estas caracterizaciones de parámetros de experimentación se procedió a realizar las series de experimentos. Dichos parámetros se especifican posteriormente junto con las indicaciones del tipo de serie de experimentos para la caracterización de una curva en especial.

Una vez considerado eso, las series de experimentos fueron las siguientes:

3.9.1 Curvas de LOE IR a distintas longitudes de onda

Análogo a la serie descrita en 3.5.1 realizada con el HARSHAW, donde la finalidad nuevamente era identificar el valor de longitud de onda con la cual la observación de LOE se obtenía un máximo de intensidad (área bajo la curva).

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Slit de salida: 0.5 mm
- Longitud de onda: barrido intercalado en 5 nm del rango 300-600 nm

Tiempo de irradiación

- $t=2$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta= 5$ °C/s
- Temperatura final $T_f=400$ °C
- Tiempo de espera para la medición: ninguno
- Tiempo de LOE IR: 60 s

3.9.2 LOE IR a varios tiempos

La serie siguiente tiene como intención investigar las características de comportamiento de las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ frente al fenómeno de realizar mediciones de LOE IR a diferentes tiempos (desde los 15 s hasta los 300 s con pasos de 15 s); para ello también se considera el proceso ya establecido de irradiar la muestra durante 10 segundos, esperar 1 hora para la medición. :La información queda entonces contenida en curvas de LOE vs. tiempo.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=10$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: $HV=500+650$ V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm²

Para la medición

- Tiempo de espera para la medición: 3600 s
- Tiempo de LOE IR: varios (desde 15s hasta 300 s con pasos de 15s)
- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta=0$ °C/s
- Temperatura final: $T_f=30$ °C

3.9.3 AG para distintas longitudes de onda

En esta serie de experimentos se analiza el comportamiento de Afterglow para irradiaciones a diferentes longitudes de onda (300-600 nm). Es decir, se obtienen las gráficas I vs. t para distintas tiempos de irradiación y después se integran para observar cómo sin calentar la muestra va decayendo la señal conforme pasa el tiempo (curvas Área vs. Tiempo después de irradiación).

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: barrido intercalado en 20 nm del rango 300-600 nm

Tiempo de irradiación

- $t=2$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ °C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 0\text{ °C/s}$
- Temperatura final $T_f=30\text{ °C}$
- Tiempo de espera para la medición: ninguno
- Tiempo de medición: 1 hora

3.9.4 LOE IR sin irradiación de las muestras

En la siguiente serie de experimentos se realizaron las mediciones de LOE IR para ambas muestras durante un lapso de 5 minutos, pero con la característica de que no fueron irradiadas previamente con luz. Los datos obtenidos del experimento fueron expuestos en gráficas LOE IR vs. Tiempo.

La intención de esta serie es para comparar posteriormente con una semejante pero con irradiación en las muestras antes de realizar la LOE.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: sin irradiación

Tiempo de irradiación

- $t=0\text{ s}$

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm^2

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 0\text{ }^\circ\text{C/s}$
- Temperatura final $T_f=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: ninguno
- Tiempo de medición con IR: 5 minutos

3.9.5 LOE IR con irradiación de las muestras

En la serie de experimentos siguiente se realizaron las mediciones de LOE IR para ambas muestras durante un lapso de 5 minutos, similar a la sección anterior pero con la diferencia de que ahora sí fueron irradiadas previamente con luz de 430 nm, debido a que fue considerada en los experimentos anteriores como la luz que causaba el máximo de señal. Además como parte del estudio previamente hecho, se tomó en consideración una espera de una hora para que la señal de AG disminuyera a tal grado que se estimara no afectaría la señal AG con la medición de LOE. Los datos obtenidos del experimento fueron expuestos en gráficas LOE IR vs. tiempo.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=2\text{ s}$

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: $HV=500+650\text{ V}$
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm^2

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 0\text{ }^\circ\text{C/s}$

- Temperatura final $T_f=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: 1 hora
- Tiempo de medición: 5 minutos

3.9.6 TL después de realizar LOE IR

Para la siguiente serie de experimentos, se realizaron las pruebas de TL justo después de realizar LOE IR durante 5 minutos, para un análisis en el comportamiento dependiendo de la longitud de onda de excitación. Para ambas muestras se realizó el barrido de los 200 nm a los 500 nm para el caso de la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y de los 300 nm a los 500 nm $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Para los dos casos, el paso fue de 20 nm y en cada medición se tomaba en cuenta una espera de 1 hora para que bajara la señal AG y dilucidar el comportamiento de una manera mejor.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 200-500 nm

Tiempo de irradiación

- $t=10\text{ s}$

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: $\text{HV}=500+650\text{ V}$
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 5\text{ }^\circ\text{C/s}$
- Temperatura final $T_f=480\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: 1 hora

3.9.7 Dosimetría LOE IR (con señal AG)

La serie siguiente consta de una secuencia de experimentos realizados en las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, con la particularidad de que se manipuló el tiempo de exposición a la irradiación usada como excitación (430 nm). La medición de LOE IR se efectuó en cada caso inmediatamente después de la irradiación, esto es, no se esperó a que disminuyera la señal de AG. Lo anterior con la finalidad de comparar posteriormente con la similar serie de experimentos pero esperando a que bajara la señal AG.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=0-30$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: $\text{HV}=500+650$ V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm^2

Para la medición:

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta=0$ °C/s
- Temperatura final $T_f=30$ °C
- Tiempo de espera para la medición: ninguno
- Tiempo de medición con IR: 5 minutos

3.9.8 Dosimetría LOE IR (sin señal AG)

De manera análoga a la serie anterior, en esta sección encontramos el conjunto de gráficas que muestran los experimentos de Dosimetría LOE IR para las muestras de aluminatos a caracterizar. Los parámetros de medición fueron muy semejantes; con la única diferencia de la espera de 1 hora para que disminuyera el efecto causado por la señal AG.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=0-30$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm^2

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta= 0$ °C/s
- Temperatura final $T_f=30$ °C
- Tiempo de espera para la medición: 1 hora
- Tiempo de medición con IR: 5 minutos

3.9.9 Fading LOE IR (desvanecimiento de señal)

En la realización de esta serie de experimentos el objetivo fue detectar el comportamiento de desvanecimiento de señal de LOE IR en las muestras de aluminatos, al ser irradiadas por un tiempo determinado y en una longitud de onda fija, pero esperando a distintos tiempos para obtener la señal de LOE IR. Así mismo, como en las series anteriores, a partir de las curvas, se integran y se grafican Área vs. Tiempo de espera.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=10$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V
- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)
- Para la medición de LOE IR, el equipo RISØ estimula con un diodo láser infrarrojo longitud de onda de 830 nm e intensidad 0.36 W/cm²

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30$ °C
- Razón de calentamiento $\beta= 0$ °C/s
- Temperatura final $T_f=30$ °C
- Tiempo de espera para la medición: 0-61200 s (varios)
- Tiempo de medición con IR: 5 minutos

3.9.10 TL después de Fading LOE IR

La serie que a continuación se describe consiste en la obtención de curvas de TL para las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, inmediatamente después de realizar cada uno de los experimentos de la serie anterior (fading LOE IR). En la realización de esta serie de experimentos el objetivo fue detectar el comportamiento de desvanecimiento de señal, pero ahora de TL después de la LOE IR. Por tanto, las características de experimentación son: primero irradiar las muestras por un tiempo determinado y en una longitud de onda fija, luego esperar a distintos tiempos para obtener la señal de LOE IR y finalmente obtener la señal de TL. Similarmente a todas las series anteriores, se integran las curvas para graficar el comportamiento en área vs. tiempo de espera.

Los parámetros experimentales utilizados en el sistema fueron:

Para el Monocromador

- Longitud de onda: 430 nm

Tiempo de irradiación

- $t=10$ s

Para el RISØ

- Voltaje del fotomultiplicador: HV=500+650 V

- Filtro: SCHOTT BG-39 (considerable buena transmisión entre los 350 nm a los 550 nm)

Para la medición

- Temperatura inicial $T_0=30\text{ }^\circ\text{C}$
- Razón de calentamiento $\beta= 5\text{ }^\circ\text{C/s}$
- Temperatura final $T_f=480\text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo de espera para la medición: 0-61200 s (varios)

3.9.11 Blanqueo Térmico

El blanqueo térmico consiste en una secuencia de experimentos para establecer el comportamiento de las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ cuando se realiza un borrado de señal previo mediante la aplicación TL a una temperatura menor que el total de $480\text{ }^\circ\text{C}$ y antes de la obtención de LOE IR. Dicho blanqueo consiste en las siguientes series de experimentos concatenados como se muestran a continuación para la primera serie:

- Primero: Borrar toda información anterior que se haya quedado en las muestras mediante una corrida de TL y considerando una espera posterior de 60 segundos para que la temperatura de la muestra disminuya y no se afecten las futuras mediciones.
- Segundo: Irradiar las muestras de aluminatos en cuestión durante 10 segundos con luz monocromada en los 430 nanómetros.
- Tercero: Esperar un lapso de una hora para que disminuya la señal de Afterglow y que dicha señal no afecte demasiado en las lecturas de LOE y TL.
- Cuarto: Realizar medición de TL como referencia. Es decir, que posteriormente servirá como base de comparación con otra TL que se efectuará pero después del blanqueo.
- Quinto: Idéntico al segundo paso (irradiación por 10 segundos con luz de 430 nm).
- Sexto: Exactamente igual al tercer paso (espera de una hora).
- Séptimo: Obtención de TL definida en los parámetros acostumbrados (Temperatura inicial = $30\text{ }^\circ\text{C}$, razón de calentamiento = 5°C/s) pero con la característica de que la Temperatura final de hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$. Tomando en cuenta una espera de un minuto, posterior a la medición para que la muestra se enfríe a la temperatura inicial.

- Octavo: Nuevamente, obtención de TL total, es decir, con parámetros típicos pero a diferencia del paso séptimo, la temperatura final es de 480 °C. También se considera aquí un lapso de un minuto para que la muestra se enfríe antes de proseguir con el paso siguiente.
- Noveno: Igual que el segundo y quinto paso; irradiación de 10 segundos con luz de 430 nm.
- Décimo: Totalmente análogo a los pasos tercero y sexto. Dilación de una hora para que aminore la señal de AG.
- Undécimo: Similar al séptimo, se realiza TL hasta los 100 °C.
- Duodécimo: Realizar mediciones de LOE IR con características de operación habitual en series anteriores (Filtro: BGO, Voltaje del fotomultiplicador: 650+500V) con una duración de un minuto.
- Decimotercero: TL completa, es decir, hasta los 480 °C.

En la segunda serie se presenta un cambio en el parámetro de la temperatura final mencionada en el séptimo paso, ya que en vez de 100 °C ahora son 150 °C. Mientras que todos los demás pasos y parámetros permanecen igual.

Para la tercera serie de experimentos únicamente se cambia también el parámetro de la temperatura final hasta los 200 °C.

Así mismo, para la cuarta serie se establece que la temperatura final en el séptimo paso sea de 250 °C, considerando toda la demás configuración inalterada.

Ahora bien, a manera de comparación para el efecto del blanqueo térmico, se repitieron estas cuatro series de experimentos anteriormente descritas para ambas muestras pero con el cambio de que el tiempo de medición de LOE IR en el paso decimosegundo fue de 5 minutos en lugar de 1 minuto. Por tanto, en total estaríamos hablando de 8 series por muestra, en comparativas por tiempo de LOE y temperaturas intermedias de blanqueo.

Para ilustrar de mejor manera la descripción anterior, se pueden identificar mejor las cosas en la figura siguiente:

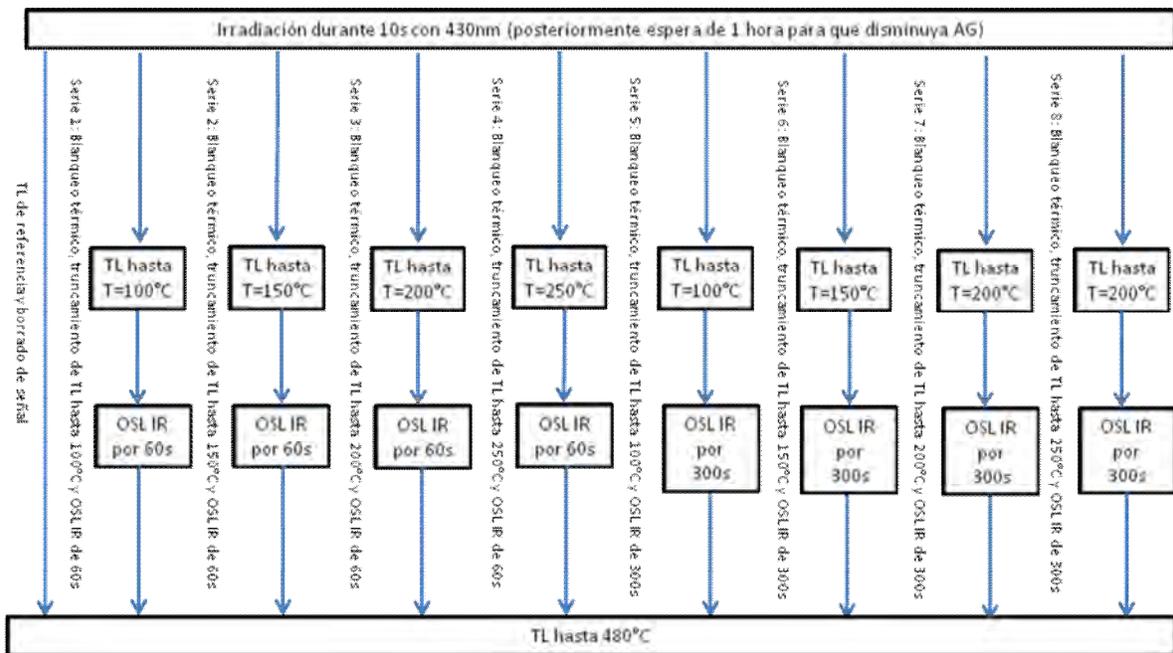


Figura 6. Diagrama en bloques de la descripción de las respectivas series de experimentos para el blanqueo térmico tanto para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ como para la de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Curvas de excitación

Los resultados obtenidos referentes a la excitación, para las muestras $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se ilustran en las curvas de TL de las figuras 7a y 7b, en las cuales se puede observar curvas típicas de termoluminiscencia para ambas muestras en función de la longitud de onda con las que se hizo el barrido (200-500 nm). La muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ presenta un pico principal alrededor de los 70 °C y otra pequeña elevación alrededor de los 170 °C (figura 7a). Para el caso de la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se presenta un pico principal alrededor de los 100 °C y otra pequeña elevación alrededor de los 280 °C (figura 7b). Desde un principio para ambas muestras es posible observar el comportamiento de la intensidad total de TL recibida en cada curva dependiendo de la longitud de onda usada en la luz para excitar. Las figuras 8a y 8b muestran la cantidad total de luz emitida dependiendo de la longitud de onda de excitación verificando así el comportamiento que tiene la muestra para los distintos valores de longitud de onda, llegándose a apreciar valores máximos y similares para ambas muestras de alrededor de los 400 nm, valor que servirá de parámetro para otras series de experimentos.

Utilizando el modelo de Chen descrito en la sección 2.10.2 para calcular el factor geométrico de las curvas y con ello aproximar la cinética de orden, se obtuvo que $\mu_g = 0.5588$ para el pico de baja temperatura de la curva de TL para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada durante 5 s con luz monocromada de 420 nm que se encuentra dentro de la figura 7a, por lo que se considera que dicho pico describe una cinética de segundo orden.

Procediendo de una manera similar se llegó a la conclusión de que la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ exhibe una cinética de primer orden en el pico de baja temperatura, para la curva de TL obtenida al irradiar durante 5 s con luz monocromada de 400 nm; esto debido a que el factor geométrico calculado fue de $\mu_g = 0.4324$.

Cabe mencionarse que el cálculo del factor geométrico sólo se obtuvo para las curvas antes descritas dado que corresponden a las curvas que presentaron intensidad máxima, y es con ellas con las que se trabajó durante toda la investigación.

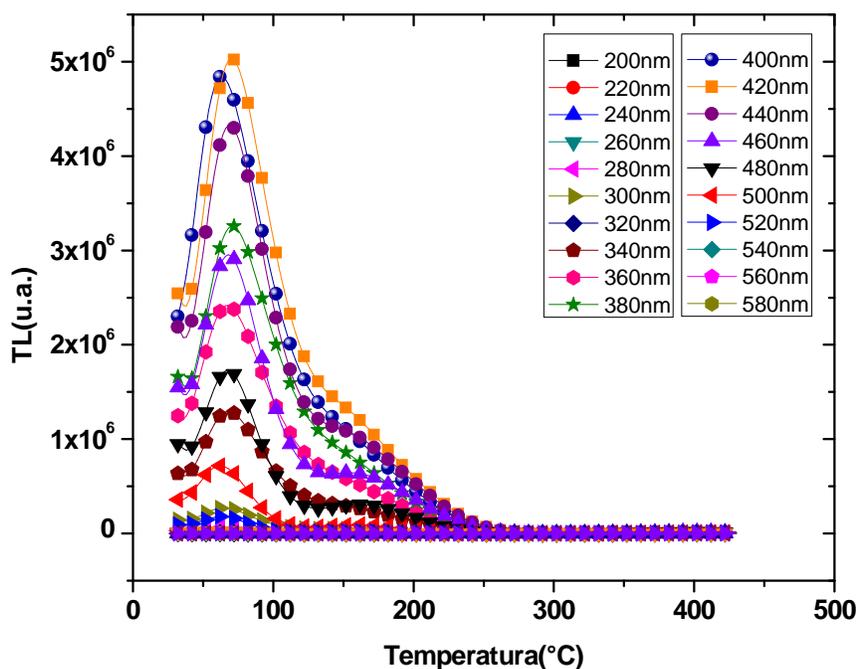


Figura 7a. Curvas de TL para muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada durante 5s con luz monocromada desde los 200 nm hasta los 750 nm (las mediciones se hicieron con pasos de 5nm, pero aquí por cuestiones de estética se muestran en pasos de 20 nm). Se muestra un pico principal alrededor de los 70 °C y elevaciones alrededor de los 170 °C.

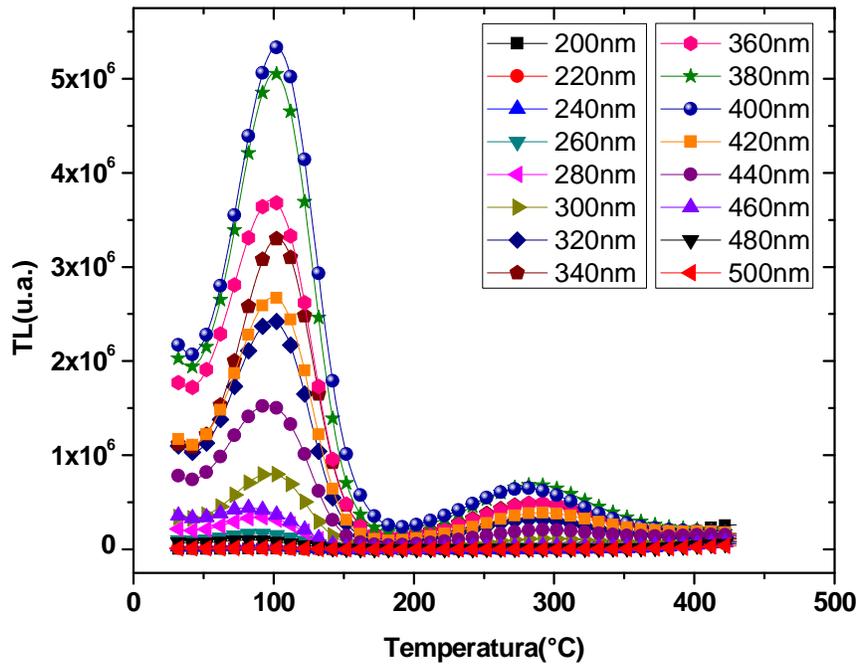


Figura 7b. Curvas de TL para muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ irradiada durante 5s con luz monocromada desde los 200 nm hasta los 500 nm (las mediciones se hicieron con pasos de 5nm, pero aquí por cuestiones de estética se muestran en pasos de 20 nm). Se muestra un pico principal alrededor de los 100 °C y otro secundario alrededor de los 280 °C.

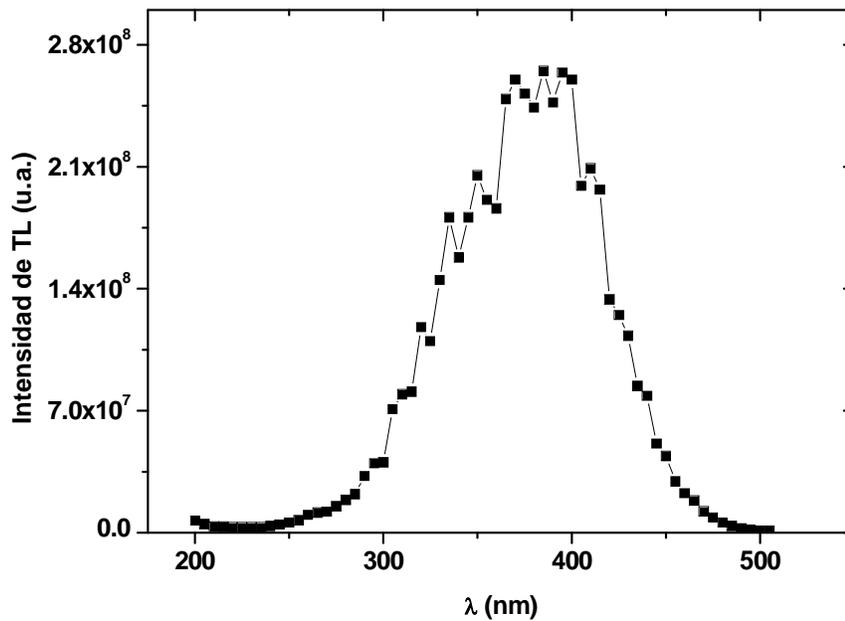


Figura 8a. Intensidad total de TL (área bajo las curvas) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 5s con luz monocromada desde los 200 nm hasta los 750 nm con pasos de 5nm. Se nota un pico alrededor de los 400 nm.

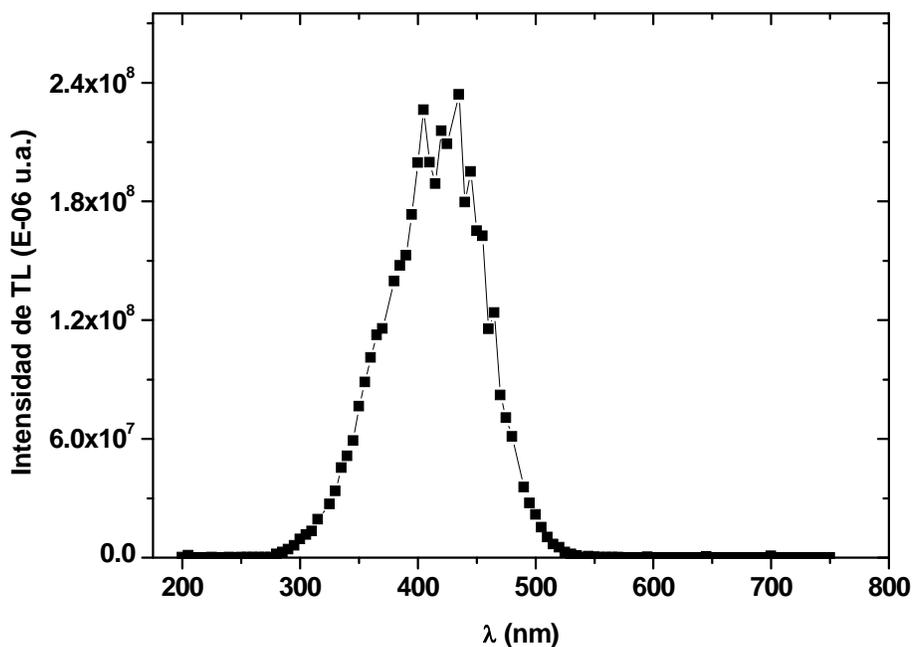


Figura 8b. Intensidad total de TL (área bajo las curvas) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, previamente irradiada durante 5s con luz monocromada desde los 200 nm hasta los 750 nm con pasos de 5nm. Se nota un pico alrededor de los 400 nm.

Como comentario adicional, podemos identificar la similitud que tienen ambos comportamientos de las muestras para esta serie de excitación tanto para los picos principales como para la intensidad total recibida (área bajo la curva) en magnitud y valor para la longitud de onda incidente. Como parte de las diferencias tendríamos a la segunda elevación presentada en las curvas de TL donde allí si difieren en al menos una magnitud de 10^{2°C .

Al hacer uso de las referencias consultadas podemos mencionar que la trampa de Sr^{2+} , (contribuye en la TL de la muestra). Es decir, los electrones libres y los huecos libres son producidos por la irradiación de la luz de excitación. Entonces los huecos son capturados por la vacancia Sr^{2+} . Al detener la irradiación el hueco capturado es liberado y se recombina con el electrón libre. Entonces Eu^{2+} es excitado por el excedente de energía de recombinación del electrón y hueco ^[15].

El hecho de que se presentan los valores máximos en el rango de 400-430 nm lo podemos atribuir al modelo de bandas y que recae exactamente en el Europio como principal

responsable de la excitación de electrones a la banda de conducción y que al momento de atraparse en una trampa es cuando se presenta la emisión fotónica.

4.2 Curvas de Dosimetría AG (isotérmica)

El hecho de que se haya usado más tiempo para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se atribuye a la búsqueda de un comportamiento de saturación en ambas muestras. Por tanto, para las dos series de experimentos se realizaron de tal forma que la curva que se obtenía fuera lo suficientemente grande sin llegar a saturar los límites de medición del fotomultiplicador del sistema TLD Harshaw-4000.

Se puede apreciar directamente en las figuras 9a y 9b el comportamiento mismo del AG o Afterglow donde conforme pasa el tiempo la señal de luminiscencia va disminuyendo, señal característica de los fósforos. Además, dependiendo del tiempo de irradiación, es decir, la dosis recibida de excitación para los fósforos, también aumenta la intensidad aunque persiste el comportamiento AG. Notamos, en base a la forma de dichas gráficas que el AG presentado en los aluminatos en cuestión no presenta un comportamiento que se pueda describir como curva de primer orden, ya que de ser así, al graficar con escala logarítmica en el eje vertical, el conjunto de puntos graficados tendría una tendencia lineal, cosa que no ocurre para ambas muestras.

El comportamiento de una luminiscencia persistente o de AG para algunos fósforos es importante para la industria de las señalizaciones como se mencionaba al inicio de este trabajo de investigación. Por recordar algunas se mencionan displays, botones, pinturas, cerámicas, textiles y señales de emergencia.

En las figuras 10a y 10b podemos apreciar la variación del área correspondiente bajo las curvas (intensidad total de luz medida con el fotomultiplicador) que se presentan en las figuras 9a y 9b. Debido a la saturación antes mencionada, es común esperar un comportamiento casi de forma lineal para tiempos mayores a los presentados en esta ocasión (120 s para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y 300 s para $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$).

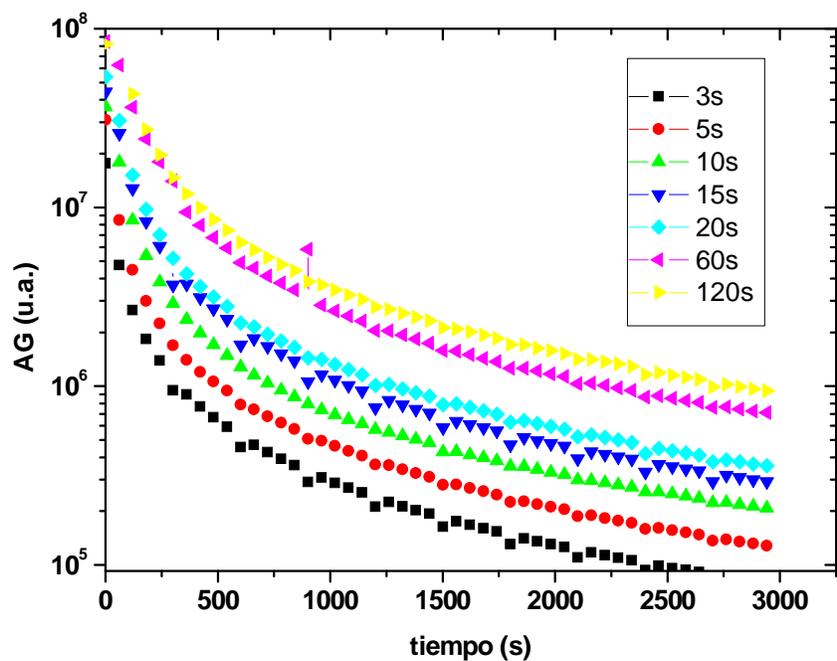


Figura 9a. Curvas de dosimetría Afterglow (AG) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de 400 nm durante tiempos de excitación desde los 3 segundos hasta los 2 minutos.

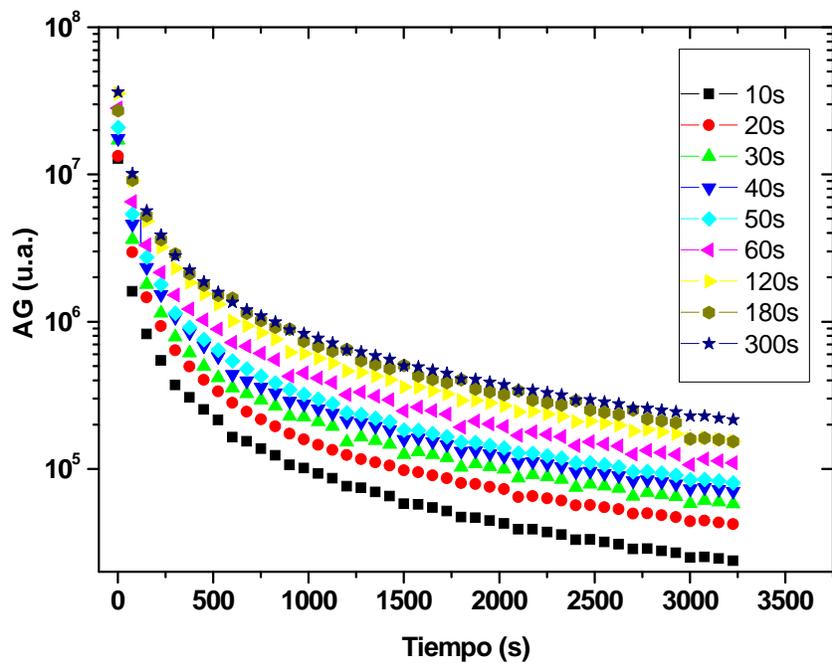


Figura 9b. Curvas de dosimetría Afterglow (AG) para muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de 400 nm durante tiempos de excitación desde los 3 segundos hasta los 5 minutos.

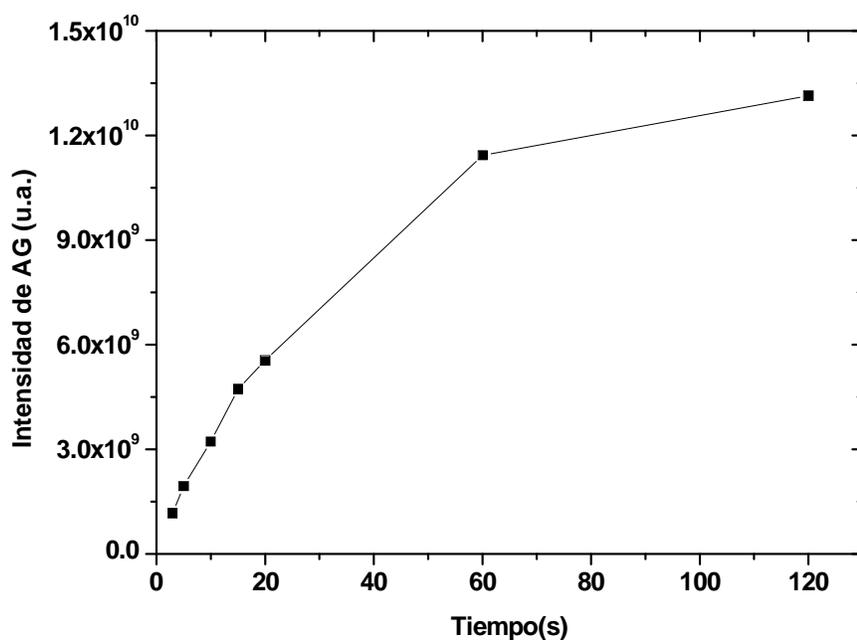


Figura 10a. Intensidad total de dosimetría AG (área bajo las curvas de la figura 9a) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de 400 nm durante tiempos de excitación desde los 3 segundos hasta los 2 minutos.

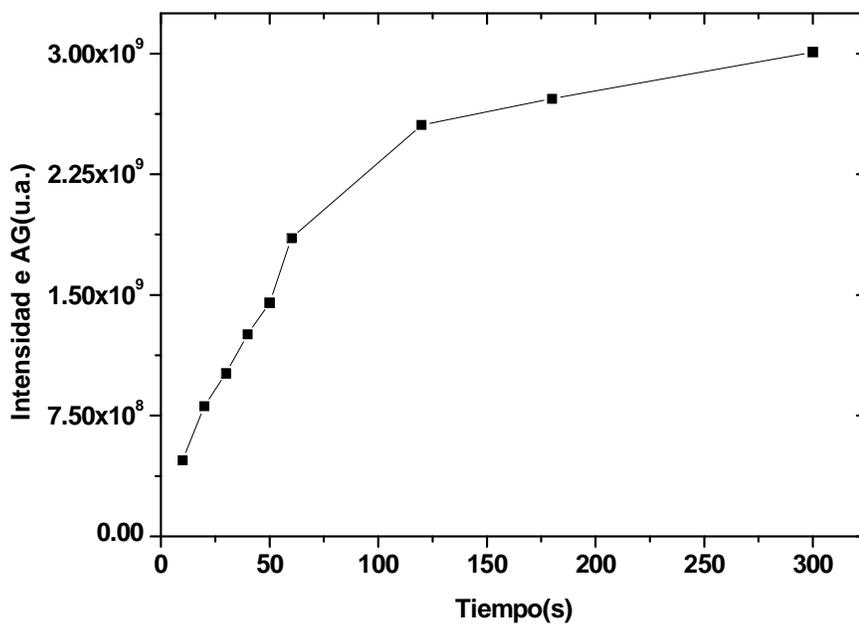


Figura 10b. Intensidad total de dosimetría AG (área bajo las curvas de la figura 9b) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de 400 nm durante tiempos de excitación desde los 3 segundos hasta los 5 minutos.

4.3 Curvas de Dosimetría TL (sin señal de AG)

En las figuras 11a y 11b se pueden observar las gráficas de las curvas de TL para varios tiempos de irradiación (hasta de 120 s para $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y hasta de 300 s para $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$). La irradiación se realiza hasta que el valor de TL sea el mayor, en el cual se consideraba que por la forma de la curva y el nivel de saturación del fotomultiplicador ya se llegaba al comportamiento lineal (o casi lineal). Podemos apreciar en la figuras 11a y 11b cierta información que caracteriza al material, como lo es los picos o elevaciones: en la figura 11a se nota un pico principal en un rango de entre los 120 °C y los 140 °C aproximadamente, mientras que se presenta otra elevación o pico secundario alrededor de los 225°C. Para el caso de la figura 11b referente a la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, logramos notar que únicamente se presenta un pico y este ocurre cuando la temperatura a la que se calienta la muestra es de 150 °C aproximadamente.

En las figuras 12a y 12b se puede apreciar el incremento en el área bajo las curvas correspondientes de las figuras 11a y 11b hasta el momento en que se llega a la saturación. Es importante mencionar para estas figuras, que existe una tendencia lineal durante los primeros tiempos de la dosimetría, ello es de interés a la hora de considerar a un material como “buen dosímetro”. En la figura 12a se nota el comportamiento creciente lineal durante el primer minuto, y después se observa el fenómeno de saturación en el fotomultiplicador. En la figura 12b también se aprecia una tendencia lineal durante el primer minuto; pero además, debido a que la intensidad de la luz es menor que para la primera muestra podemos notar que a partir del minuto y hasta los 300 segundos existe otra línea que lleva a la saturación.

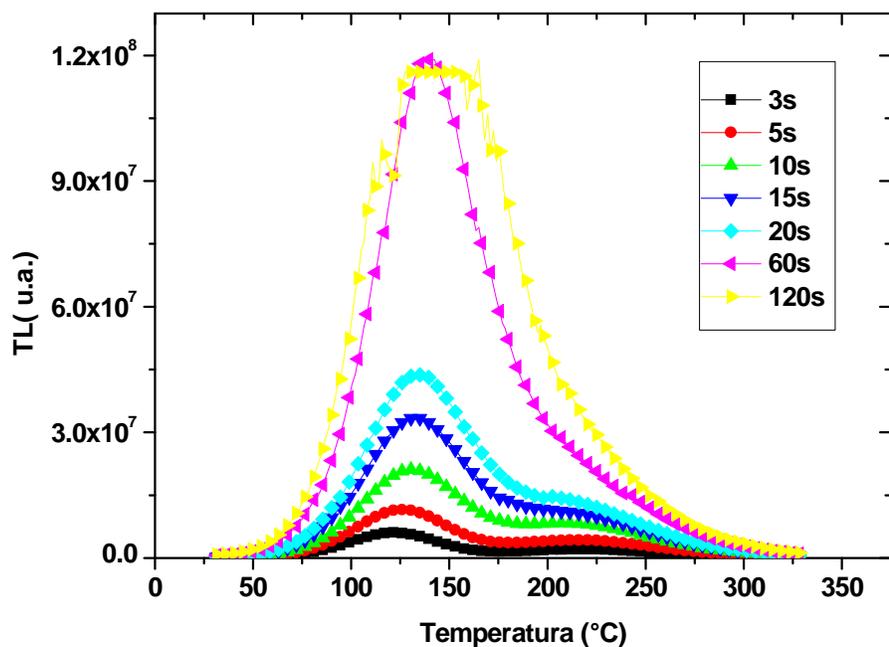


Figura 11a. Curvas de Dosimetría TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de excitación de los 3 segundos hasta los 2 minutos. Se muestra un pico principal entre los 120 °C y los 140 °C y otro secundario alrededor de los 225°C.

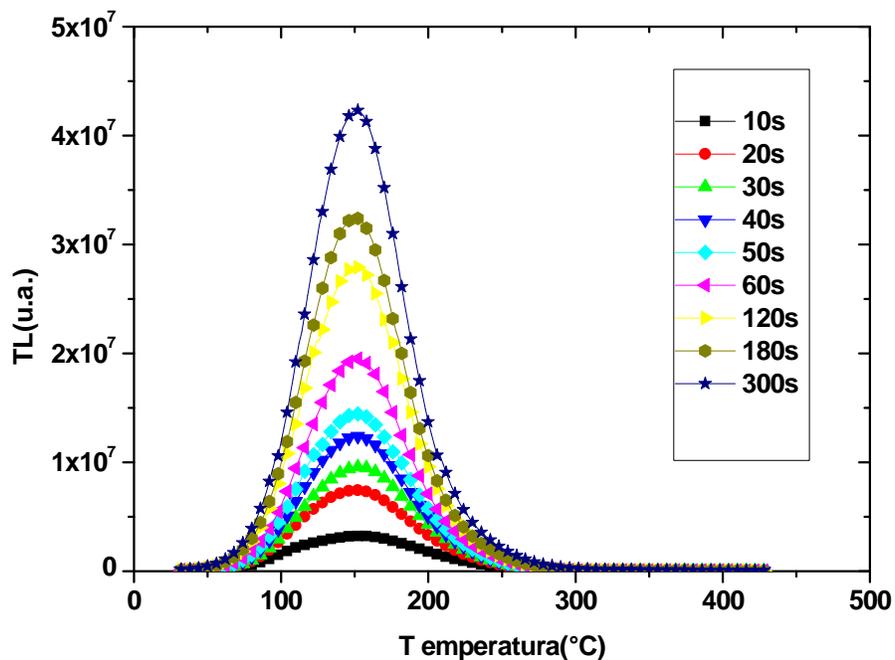


Figura 11b. Curvas de dosimetría TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de excitación de los 3 segundos hasta los 2 minutos. Se muestra un pico principal aproximadamente a los 150 °C.

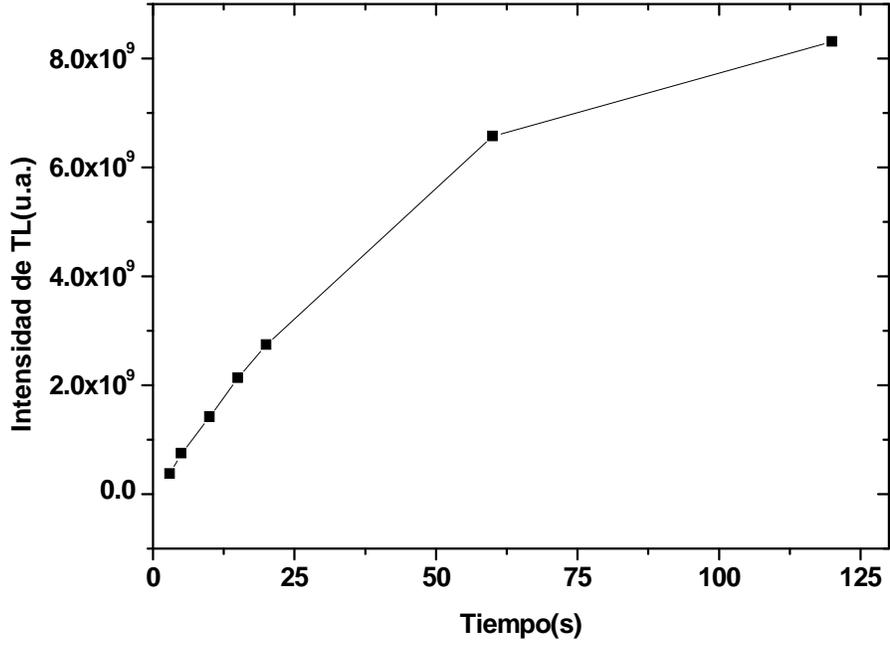


Figura 12a. Curva de Intensidad total de las curvas de Dosimetría TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de excitación de los 3 segundos hasta los 2 minutos.

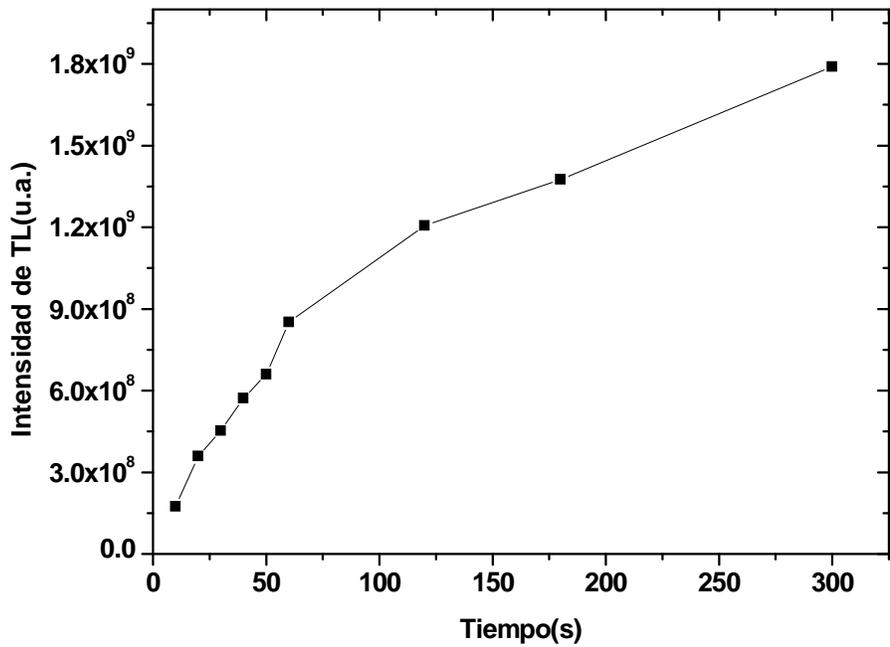


Figura 12b. Curva de Intensidad total de las curvas de Dosimetría TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de excitación de los 3 segundos hasta los 5 minutos.

4.4 Curvas de Fading TL (decaimiento de señal)

Fading y estabilidad son importantes como parte de las características deseables en un dosímetro de TL (se estima que es deseable que un buen dosímetro tenga poca señal de Fading y un comportamiento de tipo lineal con respecto a la dosis). Entendiendo simplemente que Fading se entiende como el desatrapamiento y recombinación tanto radiativa como no radiativamente a temperatura ambiente; de ahí que se convierte en una necesidad el determinar si la carga atrapada dentro del material puede ser perdida (antes de la lectura) por inestabilidades térmicas, es decir, por calentamiento (desvanecimiento térmico), luz (desvanecimiento óptico) o por cualquier otro medio (desvanecimiento anómalo).

El punto principal es que si la profundidad de la trampa E es demasiado pequeña entonces ocurrirá un desvanecimiento severo en la señal, ya sea durante la irradiación o entre irradiación y lectura. Para propósitos dosimétricos es deseable para el detector el ser caracterizado por curvas de brillo con picos alrededor de los 200-250 °C. Usualmente este rango de temperatura asegura que la profundidad de la trampa es lo suficientemente grande ($E > kT$) para despreciar el desatrapamiento térmico de electrones, pero además es lo suficientemente baja para lo cual el ruido de fondo de cuerpo negro (crack-body background) se considere despreciable.

Todo desatrapamiento es térmico, así que, en las figuras 13a y 13b se puede apreciar las curvas de fading o desvanecimiento de la señal de termoluminiscencia para las muestras de los aluminatos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ respectivamente; en ellas se puede apreciar cómo conforme pasa el tiempo para la medición dicha señal se va haciendo menos fuerte. Esta serie de experimentos se llevaron a cabo hasta con una espera de 60 minutos para observar el comportamiento de desvanecimiento. Además, podemos notar como el pico principal en la primera muestra sufre un leve corrimiento entre los 125°C a los 140 °C aproximadamente, a la vez que es marcado el cambio. Por otro lado, el pico secundario permanece más estable tanto en valor máximo como posición de temperatura (alrededor de los 220 °C). En la segunda muestra, la cual sólo presenta un pico principal, también es notorio el cambio en el fading como en el corrimiento de la posición del valor máximo en el rango de entre los 130 °C a los 160 °C aproximadamente.

Otra forma de análisis es mediante la integración del área bajo las curvas de las figuras 13a y 13b en las figuras 14a y 14b que nos muestran la intensidad total de TL para cada tiempo y la forma en la que va aminorando la TL según transcurre el tiempo de espera para la lectura.

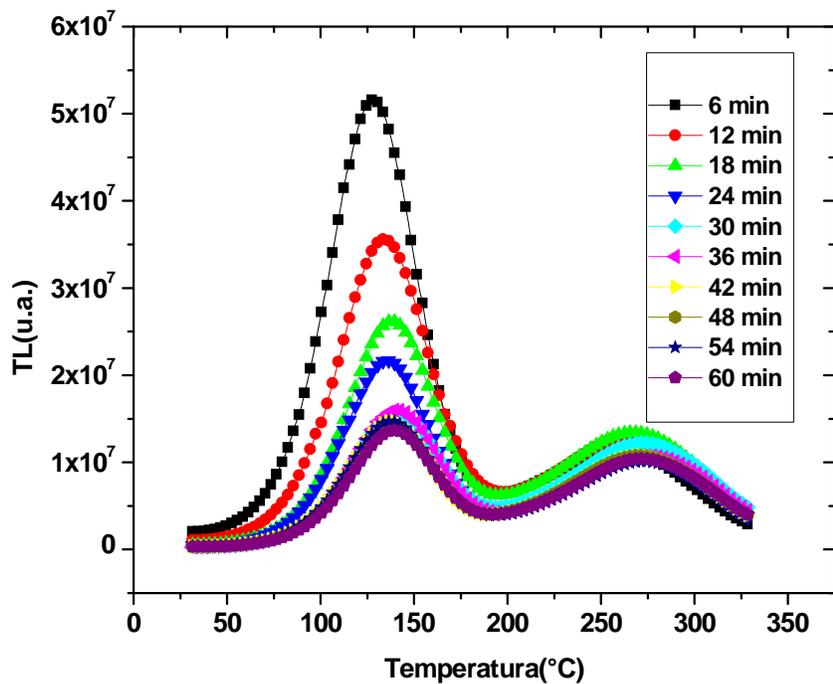


Figura 13a. Curvas de Fading de TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de espera de hasta los 1 hora. Se muestran picos principales entre los 125°C a los 140 °C y picos secundarios aproximadamente a los 220 °C.

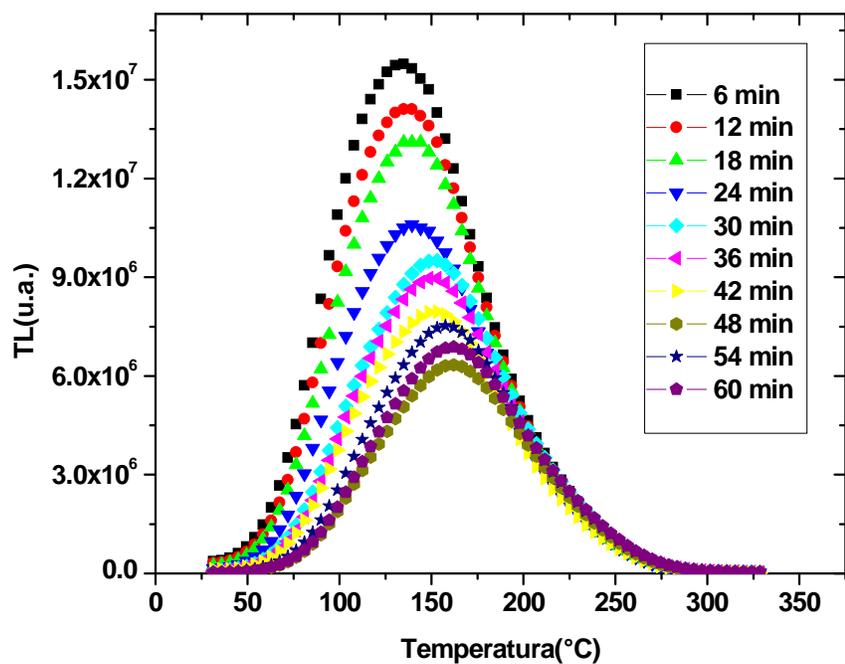


Figura 13b. Curvas de Fading de TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de espera de hasta los 1 hora. Se muestran los picos principales entre los 130 °C a los 160 °C aproximadamente.

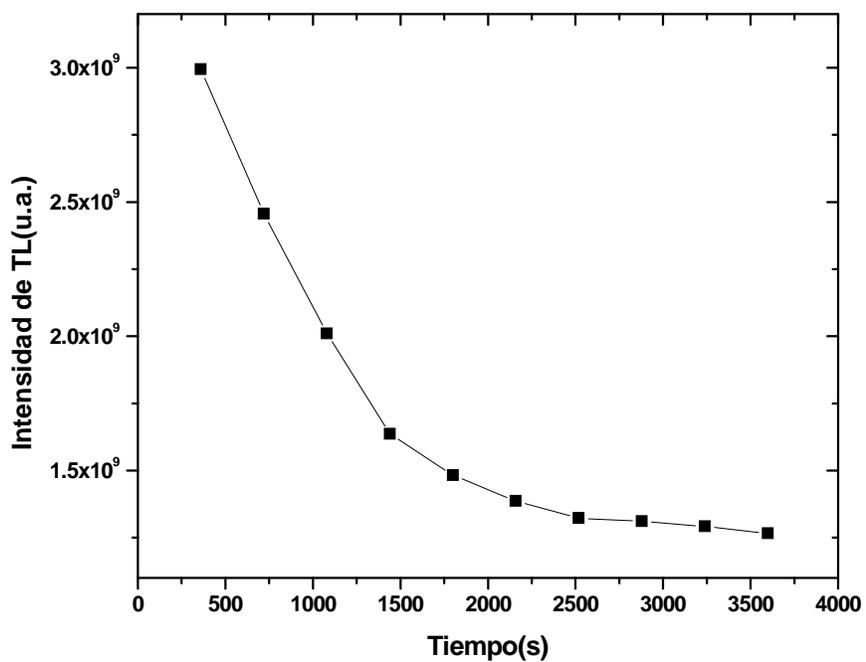


Figura 14a. Área bajo las curvas de fading de TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de espera de hasta los 1 hora.

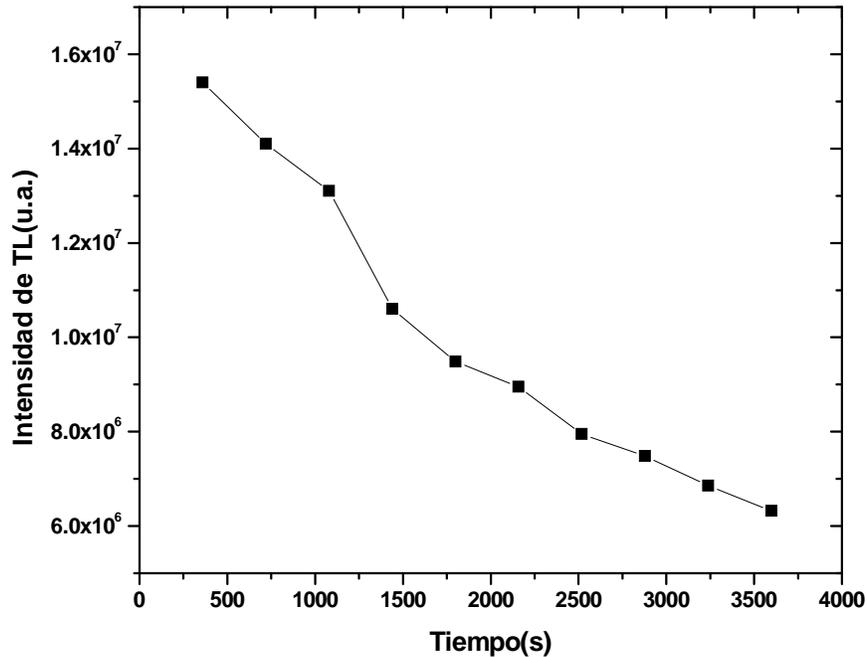


Figura 14b. Intensidad total de TL para Fading de TL (sin AG) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ irradiada con luz monocromada de longitud de onda de 400 nm y con tiempos de espera de hasta de 1 hora.

4.5 Curvas de LOE IR a distintas longitudes de onda

Los resultados obtenidos para las muestras $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se ilustran en las figuras 15a y 15b en las cuales se puede observar curvas de LOE para ambas muestras, a la vez que se nota el comportamiento para distintos valores de longitudes de onda con las que se hizo el barrido (300-600 nm). En las figuras 16a y 16b se observa la cantidad total dependiendo de la longitud de onda de excitación verificando así el comportamiento que tiene la muestra para los distintos valores de longitud de onda, llegándose a apreciar valores máximos y similares para ambas muestras de alrededor de los 430 nm-450 nm.

En las figuras antes mencionadas se puede apreciar fácilmente como es que la señal de LOE va en incremento en todo el intervalo de medición, lo cual se contrapone al hecho entendido de que al irradiar con luz infrarroja, esta debería desatrapar los electrones y posteriormente ocurrir la recombinación.

En base a esta observación es que se llevó a cabo la serie descrita en 3.9.2 y cuyos resultados experimentales se encuentran en la sección siguiente.

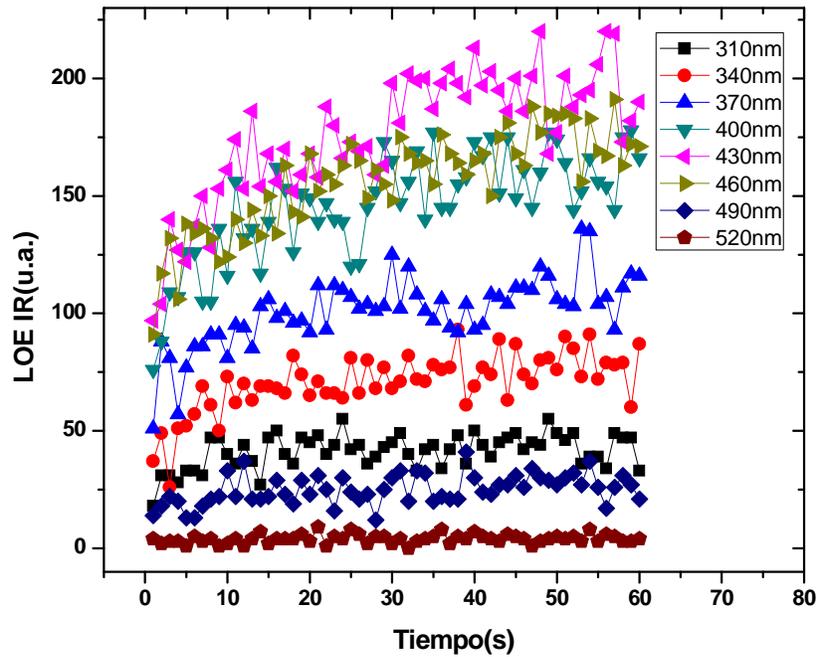


Figura 15a. Curvas de LOE IR durante 1 minuto para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-600 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 30 nm y en el rango 300-510 nm) y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

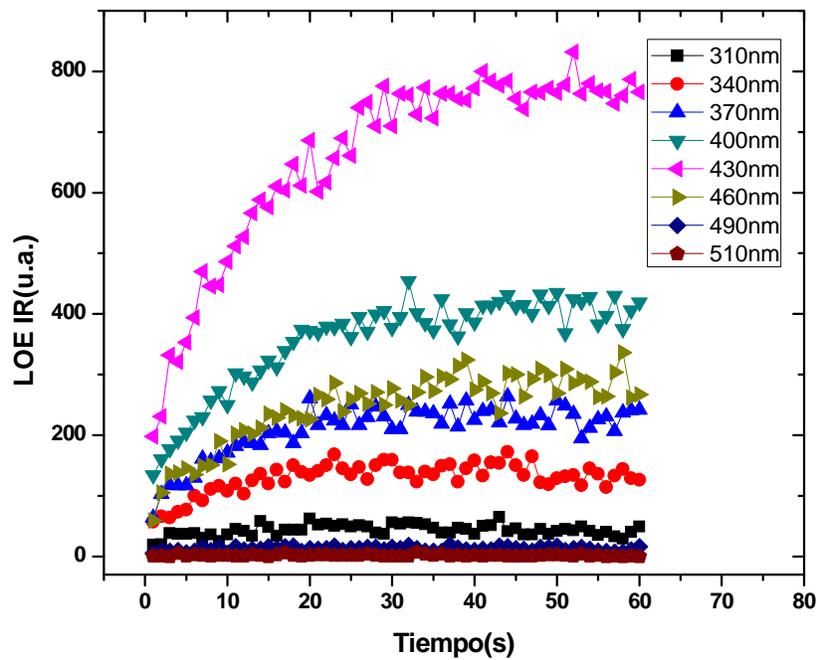


Figura 15b. Curvas de LOE durante 1 minuto para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-600 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 30 nm y en el rango 300-510 nm) y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

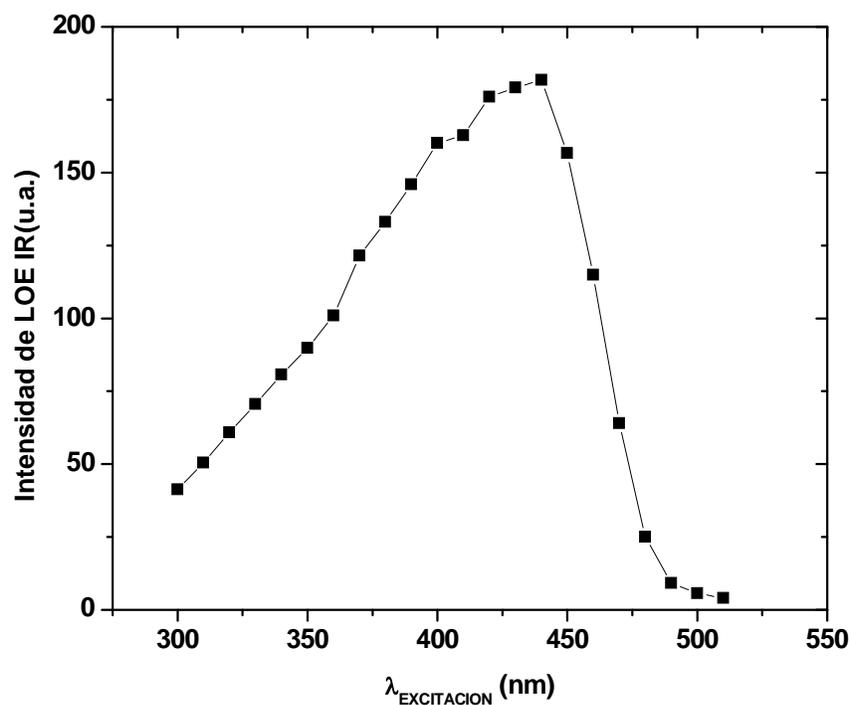


Figura 16a. Área bajo las curvas de LOE IR durante 1 minuto para la muestra de SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-600 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 10 nm y en el rango 300-510 nm) y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

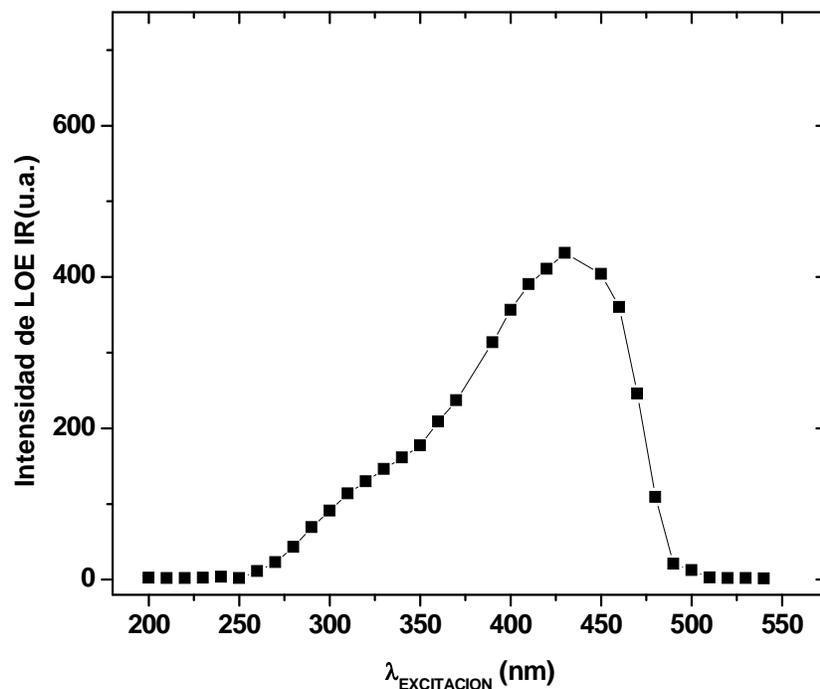


Figura 16b. Área bajo las curvas de LOE IR durante 1 minuto para la muestra de SrAl₇O₁₄:Eu²⁺, Dy³⁺ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-600 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 10 nm y en el rango 300-540 nm) y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

4.6 Curvas de LOE IR a varios tiempos

La conducta de los aluminatos bajo estudio en lo que respecta a LOE IR después de ser irradiados con luz de 430 nm durante 10 segundos y una espera de 1 hora para evitar que afecte el AG puede ser vista en las figuras 17a y 17b. En esta ocasión no fue conveniente realizar las gráficas de integración debido a la carencia de sentido de dicha curva, es decir, nos diría muy poco debido al “truncamiento”.

Como comentarios importantes de esta serie tenemos que efectivamente en la zona de hasta los 60 segundos de LOE IR, se nota un comportamiento ascendente. Después de los 60 segundos rápidamente se nota el cambio en la señal, ya que ahora es descendente, lo cual conllevaría a una comprensión más normal de lo que sería una curva de LOE.

Sabiendo que las curvas típicas de LOE son de un comportamiento muy similar al de la señal de AG (decrecientes como las de las figuras 9a y 9b). Por esta razón, posteriormente realizamos el experimento a un tiempo mayor del minuto y observamos en las gráficas de las figuras 17a y 17b que efectivamente después del minuto la señal presenta un comportamiento de decaimiento, es decir, algo reconocido como más representativo. De lo que podemos explicar que durante el primer minuto (incremento de señal) existe el fenómeno de “photocharging” o foto-recarga, el cual permite que los electrones no sean desatrapados, es decir, que el hecho de irradiar con IR y medir con el fotomultiplicador simultáneamente estuviéramos terminando de cargar las trampas, y luego de un proceso de saturación viene el proceso de desatrapamiento y con ello la recombinación. Aunque también es conveniente hacer saber que puede ocurrir el desatrapamiento y re-atrapamiento simultáneamente con recombinación.

De aquí en adelante fue interesante mostrar todos los experimentos de caracterización en los cuales intervino el proceso de LOE para realizar la comparativa en 60 segundos como un tipo y otra de hasta los 300 segundos.

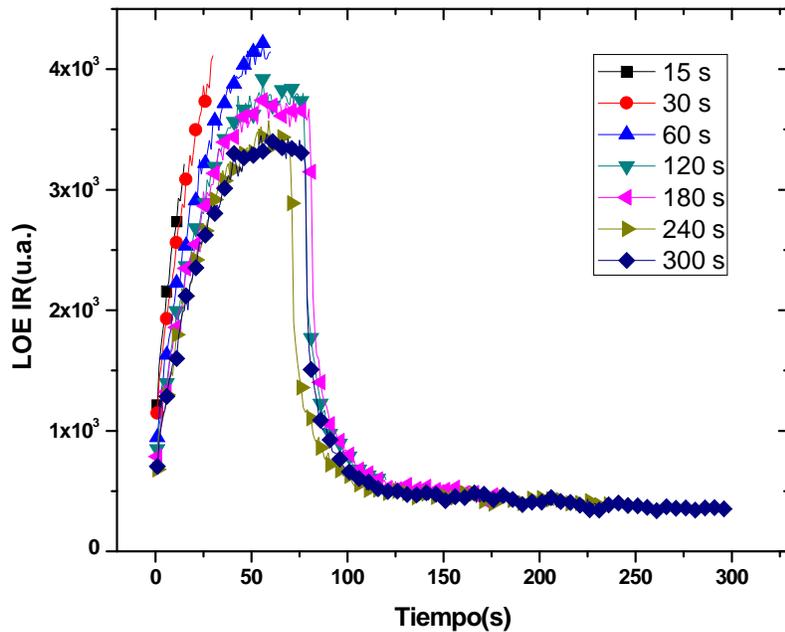


Figura 17a. Curvas de LOE IR a distintos tiempos (desde los 15 hasta los 300 s) para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ la cual fue previamente irradiada con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y después de esperar 1 hora para que disminuyera la señal de AG.

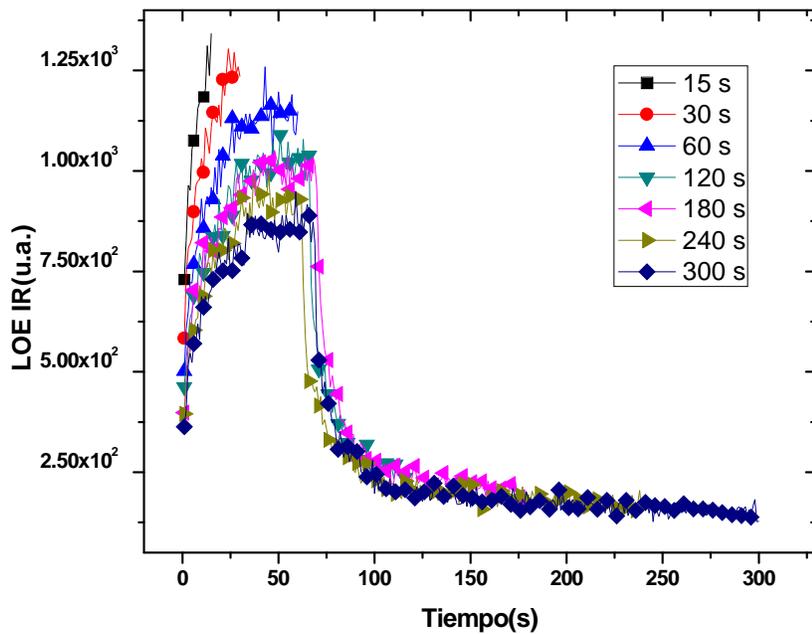


Figura 17b. Curvas de LOE IR a distintos tiempos (desde los 15 hasta los 300 s) para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ la cual fue previamente irradiada con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y después de esperar 1 hora para que disminuyera la señal de AG.

4.7 Curvas de AG para distintas longitudes de onda

Es rescatable mencionar que a pesar de que ya se había realizado un experimento de dosimetría para AG fue importante también poner bajo estudio el comportamiento para distintas longitudes de onda, por lo que a continuación se logra apreciar directamente en las figuras 18a y 18b el comportamiento mismo del AG o Afterglow donde conforme pasa el tiempo la señal de TL disminuye o decae, señal característica de los fósforos. Y además, que dependiendo del tiempo de irradiación, es decir, la dosis recibida de excitación para los fósforos, también aumenta la cantidad global aunque se persiste el comportamiento AG. Podemos apreciar que dichas curvas, al igual que las de la sección 4.2 no son de 1er orden debido que al graficarlas en escala logarítmica para el eje de las ordenadas, la curva resultante no asimila a una recta.

En las figuras 19a y 19b podemos ver la correspondiente área bajo las curvas (intensidad total de luz medida con el fotomultiplicador) que se presentan en las figuras 18a y 18b. En dichas figuras logramos identificar que similarmente a experimentos anteriores, es con luz monocromada con longitud de onda entre 420 nm y 430 nm se obtiene la intensidad máxima para el afterglow en las muestras de aluminatos bajo análisis.

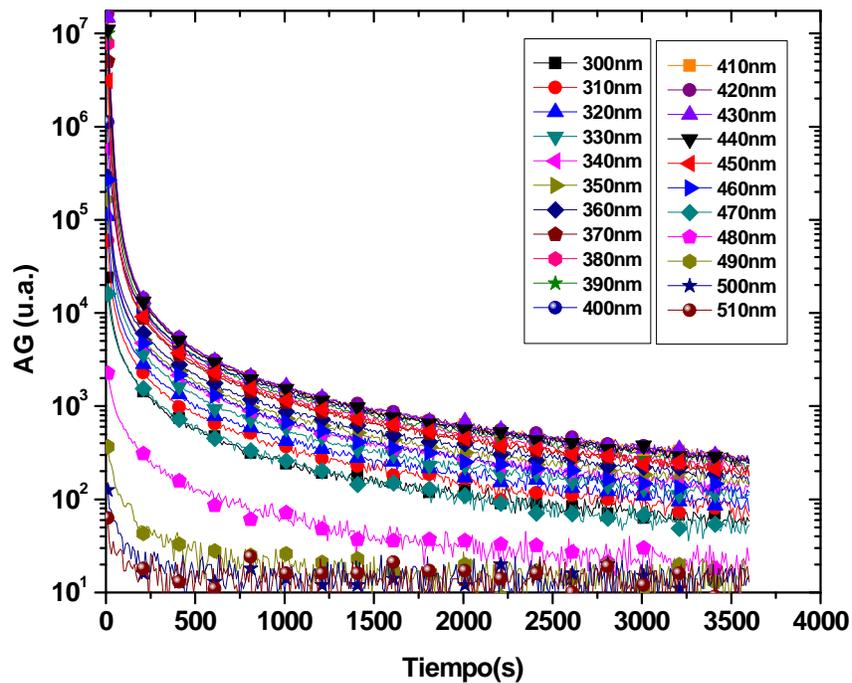


Figura 18a. Curvas de AG durante 1 hora para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-600 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm. (aquí mostrados en pasos de 10 nm y en el rango 300-510 nm).

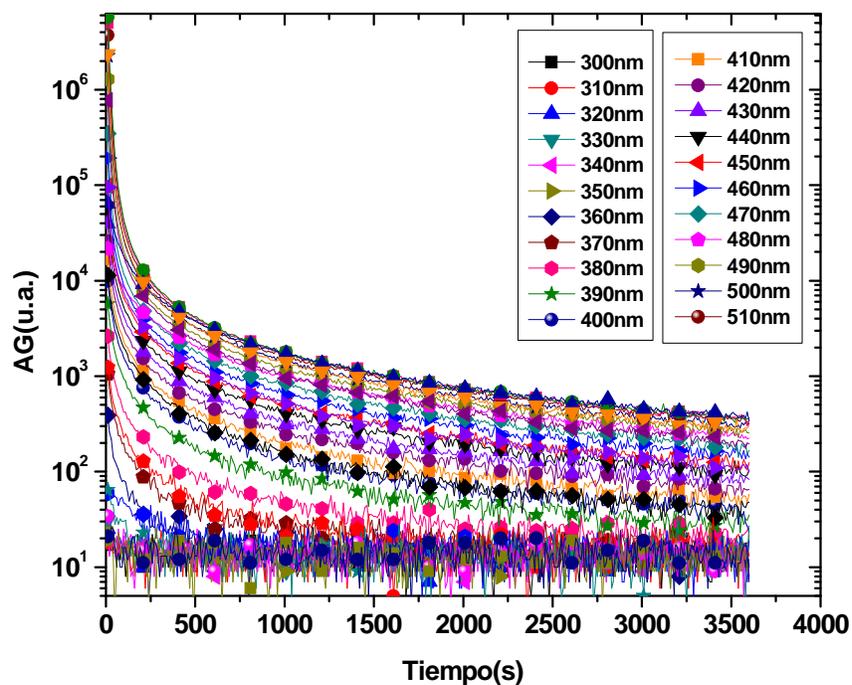


Figura 18b. Curvas de AG durante 1 hora para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-640 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm. (aquí mostrados en pasos de 10 nm).

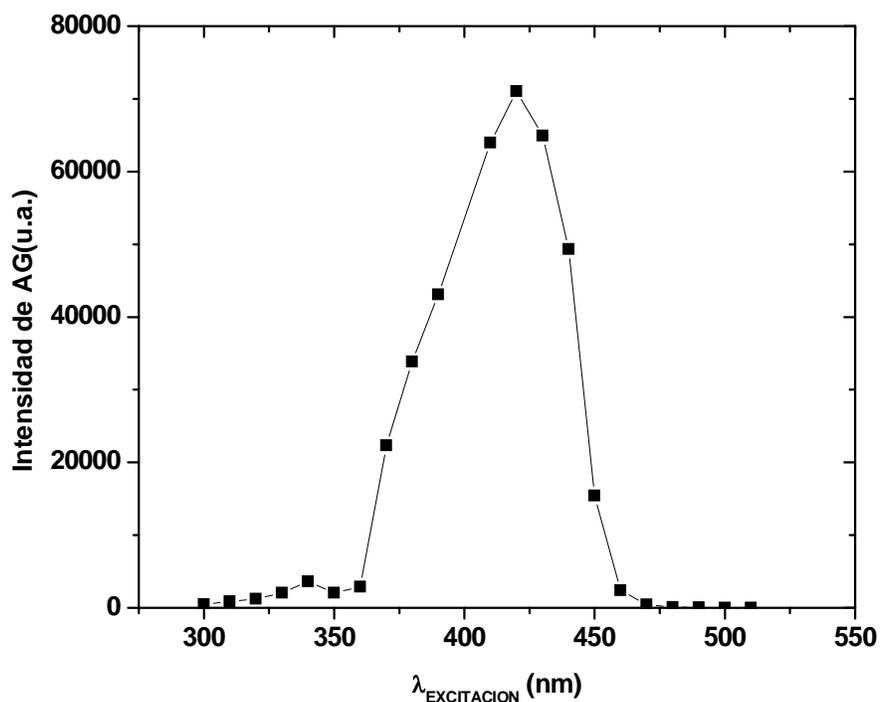


Figura 19a. Curvas de la Intensidad total de AG durante 1 hora para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-510 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 10 nm).

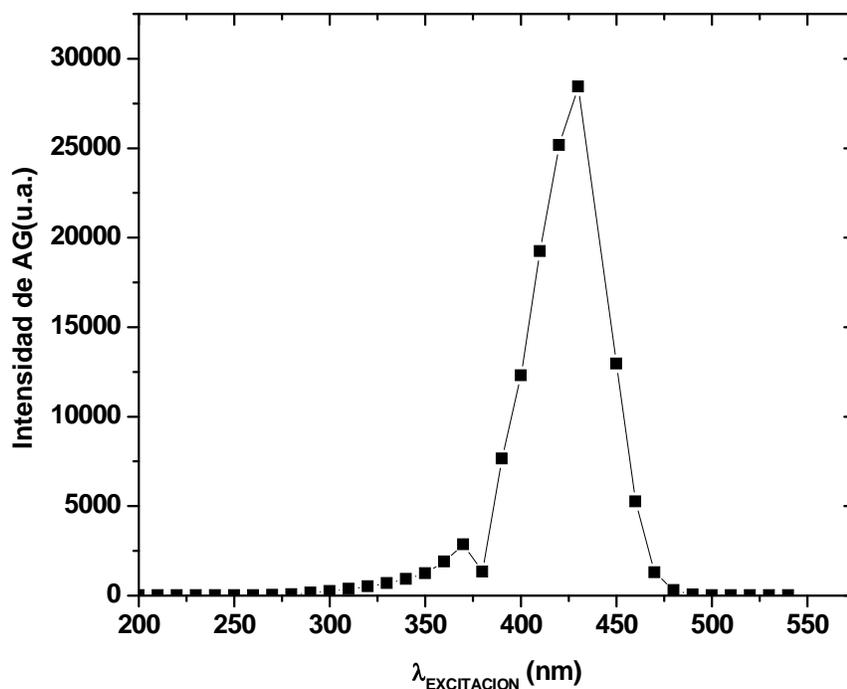


Figura 19b. Curvas de la Intensidad total de AG durante 1 hora para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada el rango de los 300-510 nm de longitud de onda en intervalos de 5nm (aquí mostrados en pasos de 10 nm).

4.8 Curvas de LOE IR sin irradiación de las muestras

La intención de esta serie es para comparar posteriormente con una semejante pero con irradiación en las muestras antes de realizar la LOE.

En las gráficas mostradas en las figuras 20a y 20b se logra ver los resultados obtenidos en la medición de la LOE IR para las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. En ellas podemos identificar los valores pequeños (cerca de cero), es decir, la intensidad obtenida fue casi nula en ambas muestras, que bien, de otra manera se puede interpretar como si se tratara de ruido de fondo.

Podemos agregar como cierre de esta sección que la luz IR por sí misma no produce la LOE en las muestras bajo estudio.

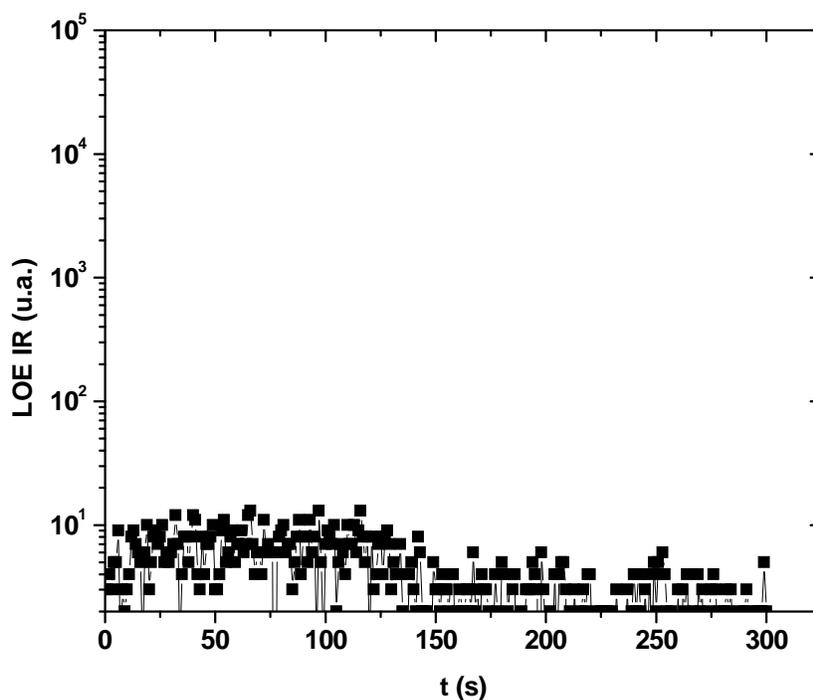


Figura 20a. Curva de LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sin ser irradiada previamente.

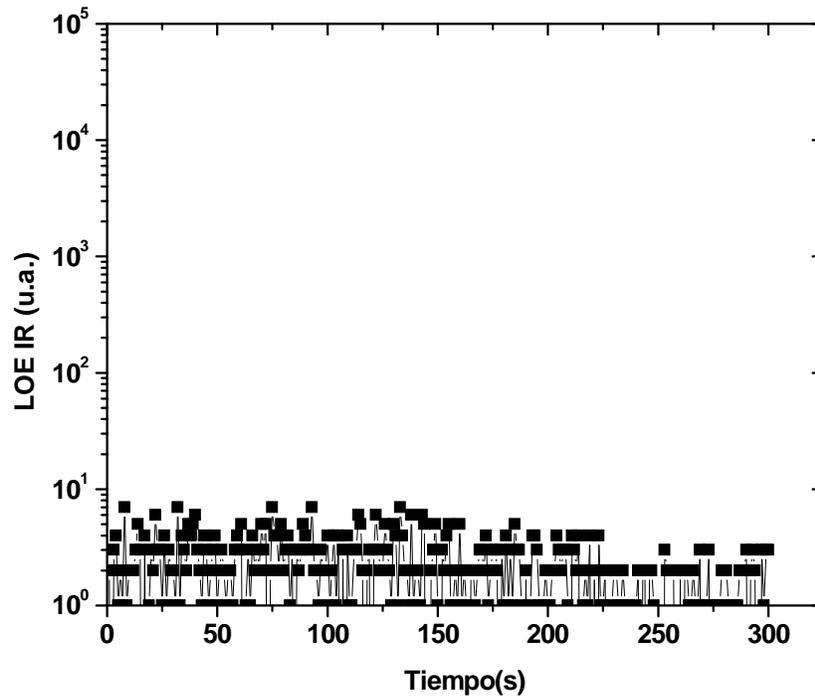


Figura 20b. Curva de LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sin ser irradiada previamente.

4.9 Curvas de LOE IR con irradiación de las muestras

A continuación se encuentran las gráficas de LOE IR mostradas en las figuras 21a y 21b, en las cuales se observan los resultados obtenidos en la medición de esta serie para las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. En ellas podemos notar los valores distintos a la serie de experimentos de la sección anterior, donde las mediciones de LOE IR se realizaron sin previa irradiación. Aquí podemos agregar que la primera vez que se realizaron ambas series, el tiempo de medición fue de 1 minuto (secciones 3.9.1 y 4.5), pero debido al comportamiento en ese lapso, que se nota un aumento en la señal, y contrario al comportamiento descendente que se esperaría como comportamiento normal de la señal de LOE, se hicieron algunas pruebas hasta determinar considerablemente apropiada la cantidad de 5 minutos.

Se observa una región en la cual se incrementa la señal de LOE alrededor de los 60-70 s y luego tenemos una caída en la señal de LOE, como regularmente se identifica hasta los 300

s. La primera etapa se puede considerar como un fenómeno de fotocargado del material debido a la IR y luego una recombinación simultánea de los electrones.

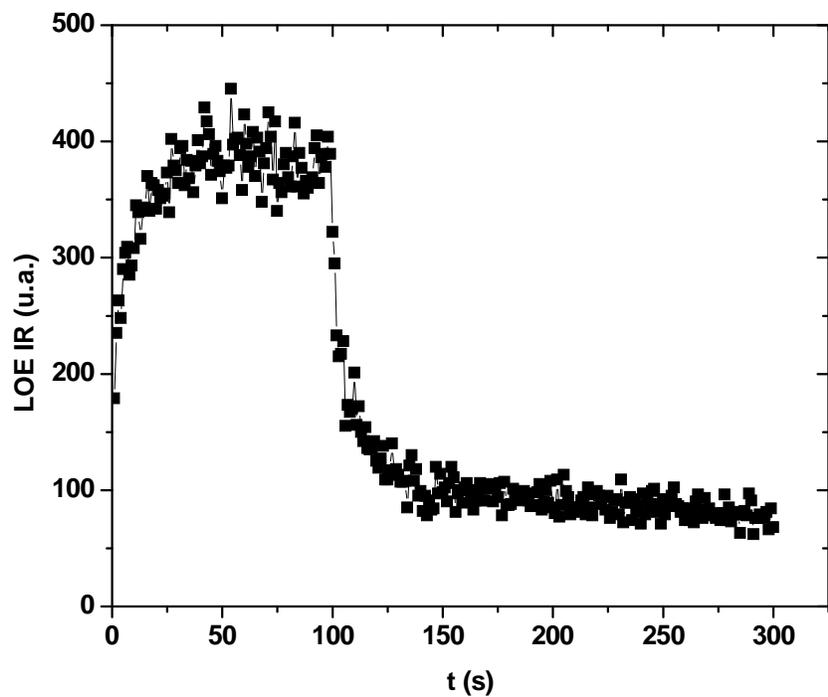


Figura 21a. Curva de LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada con longitud de onda de 430 nm y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

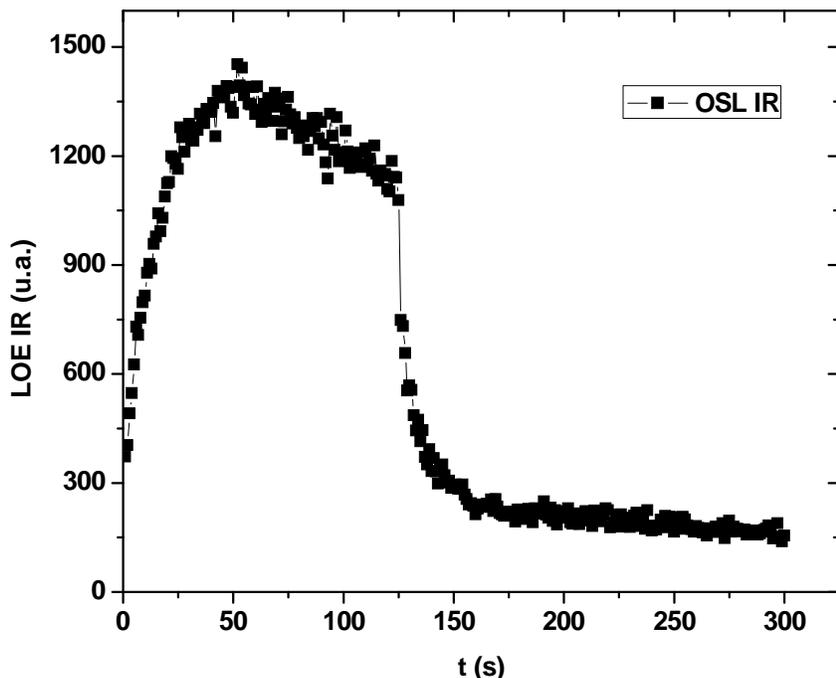


Figura 21b. Curva de LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ previamente irradiada durante 2 segundos con luz monocromada con longitud de onda de 430 nm y después de esperar 1 hora para que bajara el AG.

4.10 Curvas de TL después de realizar LOE IR

Hay una diferencia en las mediciones de esta serie, en comparación con otras similares de TL en este mismo trabajo; especialmente en lo referente a la longitud de onda para la irradiación inicial para hacer el barrido espectral en el UV-visible para las muestras a caracterizar. Primeramente se realizaron los experimentos de irradiación desde los 200 nm con la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$. Después de considerar que cada medición toma poco más de 1 hora por la espera para que disminuya el AG (5 mediciones representan casi 6 horas), lo cual acarrea desgaste de equipo y de nitrógeno; además de que el comportamiento se ha mostrado muy similar en todas las series de experimentos realizadas con anterioridad y en el rango de 200 a 300 nm la señal no es tan intensa como para el intervalo de interés (alrededor de los 430 nm). Por lo anterior para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ se decidió realizar un barrido del espectro desde los 300 nm.

A continuación en las figuras 22a y 22b se encuentran las gráficas correspondientes al barrido de TL después de realizar LOE IR durante 5 minutos con espera de 1 hora. Así mismo,

en las figuras 23a y 23b están las gráficas respectivas para la integración de las curvas en las figuras 22a y 22b.

En la figura 22a notamos un corrimiento en el pico principal conforme se hace el barrido con longitud de onda para la luz utilizada en la irradiación. Podemos identificar que para las gráficas con mayor intensidad el pico principal se encuentra alrededor de los 190 °C.

En el caso de la figura 22b el pico principal se encuentra en las curvas aproximadamente entre los 110 °C y los 120 °C, mientras que la segunda elevación o pico secundario se localiza alrededor de los 210 °C a los 220 °C.

El método utilizado en este trabajo para estimar la cinética de orden de TL que presentan las muestras fue basado en el modelo que Chen utilizó, quien a su vez se fundamentó en el cálculo del factor geométrico definido por Halberin y Braner. Considerando las curvas con mayor intensidad de TL sin AG y después de LOE IR para ambas muestras en las figuras 22a y 23b, que corresponden a la irradiación de luz monocromada de 440 nm y 420 nm fueron los factores geométricos $\mu_g=0.4745$ y $\mu_g=0.55510$, por lo que en ambos casos se considera que la cinética se trata de segundo orden, al tener mayor aproximación al valor definido de $\mu_g=0.52$.

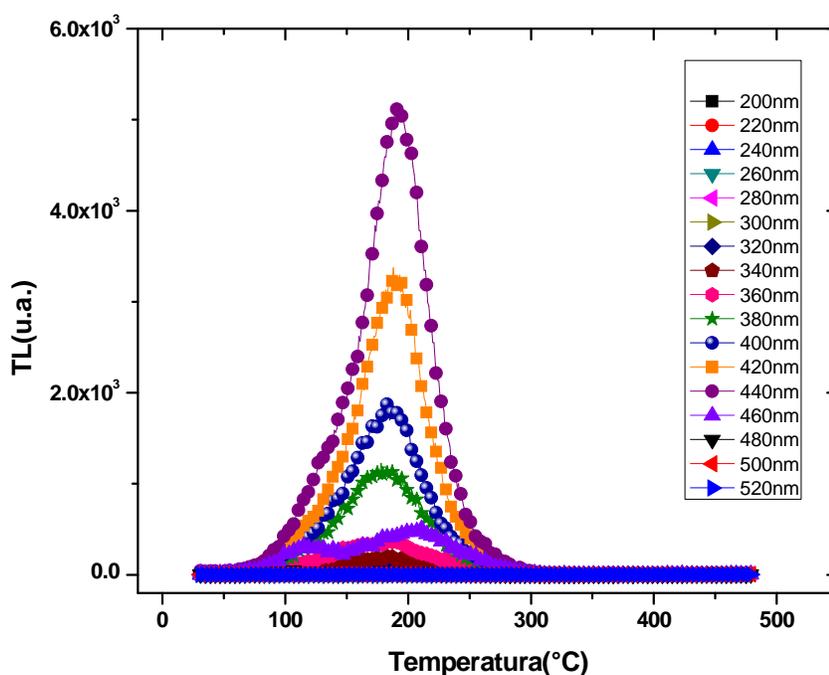


Figura 22a. Curvas de TL hasta los 480 °C después de realizar LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ la cual fue irradiada previamente con luz monocromada a distintas longitudes de onda en el rango de los 200-530 nm en pasos de 10 nm; asimismo se tomó una espera

de 1 hora antes de la medición de LOE IR para que bajara el AG (aquí mostrados de los 200 a los 520 nm en pasos de 20 nm).

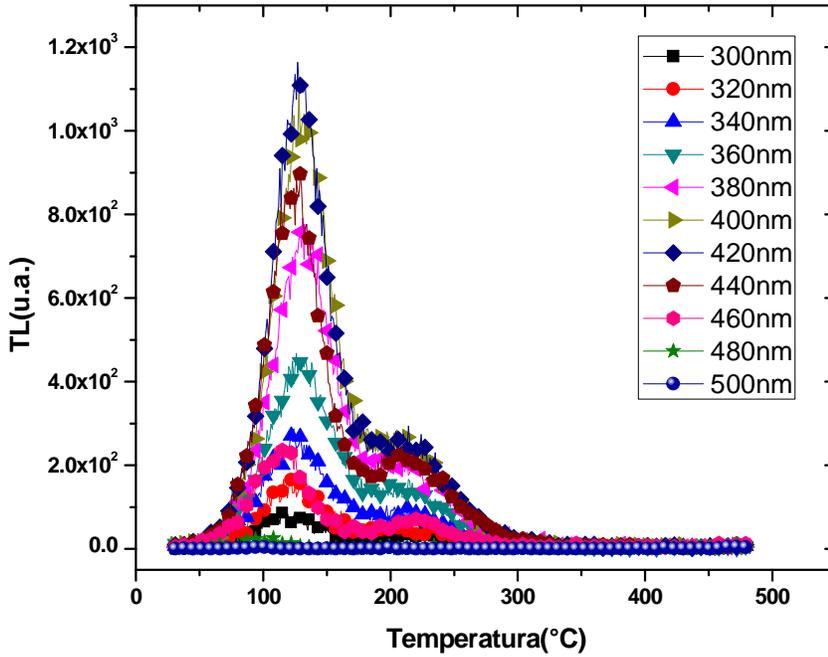


Figura 22b. Curvas de TL hasta los 480 °C después de realizar LOE IR durante 5 minutos para la muestra de SrAl₇O₁₄, la cual fue irradiada previamente con luz monocromada a distintas longitudes de onda en el rango de los 200-530 nm en pasos de 10 nm; asimismo se tomó una espera de 1 hora antes de la medición de LOE IR para que bajara el AG una espera de 1 hora antes de la medición de LOE IR para que bajara el AG (aquí mostrados de los 200 a los 500 nm en pasos de 20 nm).

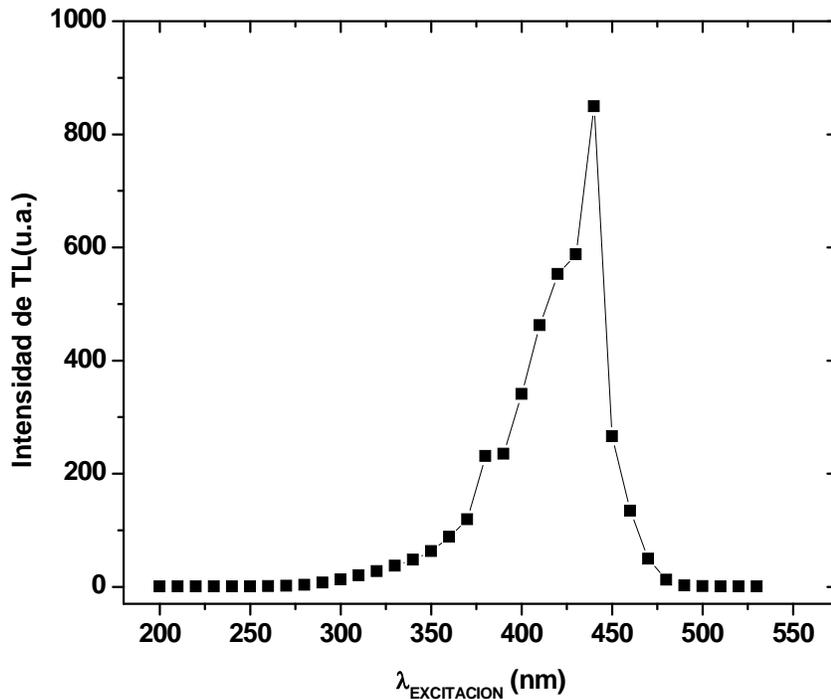


Figura 23a. Curva de Intensidad total de TL hasta los 480 °C después de realizar LOE IR durante 5 minutos para la muestra de SrAl₂O:Eu²⁺,Dy³⁺, la cual fue irradiada previamente con luz

monocromada a distintas longitudes de onda en el rango de los 200-530 nm en pasos de 10 nm; asimismo se tomó una espera de 1 hora antes de la medición de LOE IR para que bajara el AG.

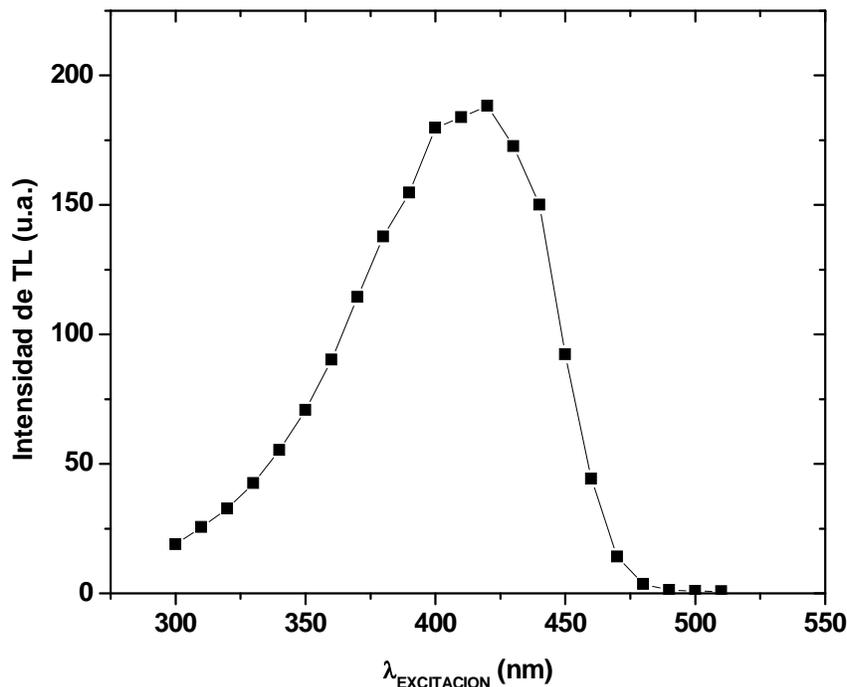


Figura 23b. Curvas de TL hasta los 480 °C después de realizar LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ la cual fue irradiada previamente con luz monocromada a distintas longitudes de onda en el rango de los 200-530 nm en pasos de 10 nm; asimismo se tomó una espera de 1 hora antes de la medición de LOE IR para que bajara el AG.

4.11 Curvas de Dosimetría LOE IR (con señal AG)

En las figuras 24a y 24b se muestran respectivamente las gráficas de las curvas antes mencionadas, referentes a la medición de LOE IR para las muestras de los aluminatos. Más adelante, en las figuras 25a y 25b se encuentran las curvas que contienen la integración de la señal LOE para cada tiempo de excitación elegido (0-30 s) y respectivas a las figuras 24a y 24b. Cabe mencionar aquí, que antes de realizar esta serie se efectuó una serie exactamente igual pero con el detalle que el tiempo de medición era de 1 minuto, pero tal como se explicó en el apartado 4.5, resultaba más conveniente agrandar el tiempo de medición hasta los 5 minutos (debido a las razones expuestas en la sección 4.6) y con ello unificar el criterio para todos los experimentos posteriores. Podemos apreciar en esta misma sección y gracias a las figuras descritas, que si hubiéramos considerado la medición de 1 minuto, hay una región poco después del minuto en la cual las curvas sufren un cambio no tan suave.

Es importante notar que en las figuras 25a y 25b se logra apreciar un comportamiento lineal aproximadamente en el rango de los 3 a los 15 segundos con irradiación de UV. Después de los 15 segundos apreciamos que existe la tendencia a la saturación de la señal. El hecho de tener valores en el alrededor de 10^3 - 10^4 de forma casi constantes en el intervalo de 0 a 3 segundos es considerado no adecuado para realizar la dosimetría de LOE.

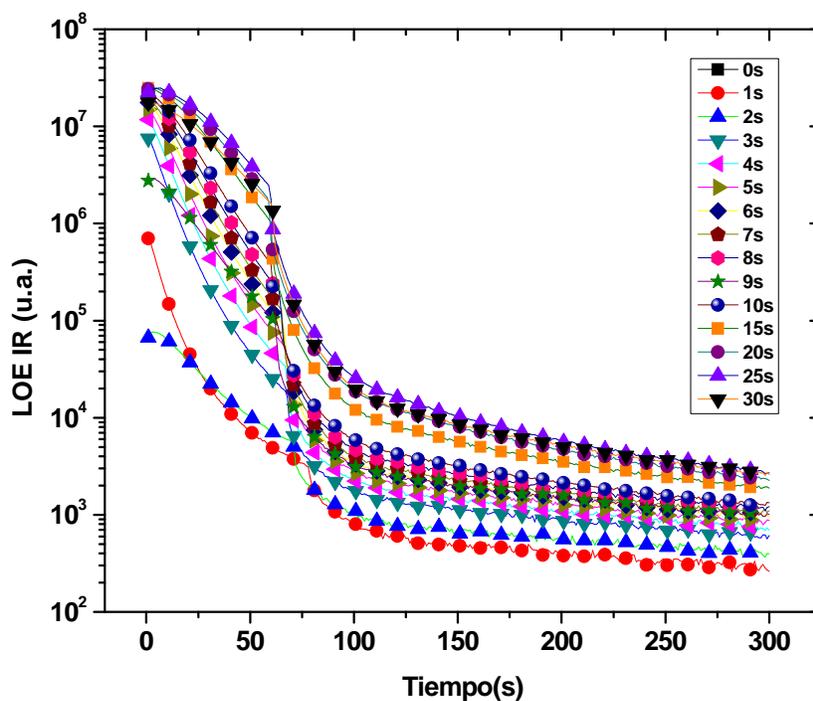


Figura 24a. Curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos con AG (sin espera para la toma de la medición) para la muestra SrAl₂O:Eu²⁺, Dy³⁺, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

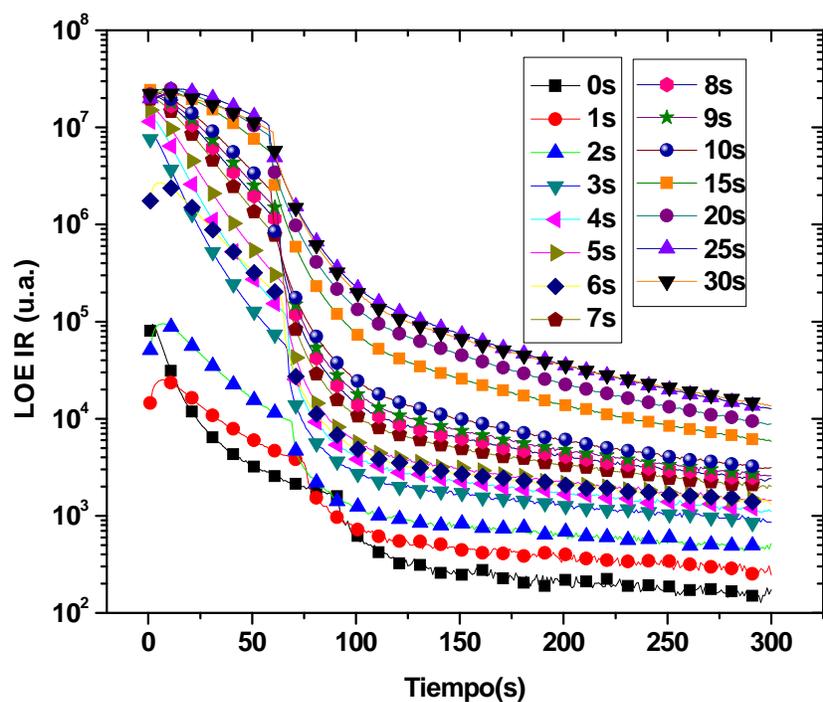


Figura 24b. Curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos con AG (sin espera para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

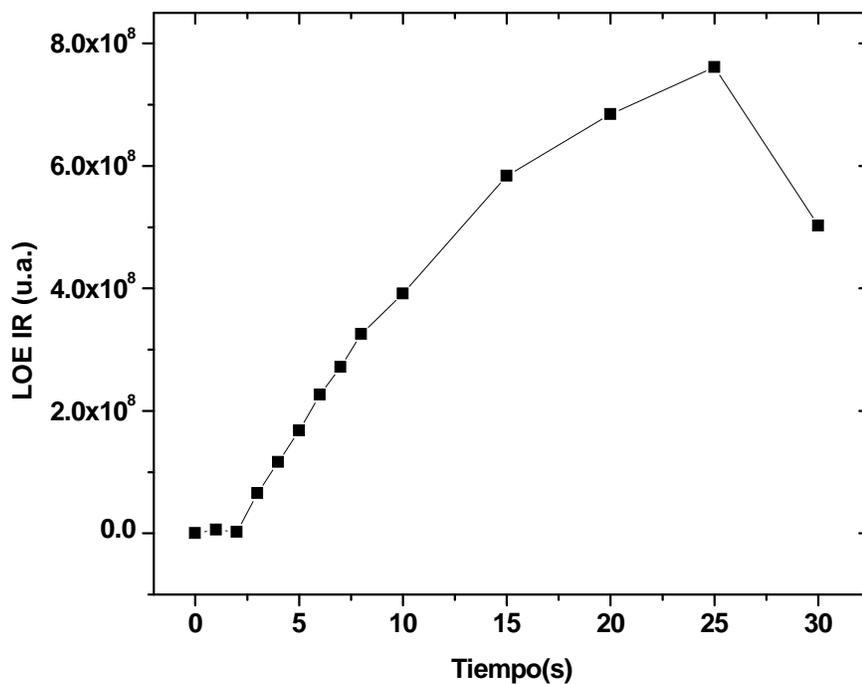


Figura 25a. LOE IR total (área debajo) de las curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos con AG (sin espera para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

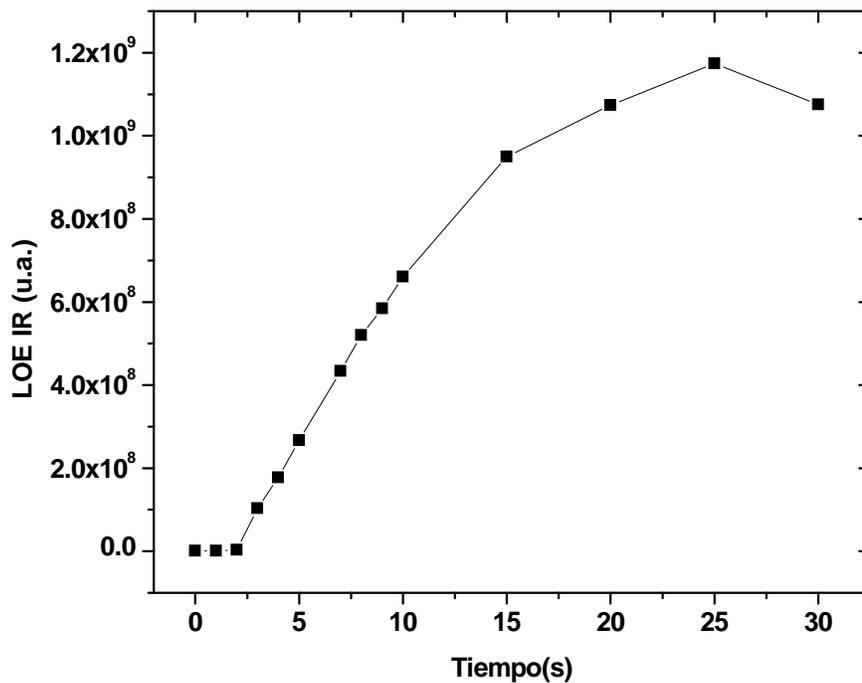


Figura 25b. LOE IR total (área debajo) de las curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos con AG (sin espera para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

4.12 Curvas de Dosimetría LOE IR (sin señal AG)

En las figuras 26a y 26b se muestran las gráficas que contienen las curvas de LOE IR sin AG. Respectivamente en las figuras 27a y 27b se muestran las gráficas que muestran las curvas de integración para la señal de LOE sin AG obtenidas en las figuras 26a y 26b. En comparación con la serie anterior, podemos identificar que la escala usada es más baja, por lo que vemos significancia a la hora de considerar la señal de AG. Al igual que la apreciación en 4.11, el hecho de haber realizado la medición de LOE sólo hasta el primer minuto nos hubiera llevado a inferir un comportamiento creciente en ese intervalo, pero al observar las gráficas nos podemos dar cuenta de que poco después del minuto la señal decae, lo que representa un cierto comportamiento más esperado. Es por ello que ratificamos nuevamente la necesidad de realizar esta serie de experimentos, para saber cual es el comportamiento real de la LOE (solamente) y ver como influye el AG en la LOE.

En los Insets que se encuentran en las figuras 27a y 27b se encuentran las curvas de Intensidad de LOE IR en la dosimetría, pero separadas en dos regiones, la primera de 0 a 60

segundos y la otra región de 61 a 300 segundos, en donde apreciamos que no hay una diferencia marcada con el comportamiento total de la LOE IR; hicimos lo anteriormente descrito con la finalidad de observar algún comportamiento lineal, mismo que nos hubiera dicho de una característica deseable de un buen dosímetro.

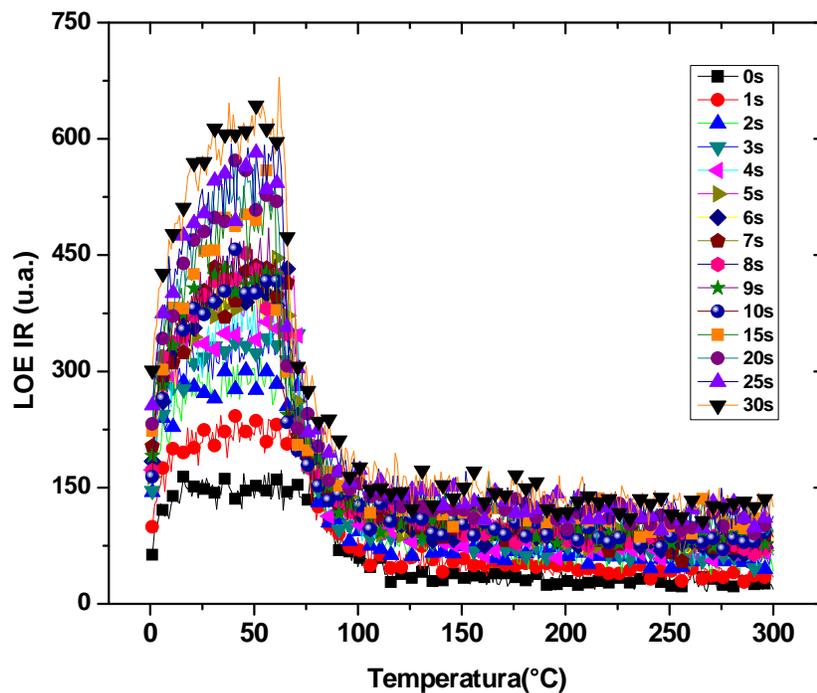


Figura 26a. Curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos sin AG (con espera de 1 hora para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

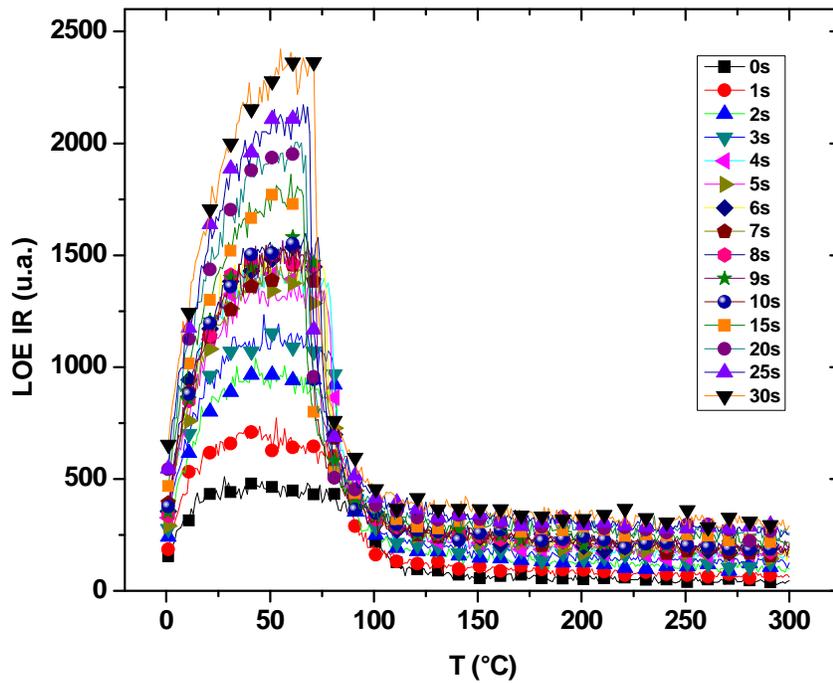


Figura 26b. Curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos sin AG (con espera de 1 hora para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm.

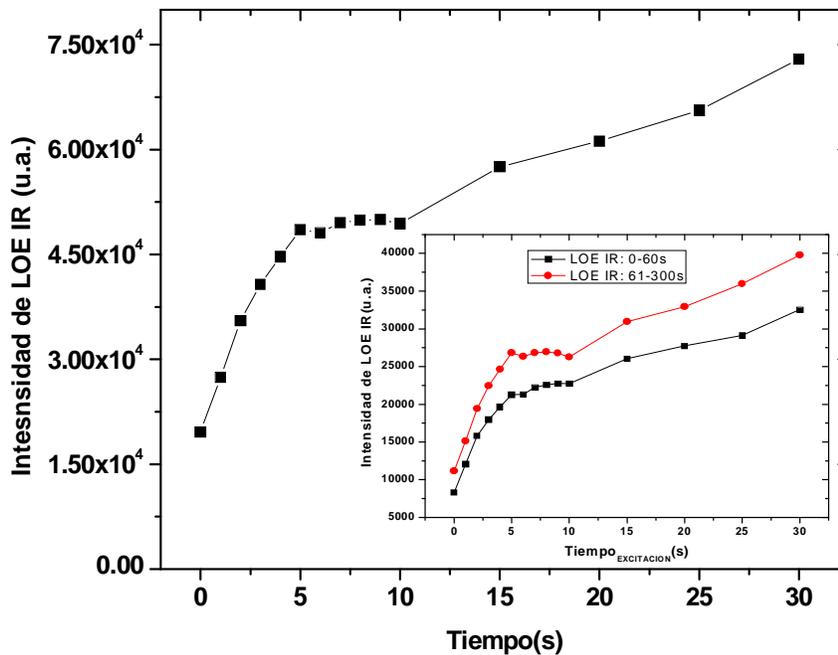


Figura 27a. Curva de LOE IR total (área debajo) de las curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos sin AG (con espera de 1 hora para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm. INSET: Intensidad Dosimetría LOE IR separada en dos regíones: la primera de los 0-60s y la segunda de los 61-300s.

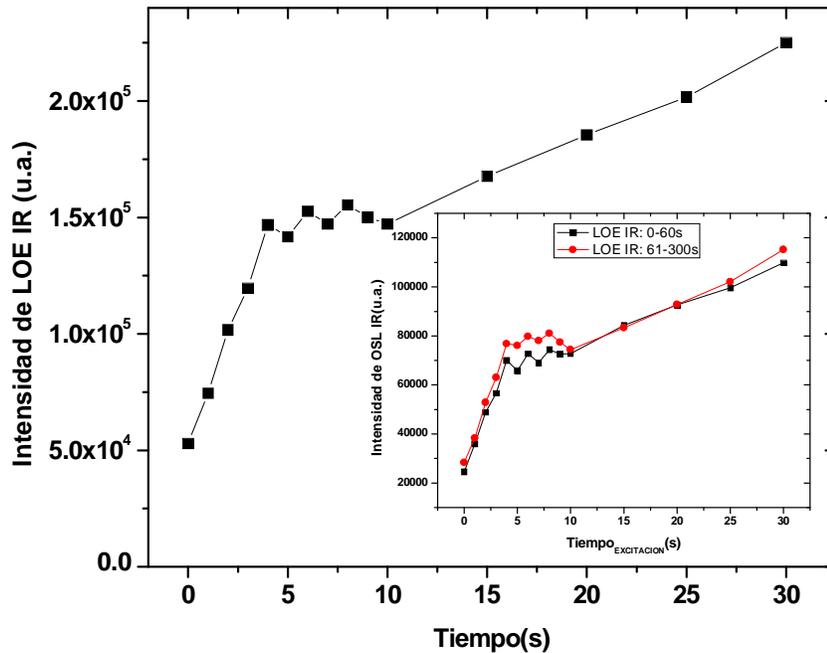


Figura 27b. Curva de LOE IR total (área debajo) de las curvas de Dosimetría LOE IR durante 5 minutos sin AG (con espera de 1 hora para la toma de la medición) para la muestra $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada durante varios tiempos (de los 0 hasta los 30 segundos) con luz monocromada de 430 nm. INSET: Intensidad Dosimetría LOE IR separada en dos regiones: la primera de los 0-60s y la segunda de los 61-300s.

4.13 Curvas de Fading LOE IR (desvanecimiento de señal)

En las figuras 28a y 28b se muestran las gráficas que contienen las curvas de fading LOE IR, en dichas gráficas se puede ver que a medida que pasa el tiempo se observa mejor el proceso de foto-cargado por parte de la luz IR. Al inicio (tiempos cortos de 0 a 1200 s) se ve como afecta el AG para la señal de LOE pero para tiempos considerables largos (mayores a los 1200 s) se identifica de una mejor manera el foto-cargado y después la recombinación de la LOE.

Posteriormente aparecen las figuras 29a y 29b referentes a las gráficas que muestran las curvas de integración para la señal de fading LOE IR obtenidas en las figuras 28a y 28b. Se aprecia el comportamiento mismo de la señal LOE IR vislumbrado en las series anteriores, pero podemos notar un decremento considerable conforme esperamos que pase el tiempo para la medición. Se observa que después de los primeros 3600 s la señal se estabiliza. Lo anterior se puede considerar como bueno al momento de realizar dosimetría, ya que se mantendrá la señal de LOE de una forma más o menos constante en este tiempo. La mayor caída de la LOE

es el de la primera hora, que corresponde al tiempo contemplado para que decaiga la señal de AG.

En relación a las figuras 28a y 28b se nota que a medida que pasa el tiempo se observa mejor el proceso de foto-cargado por parte de la luz IR. Al inicio, a tiempos cortos (0-1200 s) se ve como afecta el AG a la señal de LOE. Pero para tiempos más largos ($t > 1200$ s) se nota el fenómeno de recombinación de la LOE.

En los Insets de las figuras 29a y 29b encontramos las curvas de intensidad de fading de la LOE IR pero separadas en regiones; la primera para la LOE desde 0 hasta 60 segundos y la segundo región, de 61 a 300 segundos. En ambas muestras notamos que la primera sección cae más rápido que la segundo, además de que no existe un comportamiento lineal permanente en el fading, ya que concuerda con el comportamiento de LOE total (0-300s): baja muy rápidamente durante los primeros 1200 segundos y luego lo hace de una manera más lenta.

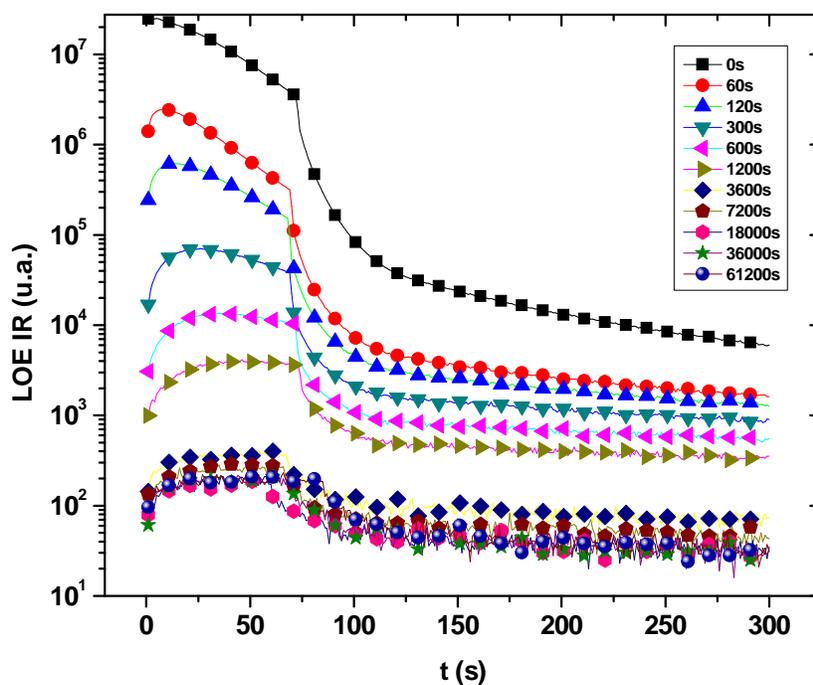


Figura 28a. Curvas de Fading LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ con tiempos de espera de los 0 hasta 61200 segundos después de ser previamente irradiada con luz monocromada a 430 nm con tiempo de irradiación de 10 segundos y con una espera de 1 hora para que bajara el AG.

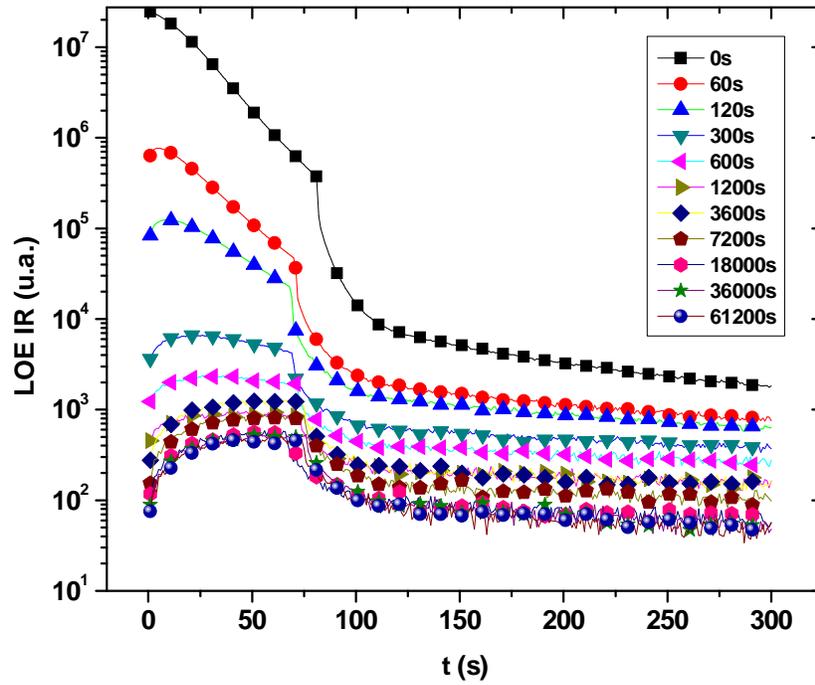


Figura 28b. Curvas de Fading LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ con tiempos de espera de los 0 hasta 61200 segundos después de ser previamente irradiada con luz monocromada a 430 nm con tiempo de irradiación de 10 segundos y con una espera de 1 hora para que bajara el AG.

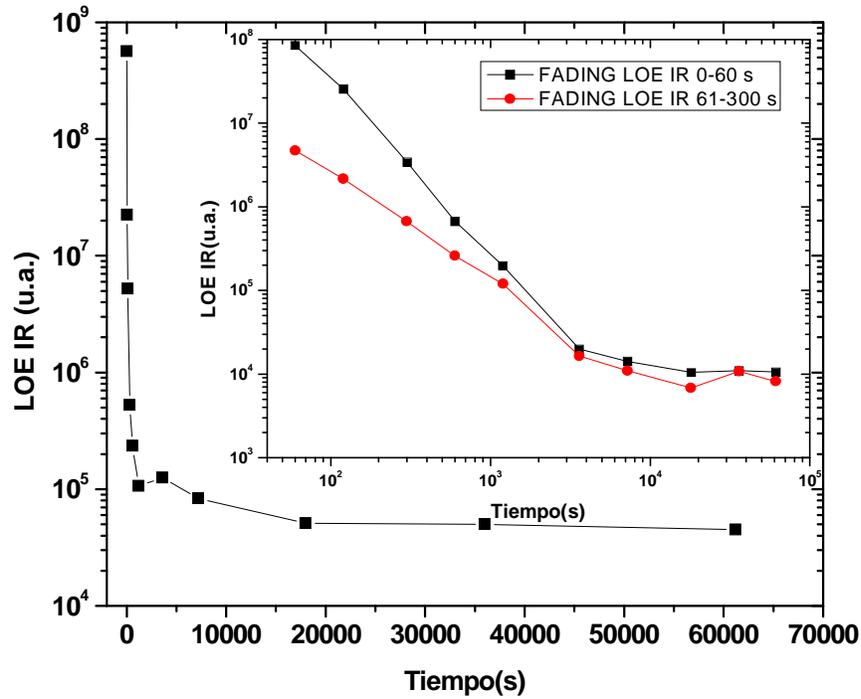


Figura 29a. Curva de Intensidad total (área debajo) de las Curvas de Fading LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ con tiempos de espera de los 0 hasta 61200 segundos después de ser previamente irradiada con luz monocromada a 430 nm con tiempo de irradiación de 10 segundos y con una espera de 1 hora para que bajara el AG. INSET: Intensidad de Fading LOE IR separada en dos regiones: primera de 0-60s y la segunda de 61-300s.

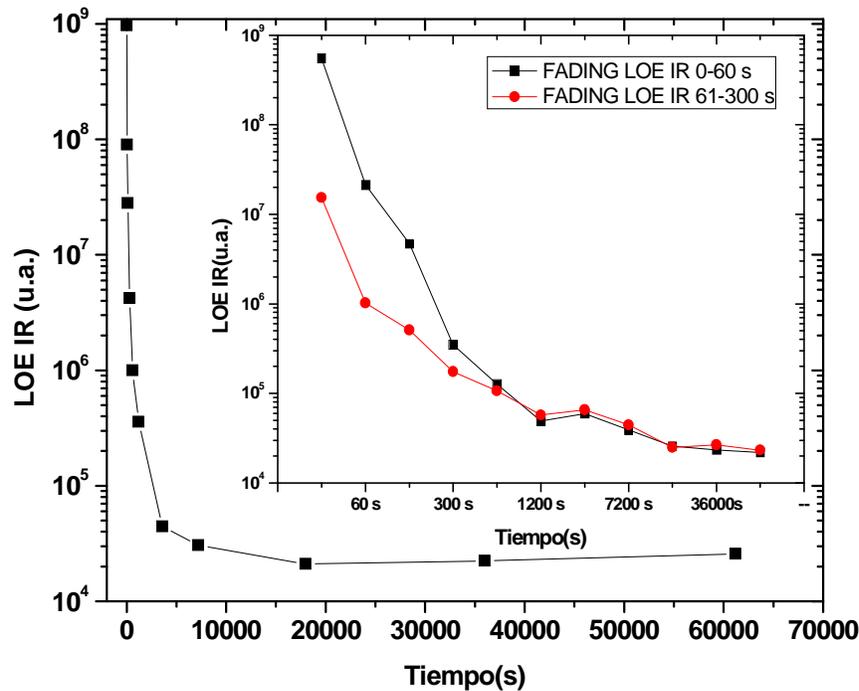


Figura 29b. Curva de Intensidad total (área debajo) de las curvas de Fading LOE IR durante 5 minutos para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ con tiempos de espera de los 0 hasta 61200 segundos después de ser previamente irradiada con luz monocromada a 430 nm con tiempo de irradiación de 10 segundos y con una espera de 1 hora para que bajara el AG. INSET: Intensidad de Fading LOE IR separada en dos regiones: primera de 0-60s y la segunda de 61-300s.

4.14 Curvas de TL después de Fading LOE IR

La finalidad de esta serie creo que fue con doble intención, de un principio se utiliza la TL para “borrar” la información contenida en la muestra y por otro lado, el deseo real de ver el comportamiento de fading de TL después de LOE IR.

En las figuras 30a y 30b se muestran las curvas referentes a la TL, tal como se describió previamente. Más adelante, en las figuras 31a y 31b se muestran las gráficas que contienen las curvas de integración de la intensidad de señal de TL contra el tiempo de espera.

En la figura 30a se observa que el pico de baja temperatura cae regularmente (es apreciable una pequeña fluctuación en la posición de los picos en la temperatura entre los 110 °C a los 130 °C) mientras que lo que podríamos considerar a la elevación correspondiente el pico de alta temperatura, comienza a marcar más su forma de pico, llegando a tener mayor intensidad con respecto al pico de baja temperatura, conforme pasa el tiempo. incrementa su intensidad (también con un corrimiento de entre los 190 °C a los 210 °C aproximadamente), podemos decir que el pico de alta temperatura cae mucho más lento después de una hora. Este

segundo pico de TL puede ser candidato a utilizarse para dosimetría UV por su estabilidad después de una hora, tanto en intensidad como posición de temperatura alrededor de los 220 °C.

Es notorio en la gráfica correspondiente a la figura 30b para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ que caen en forma regular todos los picos de TL (con un pequeño corrimiento en los picos de temperatura aproximadamente de los 170 °C a los 210 °C), después de cinco horas, los picos de alta temperatura comienzan a mostrar una pequeña elevación sin llegar a considerarse plenamente el pico de baja temperatura.

En las figuras 31a y 31b, se encuentran las curvas referentes a la intensidad de TL (área bajo la curva de TL después de fading), especialmente en la primera gráfica, encontramos un Inset del mismo fenómeno pero separado por picos (regiones de temperatura): el primer pico considerado de los 30 a los 170°C, y el segundo de los 171 a los 480°C, esto se hizo con la finalidad de observar el comportamiento de decaimiento de dichos picos, encontrando de esta forma separada que el pico de baja temperatura cae más rápido, concordando esto con el fenómeno visto en la LOE, en otras palabras, pudiéramos decir que los picos de TL de baja temperatura son los que están relacionados con las trampas de LOE. Este proceso no se realizó con la otra muestra ya que en las curvas de TL sólo aparece un pico de temperatura.

Al hacer los cálculos del factor de forma para determinar la cinética de orden de TL para las muestras, se obtuvo que: en la figura 30a para las curvas respectivas 0, 60 y 3600 segundos, los factores de forma fueron respectivamente $\mu_g=0.4622$, $\mu_g=0.4444$ y $\mu_g=0.4912$, lo cual nos indica que en los primeros dos casos se aproxima más a cinética de primer orden, mientras que para el caso de los 3600 segundos se estima cinética de segundo orden.

Analizando entonces para la segunda muestra en las referentes curvas dentro de la figura 30b para los mismos valores del fading, 0, 69 y 3600 segundos. A la hora de hacer el análisis y cálculo del factor geométrico, nos percatamos de que la curva de los 3600 segundos presenta dos picos, por lo que en esta parte son cuatro cálculos lo que se consideraron. De tal forma que los resultados fueron: para 0 segundos $\mu_g=0.5098$, para 60 segundos $\mu_g=0.5135$, para el primer pico (pico de baja temperatura) de la curva de 3600 segundos $\mu_g=0.4375$, mientras que para el segundo pico (pico de alta temperatura) de la curva de 3600 segundos $\mu_g=0.5833$. Con lo anterior aproximamos las cinéticas de orden como sigue: segundo orden para la curva de los 0 segundos, segundo orden para la curva de los 60 segundos, primer orden

para el primer pico de la curva de los 3600 segundos y segundo orden para el segundo pico de la curva de los 3600 segundos.

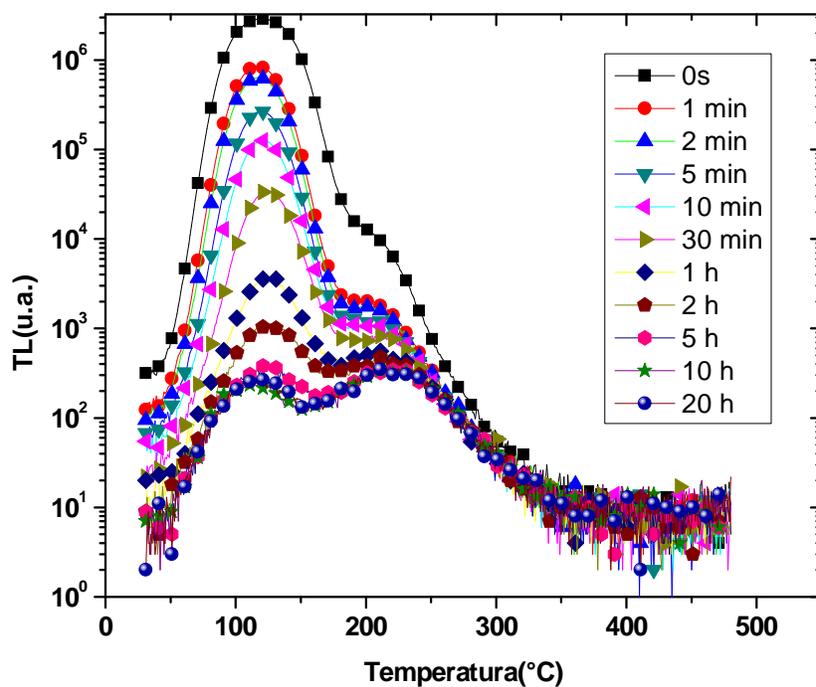


Figura 30a. Curvas de Intensidad de TL hasta los 480 °C después de realizar Fading LOE IR para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, misma que previamente fue irradiada con luz monocromada a 430 nm por 10 segundos y tiempos de espera desde los 0 hasta 61200 s y con una espera de 1 hora para que bajara el AG.

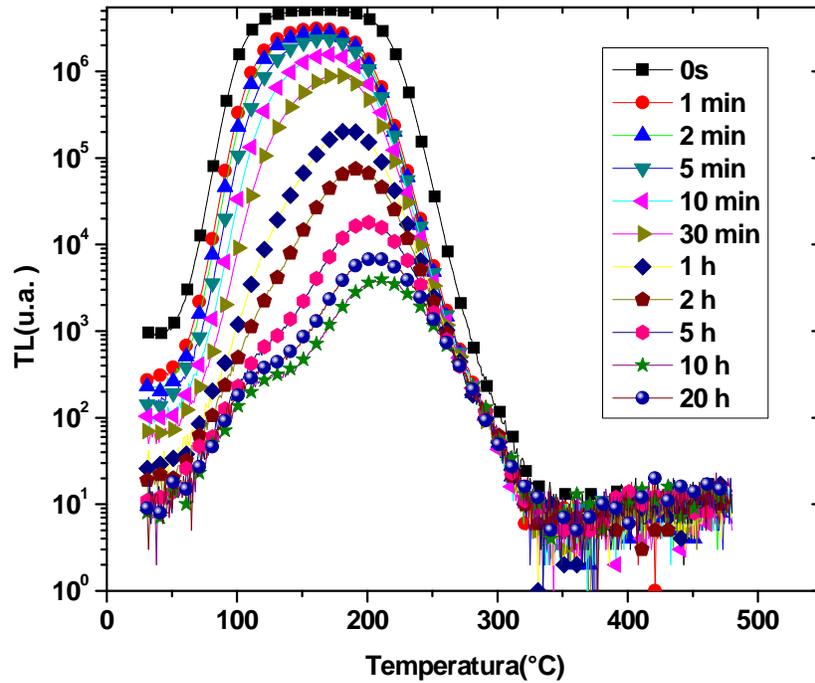


Figura 30b. Curvas de Intensidad de TL hasta los 480 °C después de realizar Fading LOE IR para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, misma que previamente fue irradiada con luz monocromada a 430 nm por 10 segundos y tiempos de espera desde los 0 hasta 61200 s y con una espera de 1 hora para que bajara el AG.

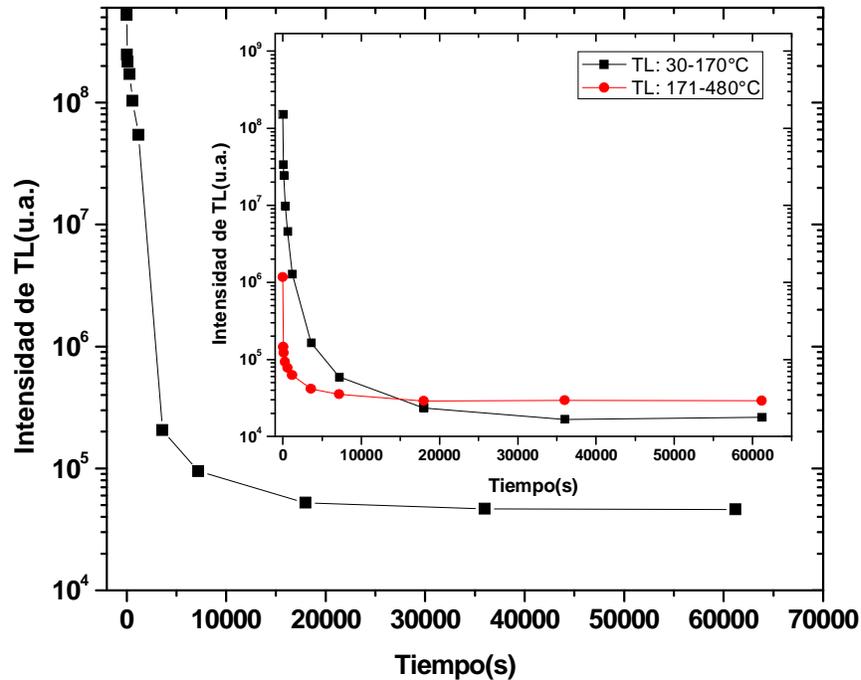


Figura 31a. Intensidad total de TL (área debajo) de las curvas de TL hasta los 480 °C y después de Fading LOE IR para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada con luz monocromada a 430 nm y tiempos de irradiación desde los 0 hasta 61200 s y con una espera de 1 hora para que bajara el AG. Se observa estabilidad en TL después de una hora. INSET: Curvas de TI separada en picos: primer pico de 30-170°C y segundo pico de 171-480°C.

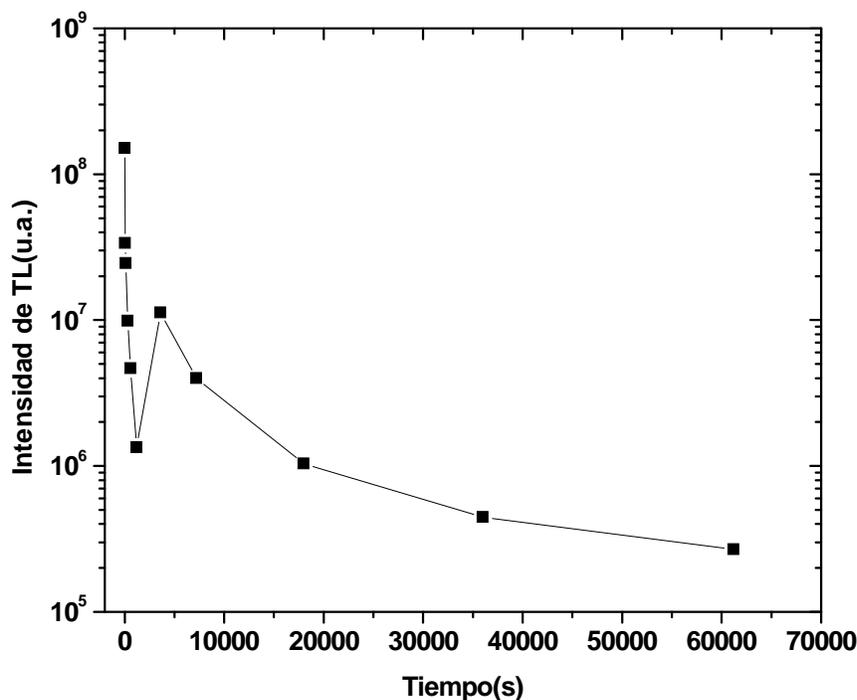


Figura 31b. Intensidad total de TL (área debajo) de las curvas de TL hasta los 480 °C y después de Fading LOE IR para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, la cual previamente fue irradiada con luz monocromada a 430 nm y tiempos de irradiación desde los 0 hasta 61200 s y con una espera de 1 hora para que bajara el AG. Se observa un comportamiento atípico de la caída de señal de TL en función del tiempo.

Como comentarios extras de esta sección tenemos que al comparar las curvas de Fading de esta serie de experimentos contra las figuras 13a y 13b, las muestras expresan un comportamiento distinto de la caída regular antes mencionada. Al parecer afecta la irradiación con UV al llenado de las trampas, además que la longitud de onda usada en las primeras es de 400 nm mientras que aquí fue de 430 nm. Por último también tiene algo que ver que en la sección 4.4 referente a los experimentos de Fading se realizaron con el equipo HARSHAW (de una forma manual), mientras que en este punto fueron en el equipo RISØ (automatizado totalmente).

4.15 Curvas del Blanqueo Térmico

Tanto para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ como para la de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ se obtuvieron las siguientes gráficas que a continuación se mencionan y describen, en términos de los pasos antes explicados en el punto 3.9.12.

En las figuras 32a y 32b se muestran las gráficas de TL total (hasta los 480 °C), correspondientes al cuarto paso de la descripción de las series, dónde antes se irradió con luz monocromada de 430 nm y esperando 1 hora para que disminuyera la señal de AG. Esto es a lo que llamamos TL de referencia que posteriormente sirve de comparación con las gráficas obtenidas al final de cada serie. Cabe hacer mención que dichas gráficas también son útiles para comparar con el segundo tipo de serie, en la cuál el tiempo de medición de LOE IR es de 5 minutos y no 1 minuto como en la que estamos narrando. En la figura 32a se observan dos picos de TL donde debido a la repetición del mismo experimento, no hay muchas diferencias entre curvas; por ejemplo, notamos que los picos principales o de alta temperatura se encuentran entre los 240 °C y los 245°C, y los picos de baja temperatura entre los 125°C y los 130 °C. En ambos casos la intensidad de la TL para los picos es muy similar, aunque cabe mencionar que conforme se van repitiendo los experimentos, la intensidad de TL aumenta mínimamente. En el caso de la figura 32b se presenta un solo pico de TL y no cambia mucho su posición en la temperatura, dentro del rango de los 177°C a los 181°C; también se logra apreciar que conforme se repiten los experimentos la intensidad de TL aumenta.

Dentro de las figuras 33a y 33b se hayan las curvas de TL hasta los 480 °C para las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pero sin la obtención de LOE IR, aunque sí después de una TL de temperatura menor (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C), a la vez que las muestras fueron irradiadas con longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG) para la muestra de SrAl_2O_4 . Esto correspondería al octavo paso en la secuencia de experimentos para las series.

Más adelante, en las figuras 34a y 34b respectivamente para las muestras de aluminatos de Estroncio, se logran apreciar las curvas de LOE IR durante 1 minuto y después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C) y una vez irradiadas previamente a la TL con longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG. Estas figuras concernirían al paso decimosegundo de la descripción para la secuela en las series de experimentos indicadas al principio de esta sección.

Posteriormente se observan en correspondencia al decimotercer paso de la delineación a las figuras 35a y 35b que contienen las curvas de Intensidad de TL hasta 480 °C después de realizar LOE IR por 1 minuto y que éste a su vez fue posterior al proceso de TL para

temperaturas 100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C irradiado con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

Continuando con la secuencia descrita en la sección 3.9.11, se muestran las figuras 36a y 36b que contienen las curvas de LOE IR pero ahora durante 5 minutos y al igual que antes, después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C irradiado con longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG) para ambas muestras.

Necesariamente, después de realizar LOE IR durante 5 minutos a la vez que fue posterior a una TL intermedia y después de esperar una hora para que bajara la señal de AG y de inicio irradiar durante 10 segundos con luz monocromada de 430 nm; entonces, siguió obtener curvas de TL para ambas muestras, las cuales podemos apreciar en las figuras 37a y 37b.

Para caracterizar la cinética de orden para todas las curvas de TL de esta sección de blanqueo térmico, se hizo el cálculo del factor geométrico basado en el método utilizado por Chen, tal como fue descrito en el capítulo 2 de este trabajo de investigación. Debido a que varias de las figuras que se muestran a continuación presentan más de un pico y es engorroso tanto detallar como leer la información referente a cada pico, se expresarán los resultados en la figura 44 que contiene una tabla con los resultados de factores geométricos y sus respectivas interpretaciones de cinética de orden para todas las figuras referentes a picos de curvas de TL de toda esta sección.

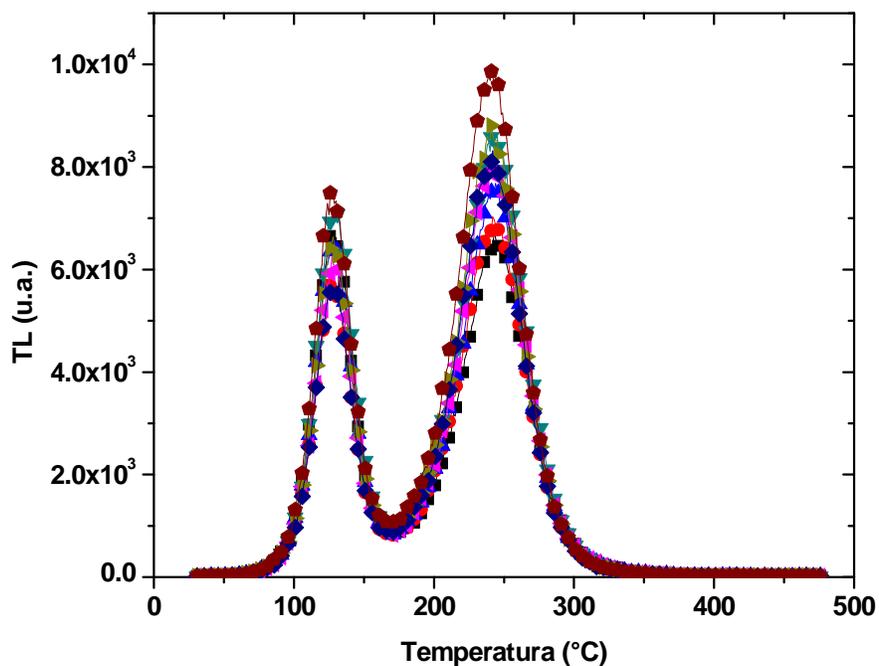


Figura 32a. Curvas de Intensidad de TL de referencia para los experimentos de Blanqueo Térmico para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Se irradió la muestra con luz monocromada de longitud de onda de $\lambda=430$ nm durante 10 s y se esperó un tiempo de 1 hora para que disminuyera la señal de AG. Picos de TL de baja temperatura localizados en 125-129°C y picos de alta temperatura o principales entre 241-145°C.

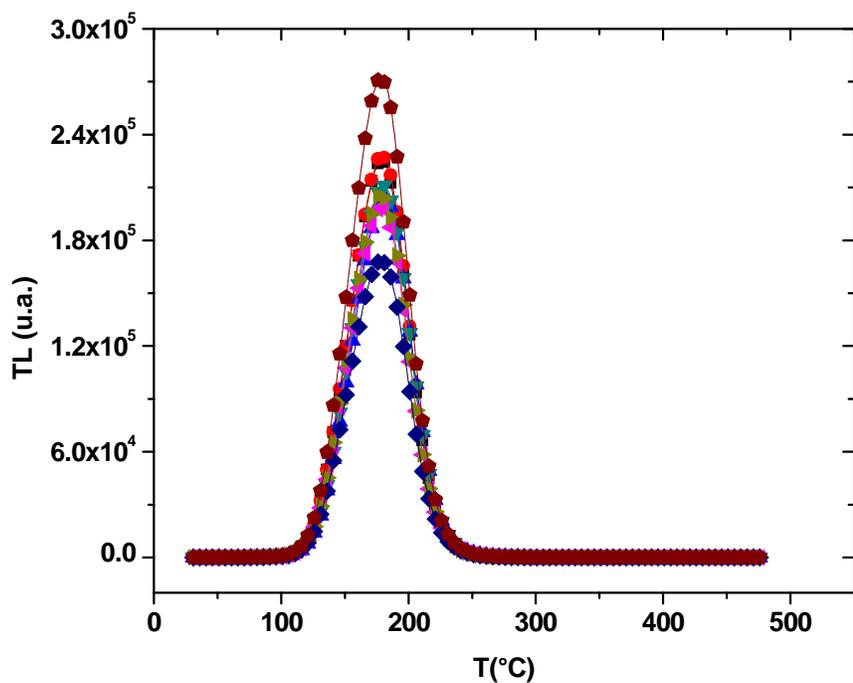


Figura 32b. Curvas de Intensidad de TL de referencia para los experimentos de Blanqueo Térmico para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Se irradió la muestra con luz monocromada de longitud de onda de $\lambda=430$ nm durante 10 s y se esperó un tiempo de 1 hora para que disminuyera la señal de AG. Picos de TL en el rango de los 177-181°C.

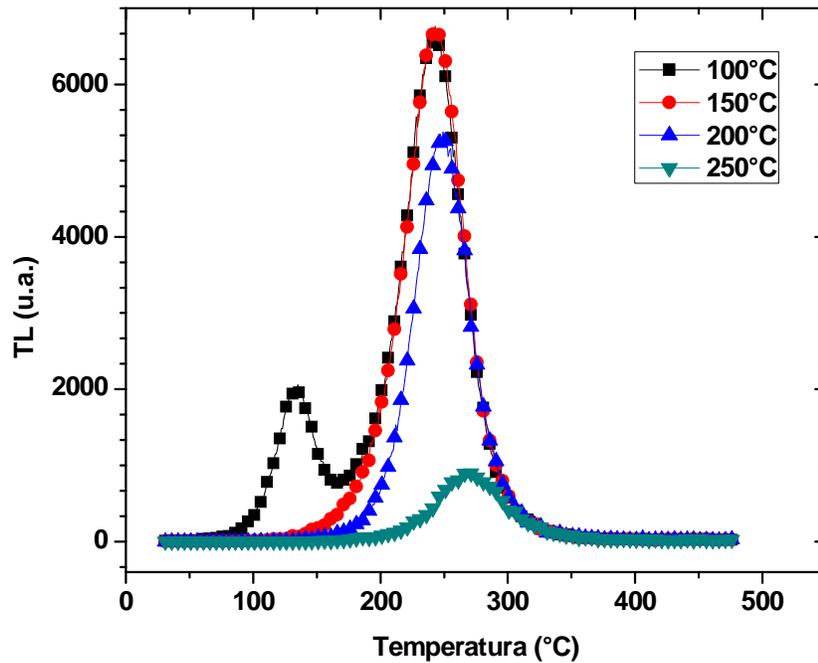


Figura 33a. Curvas de Intensidad de TL hasta los 480 °C sin LOE IR después de una TL de temperatura menor (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C) a la vez que la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fue previamente irradiada con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG).

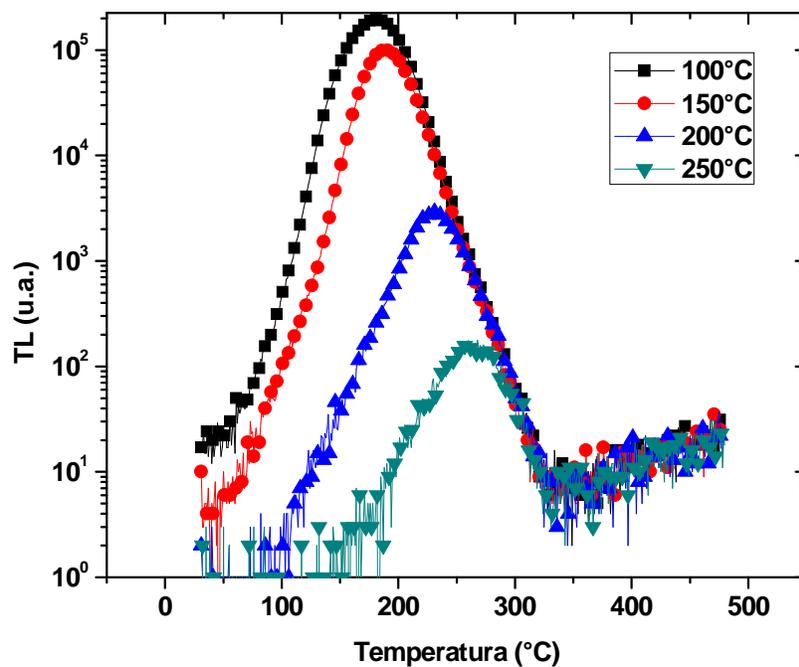


Figura 33b. Curvas de Intensidad de TL hasta los 480 °C sin LOE IR después de una TL de temperatura menor (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C) a la vez que la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}$ fue previamente irradiada con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG).

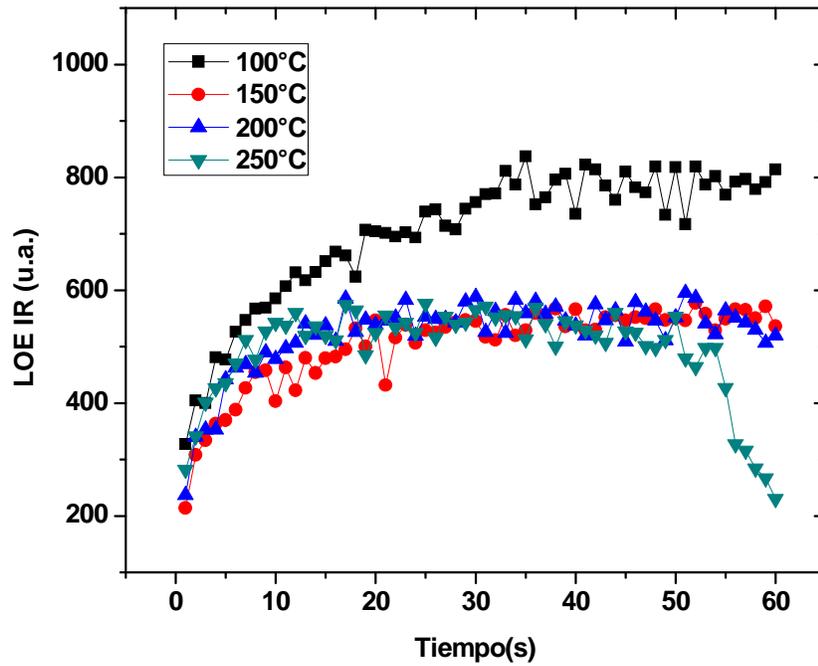


Figura 34a. Curvas de LOE IR durante 1 minuto y después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C) irradiando previamente la muestra de SrAl₂O₄ con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

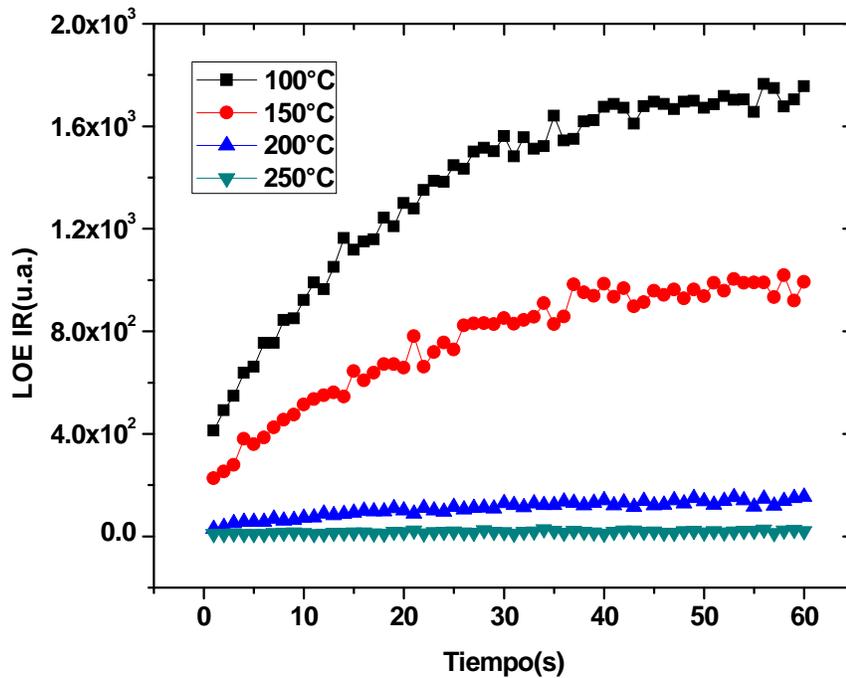


Figura 34b. Curvas de LOE IR durante 1 minuto y después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C) irradiando previamente la muestra de SrAl₇O₁₄:Eu²⁺,Dy³⁺ con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

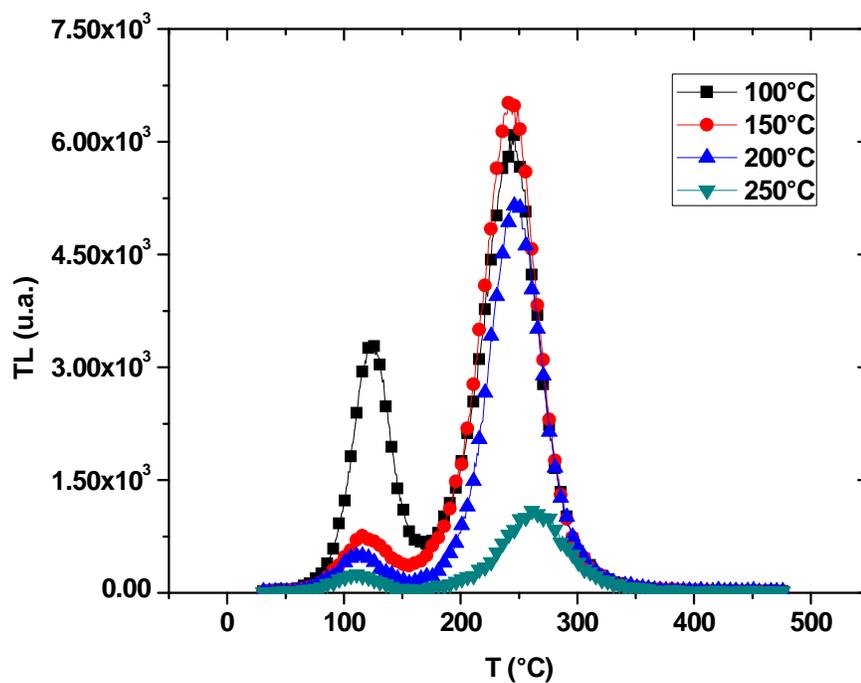


Figura 35a. Curvas de Intensidad de TL para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, hasta $480\text{ }^\circ\text{C}$ después de realizar LOE IR por 1 minuto y que éste a su vez fue posterior al proceso de TL para temperaturas $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ irradiado con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430\text{ nm}$ y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

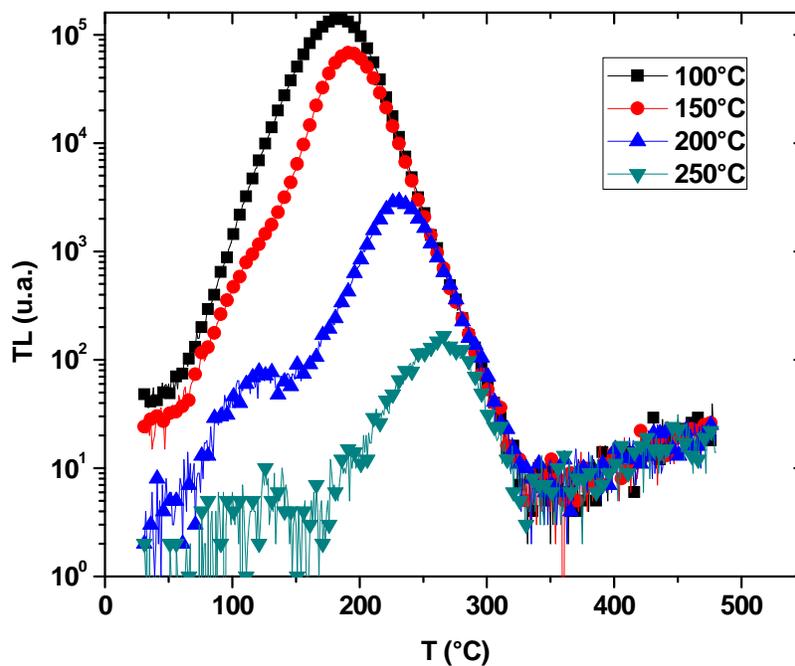


Figura 35b. Curvas de TL para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ hasta $480\text{ }^\circ\text{C}$ después de realizar LOE IR por 1 minuto y que éste a su vez fue posterior al proceso de TL para temperaturas $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ irradiado con luz monocromada de longitud de onda $\lambda=430\text{ nm}$ y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

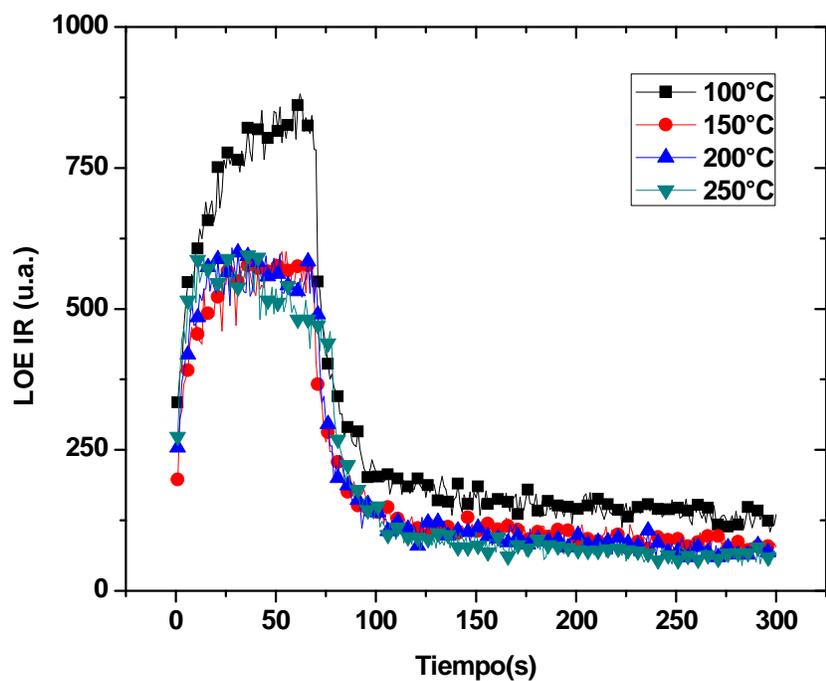


Figura 36a. Curvas de LOE IR durante 5 minutos y después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C irradiado con longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG) para la muestra de SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

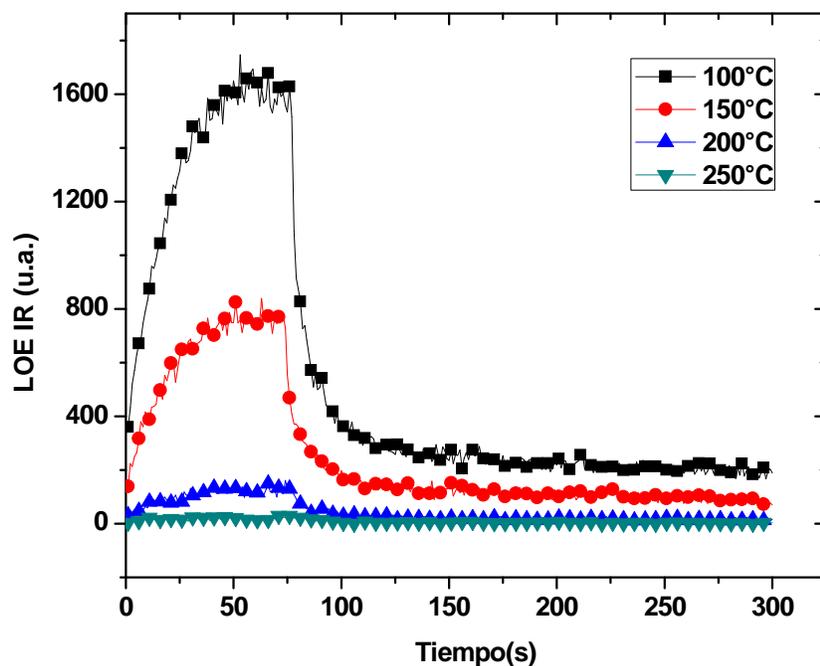


Figura 36b. Curvas de LOE IR durante 5 minutos y después de realizar TL a distintas temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C irradiado con longitud de onda $\lambda=430$ nm y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG) para la muestra de SrAl₇O₁₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

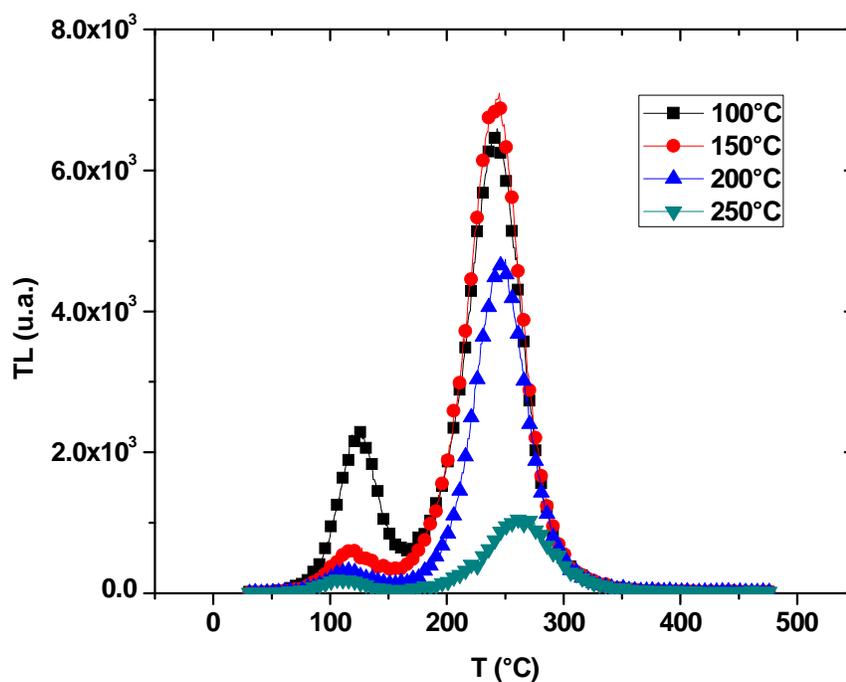


Figura 37a. Curvas de TL para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, hasta $480\text{ }^\circ\text{C}$ después de realizar LOE IR por 5 minutos y que éste a su vez fue posterior al proceso de TL para temperaturas $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ irradiado con longitud de onda $\lambda=430\text{ nm}$ y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

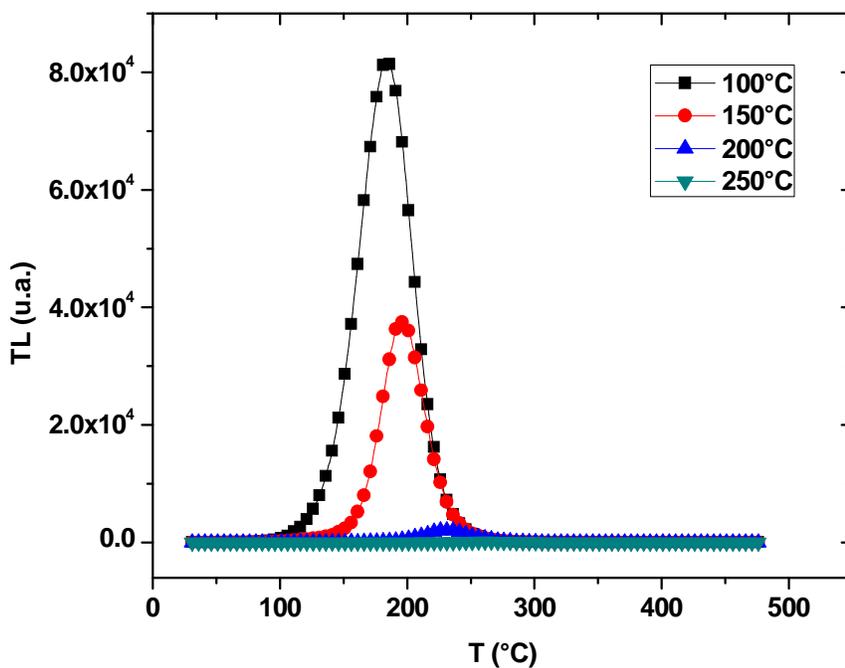


Figura 37b. Curvas de TL para la muestra $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ hasta $480\text{ }^\circ\text{C}$ después de realizar LOE IR por 5 minutos y que éste a su vez fue posterior al proceso de TL para temperaturas $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ irradiado con longitud de onda $\lambda=430\text{ nm}$ y con espera de 1 hora para que disminuya la señal de AG.

Figura, Curva	1er Pico		2do Pico	
	μg	Orden de cinética	μg	Orden de cinética
32a, 1ra curva	0.5161	2	0.5	2
32a, 4ta curva	0.5625	2	0.4705	2
32b, 1ra curva	0.4444	1	no presenta	-
32b, 4ta curva	0.421	1	no presenta	-
33a, 100 °C	0.5128	2	0.4545	1
33a, 150 °C	0.4818	2	no presenta	-
33a, 200 °C	0.48	2	no presenta	-
33a, 250 °C	0.3563	1	no presenta	-
33b, 100 °C	0.4705	2	no presenta	-
33b, 150 °C	0.5121	2	no presenta	-
33b, 200 °C	0.5581	2	no presenta	-
33b, 250 °C	0.3829	1	no presenta	-
35a, 100 °C	0.5128	2	0.4363	1
35a, 150 °C	0.5423	2	0.5098	2
35a, 200 °C	0.5434	2	0.4313	1
35a, 250 °C	0.6585	2	0.4354	1
35b, 100 °C	0.48	2	no presenta	-
35b, 150 °C	0.5121	2	no presenta	-
35b, 200 °C	0.5238	2	no presenta	-
35b, 250 °C	0.4042	1	no presenta	-
37a, 100 °C	0.56	2	0.4615	1
37a, 150 °C	0.5254	2	0.4339	1
37a, 200 °C	0.64	2	0.423	1
37a, 250 °C	0.5238	2	0.3833	1
37b, 100 °C	0.4897	2	no presenta	-
37b, 150 °C	0.525	2	no presenta	-
37b, 200 °C	0.5581	2	no presenta	-
37b, 250 °C	0.3888	1	no presenta	-

Tabla 1.- Valores calculados del factor geométrico μg y la respectiva cinética de orden para todas las picos de las curvas de TL de las figuras incluidas en el proceso de blanqueo térmico.

Ahora bien, con las figuras 38 a la 45 encontramos la información más importante referente al proceso de Termoluminiscencia de toda la sección experimental de Blanqueo Térmico. Tal como se explicó antes, en el capítulo 3 se describe la intención del blanqueo térmico en sí. Los pasos básicos e indispensables para la buena obtención de curvas y que son la base común en todo este trabajo de caracterización viene siendo la parte de la irradiación a las muestras durante 10 segundos con luz monocromada de 430 nm, luego una espera de 1

hora para que no afecte considerablemente la señal de Afterglow. Considerando entendido que el hecho de que irradiar la muestra significa “guardar señal”; entonces, al proporcionar calor a la muestra y que ésta emita TL produce un “borrado” o “blanqueo de señal”. Por tanto, al tomar una muestra de fósforo que previamente fue irradiada y al calentar a una cierta temperatura (menor a 480 °C) podríamos pensar que la parte de la señal antes guardada, es borrada por el efecto del calentamiento. Luego realizamos el proceso para luminiscencia ópticamente estimulada para finalmente observar la TL de nuevo pero hasta una temperatura final de 480 °C.

En la figura 38 observamos comparativamente las cuatro curvas de TL del blanqueo térmico para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$:

- a) TL de referencia (sin LOE IR) hasta 480 °C,
- b) TL total (hasta 480 °C) sin LOE IR después de TL a temperatura menor (100 °C).
- c) TL después de LOE IR por 1 minuto.
- d) TL después de LOE IR por 5 minutos.

Se puede ver fácilmente como la curva de TL de referencia presenta dos picos bien marcados y con alturas similares. En la curva de TL después de TL a temperatura menor se nota como efectivamente afecta el blanqueo realizado hasta los 100 °C porque el pico de baja temperatura disminuye marcadamente su intensidad. Además, identificamos que ambas curvas de TL después de LOE IR son muy similares y no vemos mucho cambio con respecto a la curva de TL sin LOE IR. Por ello, en este experimento no podemos identificar fácilmente si hubo un efecto de foto-transferencia.

Haciendo una comparativa parecida con las curvas que se encuentran en la figura 39, observamos que al hacer un blanqueo ahora hasta los 150 °C, en la segunda curva desaparece el pico de baja temperatura. Sin embargo, en las dos curvas restantes que corresponden a la TL después de LOE IR y posteriores a blanqueo, ambas presentan un pico alrededor de los 120 °C, lo cual se puede explicar debido a un fenómeno de foto-transferencia.

En la figura 40 se hace un blanqueo hasta los 200 °C por lo que vemos en la segunda curva que el pico de alta temperatura tiene menor intensidad que en las figuras 38 y 39, esto es debido a que el blanqueo alcanza a afectar la región donde se localiza el segundo pico. Sin embargo, es posible identificar el mismo fenómeno de foto-transferencia antes descrito.

Como último blanqueo para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, se realiza TL hasta una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ pero ello conduce a que la señal de TL en el segundo pico sea mucho más débil. Pese a ello, sigue siendo posible ver la foto-transferencia en la figura 41.

La explicación fenomenológica puede ser debido a que durante el blanqueo térmico por medio de un calentamiento a temperatura menor ($100, 150, 200$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$) se vacían las trampas más profundas de electrones (pico de mayor temperatura alrededor de los $250\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) al pico de TL de $125\text{ }^\circ\text{C}$, cuando fotoestimulamos con luz IR de 830 nm de la LOE. El efecto de foto-transferencia se ve más claramente cuando la temperatura es mayor; es decir, $150, 200$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ donde observamos que tenemos un pico de TL en $125\text{ }^\circ\text{C}$, cuando en la figura 38 no lo teníamos. El pico de TL que mejor persiste es el alta temperatura (alrededor de los $250\text{ }^\circ\text{C}$) aunque finalmente también se va agotando.

Para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ no es posible identificar de la misma manera el fenómeno de foto-transferencia tan marcado en la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, debido a que la muestra únicamente presenta un pico de TL; lo que sí logramos apreciar en todas sus figuras de TL para blanqueo térmico es que ciertamente se produce el borrado debido a que en las figuras 42 a 45 se nota como sucede que cuanto mayor es el blanqueo, menos intensos son los picos de TL.

En la figura 44 es fácil notar que mientras que la curva de TL total sin LOE IR después de TL a $200\text{ }^\circ\text{C}$ solo presenta un pico, las curvas de TL después de la LOE IR exhiben una pequeña elevación alrededor de los $110\text{ }^\circ\text{C}$, lo que correspondería al pico presentado en las figuras 39 a 41. Dicha elevación podría explicarse en términos del proceso de foto-transferencia, aunque en una presencia mucho menor; razón por la cual no fue posible identificarla en el resto de las figuras del blanqueo para este aluminato.

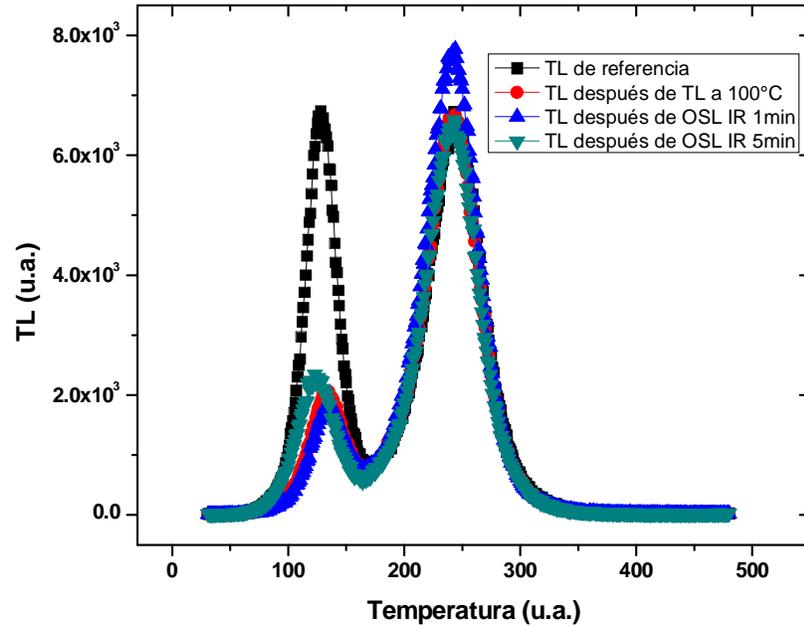


Figura 38.- Curvas de blanqueo térmico hasta 100 °C en TL para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minutos y después de TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

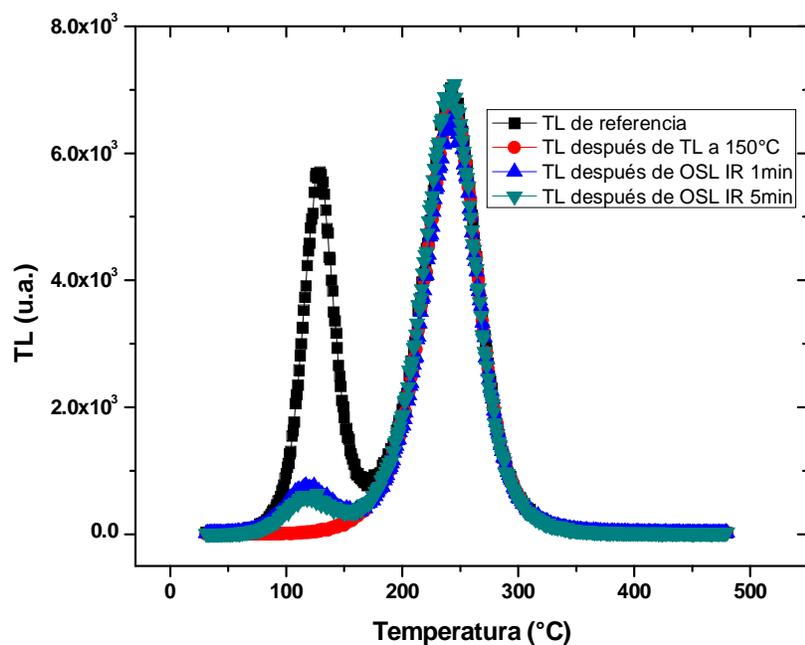


Figura 39.- Curvas de blanqueo térmico hasta 150 °C en TL para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minuto y después de TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

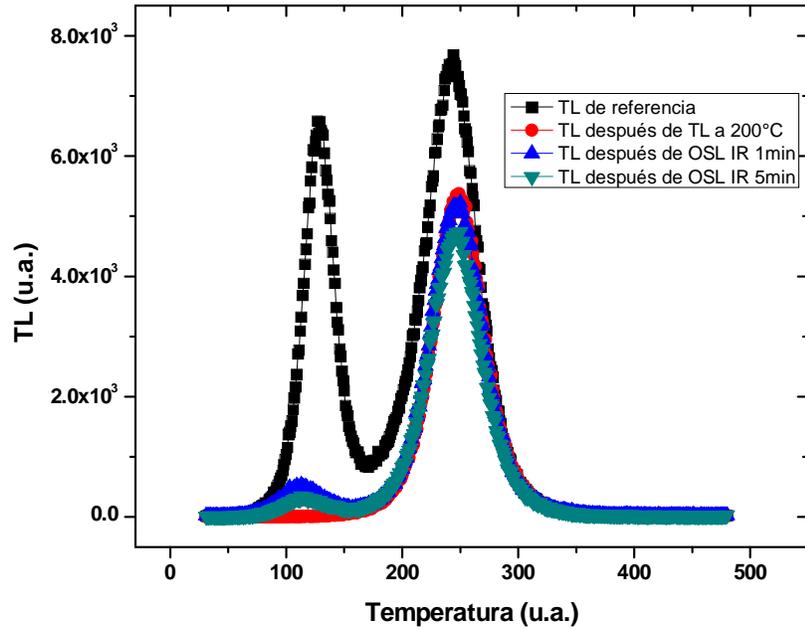


Figura 40.- Curvas de blanqueo térmico hasta 200 °C en TL para la muestra de SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺:

a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minuto y después de TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

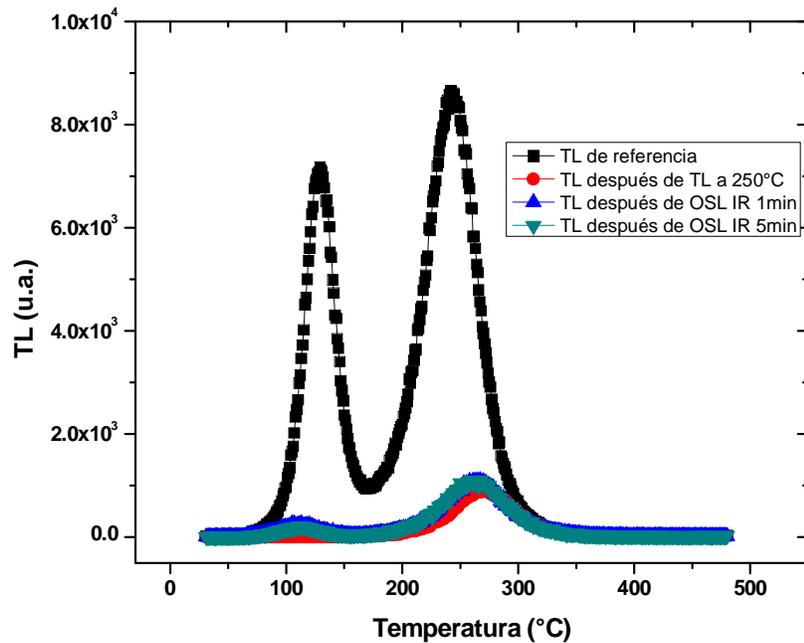


Figura 41.- Curvas de blanqueo térmico hasta 100 °C en TL para la muestra de SrAl₂O₄: a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minuto y después de TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

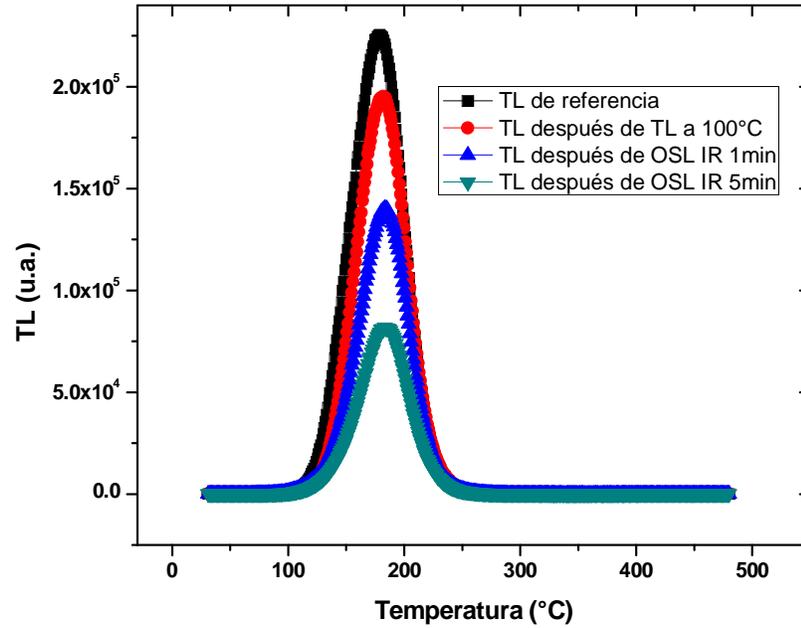


Figura 42.- Curvas de blanqueo térmico hasta 100 °C en TL para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$:

a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minuto y después de TL a 100 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

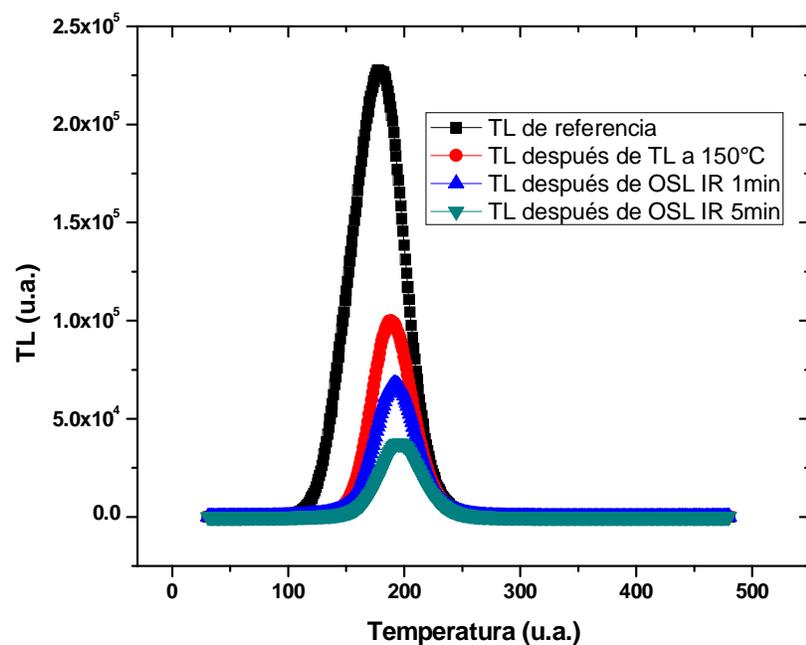


Figura 43.- Curvas de blanqueo térmico hasta 150 °C en TL para la muestra de SrAl₇O₁₄:Eu²⁺, Dy³⁺:

a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minuto y después de TL a 150 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

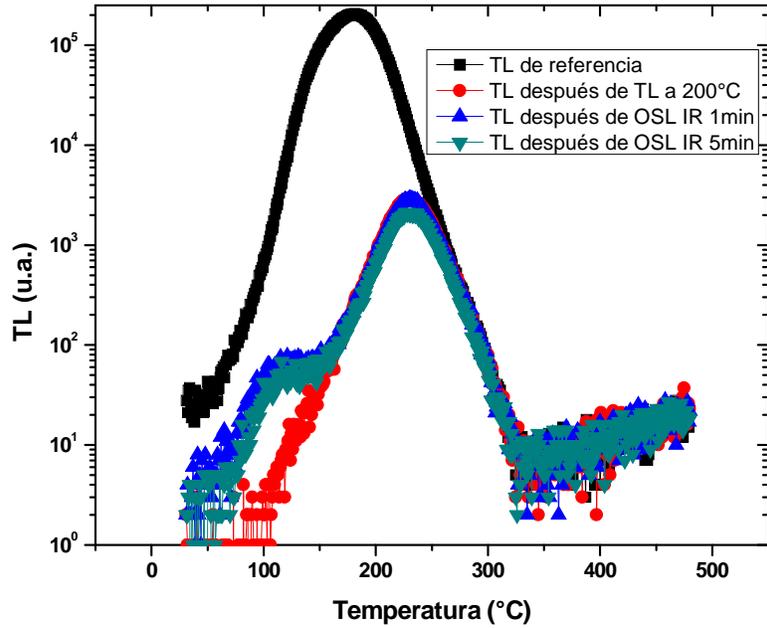


Figura 44.- Curvas de blanqueo térmico hasta 200 °C en TL para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minutos y después de TL a 200 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

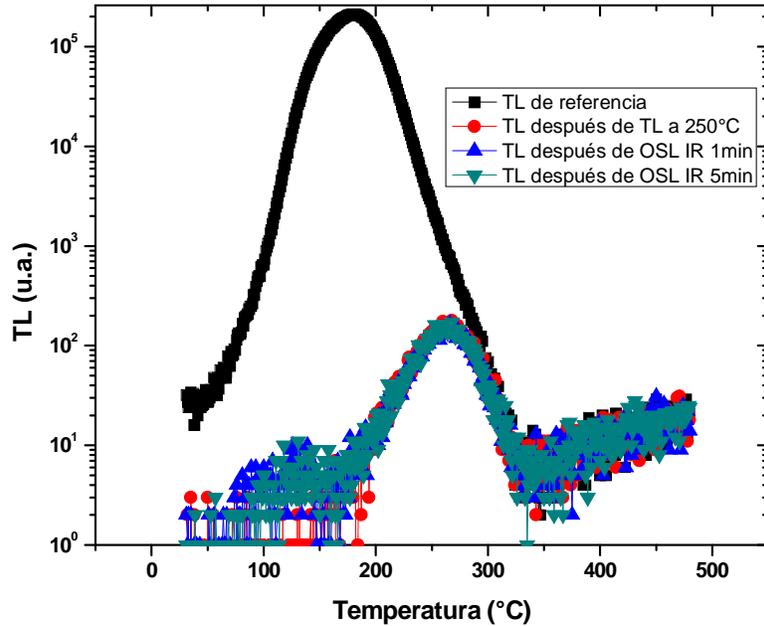


Figura 45.- Curvas de blanqueo térmico hasta 100 °C en TL para la muestra de $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: a) TL de referencia. b) TL después de realizar TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. c) TL después de realizar LOE IR durante 1 minuto y después de TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG. d) TL después de realizar LOE IR durante 5 minutos y después de TL a 250 °C que a su vez fue después de irradiar con luz monocromada de 430 nm durante 10 segundos y esperar una hora a que bajara el AG.

Por último se presenta la figura 46 en la que se muestran las curvas de TL e Intensidad de LOE IR graficadas con respecto a la temperatura para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, ya que es la que presenta mayor interés tanto en el proceso de TL por presentar dos picos de temperatura, así como el fenómeno observado durante el primer minuto de la LOE IR. Por tanto, dicha gráfica da indicios de la relación entre TL y LOE IR.

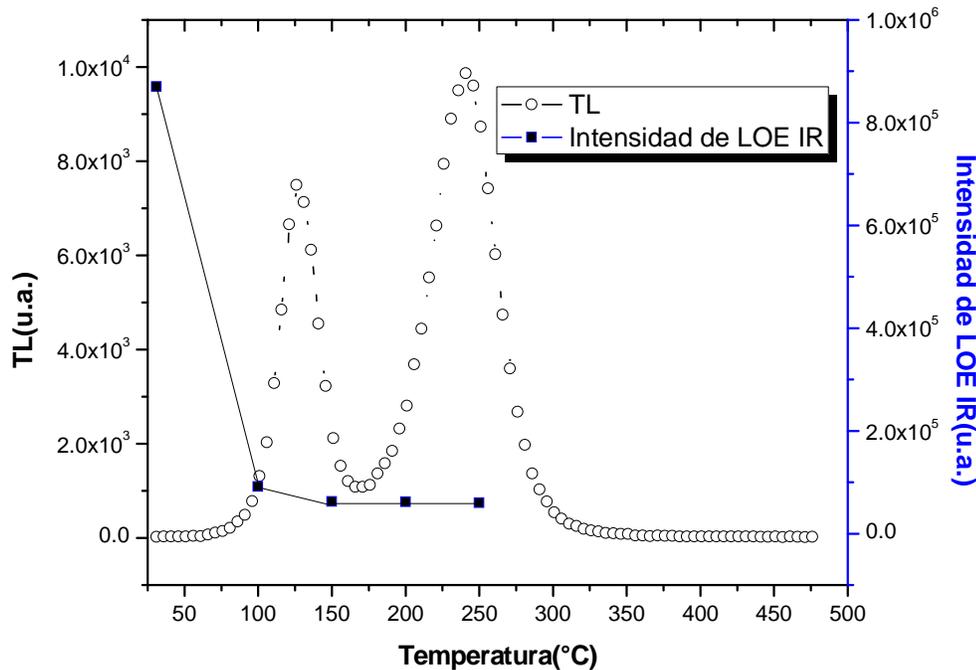


Figura 46.- Gráfica que muestra las curvas comparativas de TL de referencia con la curva formada por las intensidades de LOE IR con blanqueo térmico hasta ciertas temperaturas: 0,100,150,200 y 250°C para la muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

Con todos los resultados anteriores, podemos presentar y discutir lo siguiente:

El espectro de emisión de fotoluminiscencia presenta un pico máximo en aproximadamente 515 nm, esto se debe a la existencia de la transición electrónica del Eu^{2+} del estado base $^8\text{S}_{7/2}$ ($4f^7$) y la componente del campo cristalino del estado excitado $4f^65d^1$. Por otra parte, el espectro de excitación de fotoluminiscencia muestra un pico máximo en 400 nm.

El estudio de los fenómenos de termoluminiscencia, afterglow y luminiscencia ópticamente estimulada para caracterización de las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ con variantes en longitudes de onda en la luz de irradiación, tiempos de espera, tiempos de medición y temperaturas de calentamiento, nos llevaron a los siguientes resultados:

- En el espectro de excitación para la termoluminiscencia para ambas muestras, el pico máximo se encuentra a los 400 nm-430 nm, donde se observó que las curvas de brillo dependen ciertamente con la longitud de onda de excitación. Esto corresponde muy bien con la descripción hecha por Dorenbos en el 2005 cuando propuso que los iones Dy^{3+} son los que actúan como trampas electrónicas y los iones Eu^{2+} son los que atrapan los huecos, por lo tanto ahora la respuesta luminiscente proviene de la recombinación de los electrones liberados de las trampas del Dy^{3+} en los huecos localizados en los iones de Eu^{2+} . Lo anterior permite que los niveles de los procesos luminiscente de los fósforos $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ y $SrAl_7O_{14}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ queden más cercanos cuantitativa y cualitativamente con los detectados experimentalmente ^{[15], [16]}; a pesar de lo anterior, aún sigue existiendo discusión al respecto. Además también dicho pico de intensidad máxima para la excitación está en consonancia con los resultados obtenidos en el trabajo de investigación para aluminatos de estroncio, realizado por Oscar Arellano-Tánori^[1].
- En la caracterización de dosimetría tanto AG como TL se encontró que la cinética es de segundo orden para las dos muestras de aluminatos de estroncio. En los estudios de dosimetría es importante notar que la intensidad de TL (área bajo la curva) tiene una tendencia mínima de incremento cuando el número de ciclos de lectura se incrementa para la TL. En dosimetría LOE IR, se encontró que la muestra no tiene explícitamente un comportamiento lineal en la intensidad de LOE IR. Sin embargo, al realizar una segmentación en regiones para la LOE IR: la primera región de 0-60s y la segunda de 61-300s, observamos de igual forma que la intensidad de dichas regiones se comporta muy parecido a la OSL total (0-300s), es decir, sin presentarse un comportamiento lineal, que bajo otras circunstancias se hubiera deseado.
- Otro de los aspectos importantes a considerar fue el fading característico de los materiales. En nuestros casos, las lecturas de TL se tomaron 3600 segundos después de irradiar los materiales con luz ultravioleta, lo que da indicio de la persistencia luminiscente o AG de los fósforos. Al realizar los experimentos de fading (con el equipo HARSHAW), probamos que el fading de TL presenta un comportamiento con tendencia ciertamente lineal en la muestra de $SrAl_7O_{14}:Eu^{2+},Dy^{3+}$, pero no tanto así en

la del $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Sin embargo, cuando realizamos las mismas pruebas en el equipo RISO, no encontramos una linealidad aparente. Para el caso de la LOE IR, las mediciones indican que durante las primeras 5 horas la señal cae muy rápidamente, e inmediatamente después el decaimiento sucede muy lentamente, dicho fenómeno es identificable en ambos materiales, por lo que no se considera ni estable ni lineal. Inclusive, al realizar una separación en regiones (0-60s y 61-300s) para analizar la intensidad de Fading LOE en ambas muestras, encontramos que el comportamiento es muy similar al comportamiento de Fading total, sin observar la linealidad. Además, al realizar las mediciones de TL después del Fading de LOE y separar en picos de temperatura para graficar la intensidad, observamos que para la primera muestra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (es la que presenta dos picos de temperatura en la TL), el decaimiento de señal es muy rápido durante la primera hora y después la caída es más lenta; asimismo, cuando separamos en regiones (primer pico 30-170°C y segundo pico 171-480°C) y calculamos la intensidad notamos que el primer pico (de baja temperatura) es el que cae más rápidamente. Finalmente de todo este punto, podemos rescatar la apreciación importante de que seguramente dicho pico de baja temperatura este asociado con las trampas de la LOE. Otra manera de notar dicho indicador en la relación de las trampas, se puede identificar con la figura 46 en donde se aprecia que la intensidad de LOE baja muy rápidamente durante el blanqueo térmico comparada con la LOE a temperatura ambiente, inclusive desde el primer blanqueo que fue de 100°C. De esa forma decimos que las trampas de la LOE están asociadas con la TL.

- La intensidad y el tiempo de decaimiento de la emisión del AG depende de la longitud de onda de excitación. Se considera que la intensidad fuerte de AG es originada cuando los portadores de carga (electrón y/o huecos) son liberados por inestabilidades térmicas de las trampas cercanas a la temperatura ambiente y posteriormente recombinadas radiativamente con un centro de recombinación. La curva de decaimiento de AG de las muestras de fósforos usadas en este trabajo se considera que presentan una cinética de segundo orden.
- Los procesos de desatrapamiento y recombinación dependen de la longitud de onda utilizada para la foto estimulación así como de las trayectorias posibles de

recombinación, el cual puede involucrar mecanismos radiativos y no radiativos, transporte de carga en las bandas de valencia o conducción y posibles centros a centros de transiciones localizadas.

- Con los datos obtenidos y presentados, resulta que al excitar con radiación UV-visible a las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, los procesos de atrapamiento y desatrapamiento involucrados en dichos fósforos son bastante complejos y difíciles de comprender. Los resultados sobre las propiedades de AG y TL permiten atribuir al Eu^{2+} como responsable de estos procesos, como se confirmó por las similitudes encontradas entre los espectros de excitación de AG y TL para ambas muestras. Las similitudes son más marcadas en AG que en TL, lo que significa que en este caso los portadores de carga desatrapados pueden tener diferentes canales de recombinación involucrando quizá la recombinación radiativa o no radiativa, transporte de cargas deslocalizadas, transiciones localizadas interbandas como también desatrapamiento y recombinación radiativa a través de la banda de conducción en la TL.
- El ciclo de reproducibilidad muestra un incremento de intensidad en la señal de TL, quizás debido a la existencia de trampas llenas involucrando un proceso de transferencia de carga, el cual da una alta intensidad de AG y TL integrado después de cada lectura sucesiva de TL y AG. A partir de la información recabada se puede concluir que algunas características relacionadas al AG y TL son mostradas comúnmente con algunas diferencias en los parámetros de la cinética de las curvas de brillo de TL. Por tanto, es posible que las características distintivas de estas propiedades compartan una naturaleza común, pero todavía las diferencias se pueden atribuir de alguna manera al sinterizado del $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, procesos térmicos o annealing utilizados y la concentración de contaminantes de Eu^{2+} y Dy^{3+} , todos estos factores pueden influir fuertemente las propiedades de AG y TL tanto del $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ como del $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Una vez obtenido y analizado los resultados anteriores, podemos decir que los fósforos utilizados para su caracterización, no son buenos dosímetros de TL, AG ni LOE IR debido a que no cumplen con las dos razones o características principales de un buen dosímetro:

linealidad de la intensidad con respecto al logaritmo de la dosis de irradiación, así como poco fading. Esto anterior puede apreciarse en los resultados para ambas muestras ya que sólo se estima un comportamiento lineal en lo referente a la respectiva intensidad de TL o AG durante el primer o segundo minuto de irradiación, cosa que después la muestra llega a la saturación, impidiendo la estabilidad de la señal. En lo referente al fading, las muestras presentan características de un fading persistente, por lo que se tiene que esperar alrededor de una hora para que la señal de AG no contribuya tanto al tomar la lectura de la TL.

En lo que se refiere a LOE IR pudimos identificar un comportamiento no tan común en los fósforos, debido que durante el primer minuto, la señal de LOE IR aumenta en lugar de decaer, la explicación más razonable para dicho comportamiento es en base al proceso de fotocargado-recombinación.

Conjuntamente, ocurrió otro suceso interesante a la hora de realizar los experimentos de TL para blanqueo térmico con LOE IR ya que normalmente se esperaría que después de un borrado a una temperatura dada (100, 150, 200 o 250 °C), la señal de TL disminuiría hasta dicha región; sin embargo, lo que sucedió fue que después de realizar el blanqueo y medir la LOE IR, aparecía brillo en la zona blanqueada. Por lo tanto se estimó que dicho suceso tuviera sus orígenes en el fenómeno de foto-transferencia para la TL, es decir, que la luz infrarroja que se utiliza en la LOE fotoestimula con 830 nm del pico de mayor temperatura hacia el de menor temperatura.

CONCLUSIONES

En base a los resultados anteriores, podemos decir que los fósforos utilizados poseen características que los hacen sumamente interesantes desde el punto de vista de la luminiscencia persistente, la cual dura varias horas; así como de un comportamiento inusitado en la señal de LOE IR ya que aumenta durante el primer minuto en lugar de decaer, cuya explicación más razonable para dicho comportamiento es en base al proceso de fotocargado-recombinación. El fenómeno de LOE antes descrito no ha sido observado inclusive al excitar con radiación β , como se ve en el artículo de Arellano-Tánori et al. ^[23]. Dichas características sobresalen sobre las que pudieran usarse para considerarlos como que no son buenos dosímetros de TL, AG ni LOE.

Otra característica interesante en el fenómeno de TL ocurre durante el blanqueo térmico con LOE IR ya que al medir la TL después de medir la LOE IR, aparecía brillo en la zona blanqueada. Por lo tanto se estimó que dicho suceso tuviera sus orígenes en el fenómeno de foto-transferencia para la TL, es decir, que la luz infrarroja que se utiliza en la LOE fotoestimula con 830 nm del pico de mayor temperatura hacia el de menor temperatura.

Como parte de la recomendación para un estudio o caracterización de estos mismos materiales en un tiempo futuro sería utilizar otras fuentes de excitación, tales como rayos beta o gamma, analizar los espectros de emisión, y continuar los experimentos relacionados con la dosimetría y fading.

APÉNDICE A

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Las primeras referencias acerca de la luminiscencia son algunas crónicas chinas de hace miles de años donde se mencionan las luciérnagas y los gusanos. Aristóteles observó la luz emitida por ciertos peces. En 1565, Nicolás Monarde escribió acerca del color azul intenso de una parte acuosa de la madera. Esa misma solución fue estudiada casi 100 años más tarde en Alemania, Italia e Inglaterra. Los que llevaron a cabo el estudio decían que cuando la solución era iluminada con luz blanca aparecía una luz reflejada azul intensa, mientras que la luz transmitida era amarilla. Nadie identificó entonces esa luz azul intensa como emisión luminiscente hasta 1852, en que el físico inglés George Gabriel Stokes usando filtros y prismas demostró que la luz incidente de una región espectral era absorbida y transformada por la solución en una luz emitida en una región espectral diferente, de mayor longitud de onda. Demostró, con ayuda de este efecto, que el cuarzo es atravesado por las radiaciones ultravioletas, mientras que el vidrio ordinario no lo es. Esta emisión luminiscente desaparecía aparentemente de forma instantánea cuando se apagaba la luz incidente, tal como hacían los espatos minerales. El físico inglés le puso el nombre de fluorescencia derivado de flourspar (espatos o fluorita, en inglés).

La luminiscencia de los sólidos hecha por primera vez en 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonia, quien calentó polvos de barita natural (BaSO_4) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche. Él observó que la piedra aparentemente se cargaba de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto se le llamó “piedra del Sol”. La piedra fue estudiada por científicos italianos. Por su aspecto poroso también la denominaron “esponja solar”, en la suposición de que absorbiera la luz, tal como una esponja absorbe el agua. En 1652, sin embargo, Nicolás Zucchi demostró, por medio de filtros ópticos, que el color de la luz emitida durante la noche era la misma que

cuando la piedra era expuesta a la luz blanca o de otros colores, como azul o verde. En 1640, Fortuna Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra de Bolonia a la que los griegos llamaban litósforo o piedra de fósforo, donde fósforo significaba “dador de luz”. A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de excitadas.

El término luminiscencia fue introducido en 1888 por E. Weidemann un químico alemán para abarcar los dos fenómenos: la fluorescencia y la fosforescencia, y definió a la luminiscencia o fluorescencia como todos los fenómenos luminosos no causados solamente por el aumento de la temperatura.

Hoy en día, la luminiscencia se entiende como el proceso por el cual un material genera radiación no térmica (depende de las características del tipo de material). Así, la luminiscencia es la emisión de luz por medios diferentes a la combustión y por eso ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas por la combustión. La diferencia crucial entre incandescencia y luminiscencia no es el calor, sino más bien si el proceso físico necesario para la emisión luminosa, involucra transiciones en los niveles de energía electrónicos dentro de átomos o moléculas, en caso de la luminiscencia, o transiciones en los niveles de energía entre átomos o moléculas, en el caso de la incandescencia.

Cuando ciertos materiales o sólidos absorben varios tipos de energía, una parte de la energía se emite como luz. Este proceso tiene dos pasos:

- La energía incidente hace que los electrones de los átomos del sólido absorbente se exciten y salten de las órbitas internas de los átomos a las órbitas exteriores.
- Cuando los electrones vuelven de nuevo a su estado original, emiten fotones de luz.

El intervalo entre los dos pasos puede ser corto (menos de 10^{-8} segundos) o largo (muchas horas). Si el intervalo es corto, el proceso se llama fluorescencia; si el intervalo largo, el proceso se llama fosforescencia. En ambos casos, la luz producida es casi siempre de menos energía, es decir, de longitud de onda más larga, que la luz excitante.

APÉNDICE B

CLASIFICACIÓN DE LUMINISCENCIAS

Clasificación y modos de excitación de luminiscencia

La luminiscencia puede clasificarse debido al modo de excitación que poseen los distintos materiales luminiscentes. En la tabla siguiente se muestran los diferentes tipos de luminiscencia:

Quimioluminiscencia: Se refiere a la emisión de luz presentada en reacciones químicas como la oxidación de fósforos en atmósfera húmeda.
Bioluminiscencia: Luminiscencia presentada en materia de naturaleza orgánica ya sea animada o inanimada. En este proceso la reacción química de la materia con oxígeno o agua provee la energía de excitación.
Fotoluminiscencia: Considerada el proceso en el cual la radiación de luz al incidir sobre un fósforo produce luminiscencia; usualmente se utiliza luz ultravioleta para excitar. La fotoluminiscencia tiene su aplicación más usual en los denominados tubos fluorescentes.
Roetgenluminiscencia: Cuando los efectos de fotoluminiscencia son debidos a radiación incidente comprendida en la región de rayos X.
Anodoluminiscencia: Se trata de la luz emitida debido a la irradiación de partículas alfa (o iones positivos) sobre la sustancia.
Radioluminiscencia: Es la luminiscencia atribuida a la excitación producida por rayos x,γ ; β , α , protones, neutrones, piones, etc., es decir, aquellas radiaciones penetrantes originadas de algún proceso nuclear.
Electroluminiscencia: Se trata de la luminiscencia causada por campos eléctricos; debido que al atravesar la materia pueden lograr acelerar electrones hasta una energía suficiente para excitarlos. Como ejemplos tenemos a los rayos, los diodos emisores de luz y lámparas fluorescentes.
Catodoluminiscencia: Similar a la electroluminiscencia con la excepción de que en este caso los electrones actúan de forma aislada de descargas eléctricas o chispas.
Triboluminiscencia: Las superficies que se rompen, rasgan, rajan o quiebran producen descargas eléctricas en la capa delgada de aire entre las superficies separadas debido a la producción de cargas

<p>opuestas en las dos superficies. Es decir, que la triboluminiscencia se excita con energía mecánica o fuerzas de fricción.</p>
<p>Termoluminiscencia: En este caso, la emisión de la radiación absorbida por el fósforo al ser previamente expuesto a radiación, no tiene lugar hasta que la sustancia recibe un tratamiento térmico a temperatura moderada.</p>
<p>Lyoluminiscencia: Fenómeno de emisión de luz en la disolución de haluros alcalinos radiados en agua. Se entiende como la liberación de electrones atrapados por el proceso de hidratación para formar electrones hidratados, seguido de la recombinación con centros V_2 en la interfase sólido-agua. Como ejemplos tenemos LiCl o KCl disueltos e irradiados con rayos catódicos.</p>
<p>Sonoluminiscencia: Se refiere a la luminiscencia causada por ondas sonoras de ultra altas frecuencias, o ultrasonidos. Como ejemplo tenemos la aparición de sonoluminiscencia en pruebas ultrasónicas de glicerol puro.</p>

Tabla 2.- Clasificación y modos de excitación de la luminiscencia.

APÉNDICE C

DEFECTOS

Defectos puntuales

Los sólidos cristalinos poseen la propiedad fundamental de la regularidad de la distribución espacial de los iones y el conjunto de puntos que localizan a los núcleos de los iones forman la red cristalina, a estos puntos se les denomina nodos de la red. Esta característica sólo se presenta en el caso de cristales ideales, pero en realidad este tipo de cristales no existen [24, 25]. Un defecto en un cristal es una entidad que causa una interrupción en la periodicidad de la red del cristal. Los defectos que puedan tener los cristales son los que interesan desde un punto de vista físico. Generalmente se realiza una clasificación de los defectos debido a su geometría en puntuales, lineales, superficiales y volumétricos [26]. A su vez los defectos puntuales se clasifican en 4 categorías: Intrínsecos, Extrínsecos, Asociados y No asociados o Aislados [27]. Un electrón se puede mover libremente por la red cristalina, sin embargo, cualquier irregularidad en la periodicidad de la red perturba su movimiento. Estas irregularidades en la red se deben a las imperfecciones en los sólidos, tales como espacios vacantes, átomos intersticiales y desplazados, dislocaciones e impurezas. Por ejemplo, si se agrega una cantidad pequeña de átomos de impureza y estos se distribuyen uniformemente por todo el sólido, la conductividad se modifica.

Un aislante puro es transparente pero si contiene impurezas presenta absorción de color. Por ejemplo, el corindón puro debería ser transparente, pero el rubí que tiene algunas impurezas de cromo presenta un intenso color rojo. La fosforescencia se explica también en términos de impurezas, por ejemplo, el sulfuro de zinc ampliamente usado en las pantallas de televisión, y en los contadores de centelleo. Los defectos puntuales son los defectos más sencillos encontrados en una estructura cristalina y tienen formulación matemática que responde adecuadamente [28]. La presencia de defectos puede afectar algunas características de los materiales y estudiando dichas características se pueden fabricar dispositivos de estado

sólido con un fin u objetivo en particular, por esta razón existe una investigación permanente sobre el estudio de defectos en sólidos.

Vacancias

El Defecto más simple y común en cristales y corresponde a la vacancia de un ión en algún nodo de la red cristalina. Es un hueco creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos. Este defecto es característico de materiales con estructuras cerradas. En materiales monoatómicos, tales como sólidos de los gases raros y metales, solamente ocurren un solo tipo de vacancias. Las vacantes se pueden distribuir al azar por toda la red o presentarse en pares. Se dan hasta una por cada 10^4 átomos. Las vacantes de no equilibrio (referentes al equilibrio termodinámico) tienen tendencia a agruparse formando clusters, divacantes o trivacantes [26]. Las vacantes pueden trasladarse cambiando su posición con sus vecinos. Este proceso es importante en la migración o difusión de los átomos en el estado sólido, sobre todo a altas temperaturas donde la movilidad de los átomos es mayor.

Defectos intersticiales

Algunas veces, un átomo extra se inserta dentro de la estructura de la red en una posición que normalmente no está ocupada formando un defecto llamado “defecto intersticial”. Generalmente este tipo de defecto introduce relativamente grandes distorsiones en los alrededores puesto que normalmente el átomo es sustancialmente más grande que la posición intersticial en la que se sitúa, pero se atenúa el efecto con la distancia. Consecuentemente la formación de este defecto no es muy probable. Se pueden crear el efecto irradiando el cristal con energía (ionizante), logrado que un átomo situado en una posición salte para situarse entre átomos que mantienen su posición de red. Lo normal es que salte el catión, de menor tamaño que el anión.

Los defectos intersticiales se presentan en todos los cristales aunque en menor cantidad. Para el caso de las muestras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ la cantidad de defectos intersticiales que se han de presentar debiera ser muy pequeña, al punto de

considerarse nula; esto ya que como se dijo antes se requiere energía para mover un ión de un nodo en un sitio de la red a otra posición intersticial y dado que la radiación usada en la caracterización solo se remite al rango electromagnético de los 200 nm a 700 nm no es lo suficientemente energética para dislocar los iones. Mediante unos cuantos cálculos rápidos y nada más que comparativos de energías de ionización de los electrones se ve que aún las dosis de menor longitud de onda (UV) serían alrededor de $E=hc/\lambda \sim 6.2\text{eV}$ incapaces de arrancar electrones de los iones $E_{\text{ioniz}} = 5.9\text{ eV}$ para el Al y 13.6 eV para el O, por ende, mucho menos de mover un ión entero que es atraído muy fuertemente mediante fuerzas electrostáticas por sus vecinos.

Impurezas en sólidos

Este defecto se introduce cuando un ión de la red es reemplazado por un átomo diferente. Donde el átomo sustituyente puede ser más grande que el átomo original y en ese caso los átomos alrededor estarán en compresión ó bien donde el sustituto sea más pequeño que el átomo original con lo cual los átomos circundantes estarán a tensión. Este defecto puede presentarse como una impureza o como una adición deliberada en una aleación. Los defectos puntuales de impurezas dentro sólidos pueden generarse por dos mecanismos:

- Sustitución. Aquí las impurezas reemplazan a átomos originales. Esto se da según los siguientes requerimientos o reglas de Hume-Rothery ^[29]:
 1. Los radios atómicos no difieran más del 15%.
 2. Las estructuras cristalinas deben ser las mismas.
 3. Las electronegatividades (capacidades para atraer 1 electrón) deben ser similares ya que de otra manera reaccionarían y se formarían nuevos compuestos.
 4. Deben tener la misma valencia.
- Intersticial. Aquí los átomos de las impurezas llenan los vacíos o intersticios dentro del material original. En la mayoría de los materiales metálicos el empaquetamiento atómico es alto y los intersticios son pequeños. Consecuentemente los diámetros de los átomos que constituyen las impurezas intersticiales deben ser sustancialmente más

pequeñas que los del material original, razón por la cual este defecto es mucho menos común.

Defecto Schottky

Consiste en la pérdida de un ión en un nodo de red cristalina cuando dicho ión sale a la superficie del cristal o se queda atrapado en algún otro tipo de defectos. Este defecto es característico de materiales con estructuras muy cerradas. Es un par de vacancias en un material con enlaces iónicos. Para mantener la neutralidad, deben perderse de la red tanto un catión como un anión Ver figura 1.

La energía requerida para insertar un intersticial dentro de la estructura es comparativamente muy alta. En materiales monoatómicos, tales como sólidos de los gases raros y metales, solamente ocurren un solo tipo de vacancias, pero para el caso de halogenuros alcalinos, aquí ambas vacancias de iones de anión y de catión se dan en igual número por lo que existe una compensación de carga eléctrica.



Figura b.1. Representación de un defecto Schottky presente en un cristal. ^[30]

Defecto Frenkel

Es una imperfección combinada Vacancia – Defecto intersticial. Ocurre cuando un ión salta de un punto normal dentro de la red a un sitio intersticial dejando entonces una vacancia, ver Figura 2. La red sufrirá cierta torsión alrededor del átomo intersticial y la magnitud de la torsión dependerá principalmente de la energía repulsiva y del espacio existente en los

intersticios de la estructura. Por lo tanto, los átomos intersticiales tendrán una energía de formación elevada con respecto a los defectos Schottky. Para el caso de un defecto Frenkel dicha energía es la suma de las energías de formación de un intersticial y una vacancia. Estos defectos pueden crearse en el interior del cristal con ayuda de las vibraciones térmicas; en éste tipo de defecto las vacancias e intersticiales de la misma especie se encuentran en equilibrio.

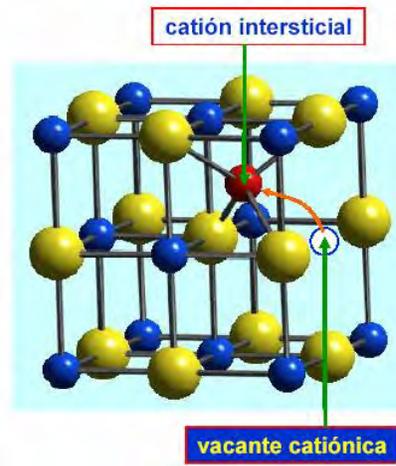


Figura b.2. Representación de un defecto Frenkel presente en un cristal. ^[30]

Centros de color (F)

Del alemán Farbenzentre; estado creado por la presencia de defectos e impurezas dentro de la energía de la banda prohibida (GAP) del cristal y pueden ser de electrones o huecos. Los nuevos estados absorben luz y los cristales se dice que son “coloreados”. Es común referirse a los estados de defectos como trampas de portadores. Configuracionalmente los estados cercanos al fondo de la banda de conducción poseen alta probabilidad de atrapar electrones, mientras que los cercanos a la banda de valencia tienen gran probabilidad de atrapar huecos. Ver figura 3. Los centros F se pueden generar por medio de:

- Calentamiento de un haluro alcalino en vapor de un metal alcalino.
- Irradiación de rayos X, γ , neutrones, electrones, UV.
- Por electrólisis.

La absorción es característica del cristal y no del vapor del metal. La intensidad de la banda es proporcional al exceso estequiométrico del metal.

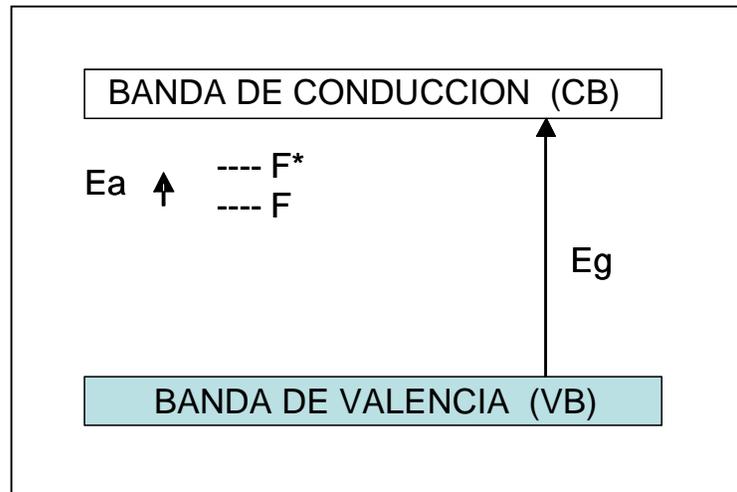


Figura b.3. Estado base y estado excitado de un centro de color F en un cristal iónico. E_a es la absorción óptica y la emisión de energía que genera el color al cristal.

Clasificación de centros de color

Los centros de color pueden formar los siguientes agregados:

- Centro M. La existencia de 2 centros F adyacentes se denomina centro M. Ver figura b4.a.
- Centro R. La existencia de 3 centros F adyacentes se denomina centro R o H. Ver figura b4.b.
- Centro F_A . Se produce cuando uno de los 6 vecinos más próximos del centro F ha sido sustituido por un ión alcalino diferente, por ejemplo, en KCl un ión Potasio vecino al centro F se sustituye por un ión Sodio. Ver figura b4.c.
- Centro V_K . Se identifica cuando un par de iones negativos atrapan un hueco. Ver figura b4.d.

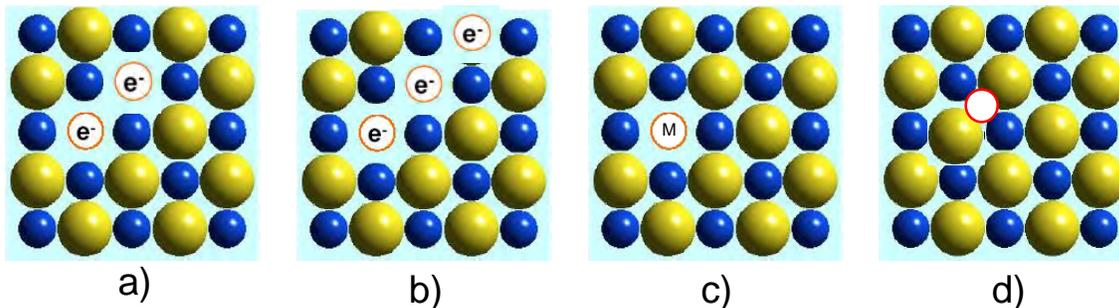


Figura b.4. Representación de algunos centros de color. (a) Centro M, (b) Centro R, (c) Centro F_A , (d) Centro V_K .

Cabe mencionar que las muestras usadas para este trabajo de investigación que fueron $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ y $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, las cuales se prepararon previamente añadiéndose defectos del tipo impurezas mediante un método sintético; en este caso de las sustancias Eu^{2+} y Dy^{3+} . Además también se entiende la producción de electrones y huecos libres debido a la irradiación de UV ^[25], es decir que mediante radiación ultravioleta se generan centros de color F dentro de las muestras, los cuales serán los responsables del comportamiento fosforescente de color de larga duración.

Los fósforos de SrAl_2O_4 dopados con Eu y Dy son conocidos por exhibir una señal de afterglow (AG) brillante y de larga duración después de ser irradiados con luz fluorescente o luz solar ^[12, 13, 32].

APÉNDICE D

CINÉTICAS DE n-ÉSIMO ORDEN

Cinética de primer orden

Un modelo de aproximación sencilla es el de Randall-Wilkins. Este modelo asume la presencia de un nivel de defecto sencillo (trampa) dentro de la banda prohibida (GAP) entre las bandas de valencia y de conducción del fósforo. Cuando se considera que el electrón es térmicamente estimulado desde la trampa tiene una probabilidad despreciable de ser reatrapado y puede ir directamente al centro luminiscente; esto constituye la base de la cinética de primer orden. Como la temperatura se incrementa a razón constante q , las trampas que permanecen cerca de la profundidad promedio E de las trampas, se desocupan. El pico en la curva de brillo relaciona al máximo de trampas ocupadas en la distribución de densidad cerca de la energía promedio de activación de las trampas E . El pico en la curva de brillo relaciona al máximo de trampas ocupadas en la distribución de densidad cerca de la energía promedio de activación de las trampas E . Debido a su relación con E , el pico de temperatura es característico de los estados de atrapamiento.

A temperatura T dada, el desatrapamiento de los portadores depende de la densidad de trampas ocupadas n y de la barrera de potencial (conocida como la energía de activación térmica) E de dichas trampas. La razón de desatrapamiento puede ser expresada como

$$-\frac{dn}{dt} \propto ne^{-\frac{E}{k_B T}}$$

o bien, como

$$-\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Donde s es una constante de proporcionalidad conocida como factor de frecuencia y k_B es la constante de Boltzmann.

Integrando

$$\ln(n) = \int -\frac{s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT' + const.$$

usando condiciones iniciales, es decir, cuando $T=T_i$ y $n=n_0$ entonces podemos llegar a

$$n = n_0 e^{-\int_{T_i}^T \frac{s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'}$$

Donde la T' es usada solamente para distinguirla con la variable y el límite superior de la integral. La intensidad de termoluminiscencia que resulta cuando electrones, después de haber sido liberados de las trampas mediante calentamiento, cuando se recombinan con centros huecos en los centros de recombinación, está dada por la siguiente relación, donde c es una constante

$$I = -c \frac{dn}{dT}$$

$$I = cn s e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

o bien

$$I = cn_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\int_{T_i}^T \frac{s}{q} e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'}$$

Para bajas temperaturas ($T \geq T_i$) el término con la segunda exponencial en la ecuación anterior se aproxima a la unidad. De ahí que el levantamiento inicial de intensidad de termoluminiscencia pueda ser expresada como

$$I \approx cn_0 s e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Es conveniente indicar que esta última ecuación es la base del método del levantamiento inicial para determinar E [6].

Cinética de segundo orden

Al presentarse picos de brillo de segundo orden Garlick y Gibson introdujeron la posibilidad de que los electrones estimulados térmicamente fueran reatrapados y recombinados en el centro luminiscente (más precisamente, el modelo supone dominante al reatrapamiento comparado con la recombinación). La ecuación que describe la razón es

$$-\frac{dn}{dt} = s'n^2 e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Donde n es la concentración de electrones atrapados por unidad de volumen al tiempo t y s' (=s/N) es conocido como el factor preexponencial. Usando que q es la razón constante de calentamiento, al separar

$$-\frac{dn}{n^2} = \frac{s'}{q} e^{-\frac{E}{k_B T}} dT$$

integrando ambos lados

$$\int_{n_0}^n -\frac{dn}{n^2} = \frac{s'}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'$$

luego

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{s'}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT'$$

con lo que

$$n = n_0 \left(1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT' \right)^{-1}$$

finalmente

$$I = -c \frac{dn}{dt} = cs' e^{-\frac{E}{k_B T}} n_0^2 \left(1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{k_B T'}} dT' \right)^{-2}$$

Chen utilizó un factor geométrico μ_g , definido por Halperin y Braner^[34] en 1960. Dicho criterio está basado en las bandas de TL, por lo que es importante obtener la curva de brillo y de allí proceder para calcular el factor geométrico de interés. El factor geométrico se define como:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$$

donde:

$$\delta = T_2 - T_m$$

y además, ω se define como:

$$\omega = T_2 - T_1$$

gráficamente podemos verlo en la figura 8.

Los cálculos geométricos nos definen lo siguiente:

Si $\mu_g \approx 0.42$ la cinética es de primer orden.

Si $\mu_g \approx 0.52$ la cinética es de segundo orden.

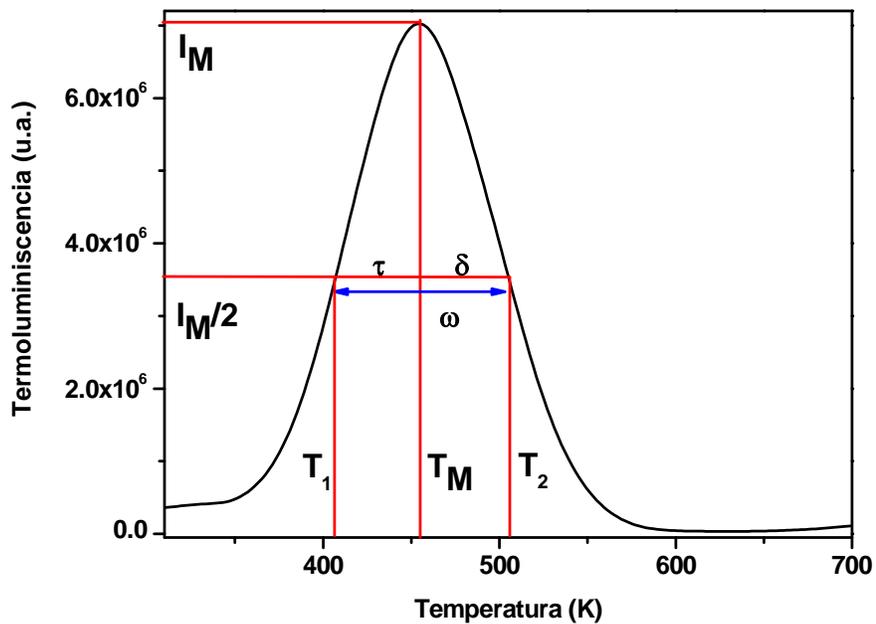


Figura c.1.- Forma de determinar el factor geométrico gráficamente. Curva de brillo experimental del fósforo SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, al ser expuesta a una longitud de onda de 400 nm.

Interpretación física de la cinética de TL en la cinética de primer orden

Una interpretación física satisfactoria de la cinética de primer orden es posible si asumimos que el sistema de centros luminiscentes en la banda prohibida (GAP) es conocido ya sea en términos de niveles de energía, tamaño de la población y probabilidades de transiciones. Para ello se considera la siguiente figura.

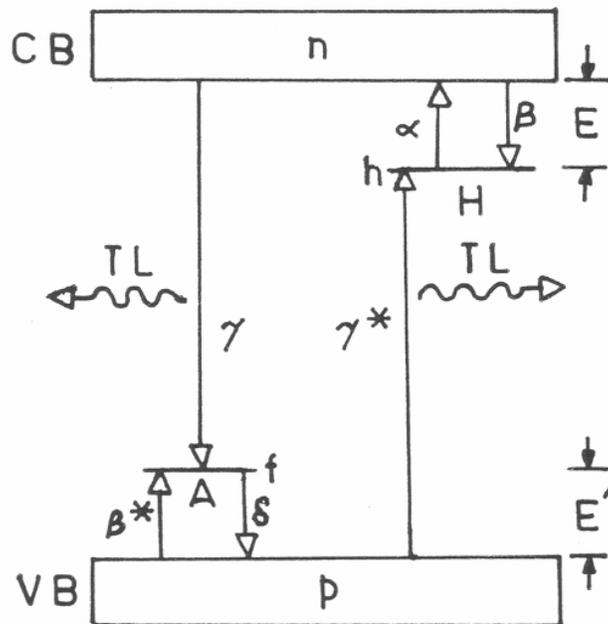


Figura c.2.- Modelo de bandas del proceso de Termoluminiscencia. [7]

en la cual, las literales representan:

α = probabilidad para la excitación térmica de electrones atrapados en la banda de conducción.

β = coeficiente de captura para los electrones en trampas.

β^* = coeficiente de captura para los huecos en niveles de activador.

γ = coeficiente de captura para los electrones de conducción en niveles de activador.

γ^* = coeficiente de captura para los huecos de la VB en trampas.

δ = probabilidad para la excitación térmica de huecos en la VB.

n = concentración de electrones de conducción en la CB.

p = concentración de huecos en la VB.

h = concentración de electrones atrapados.

f = concentración de huecos atrapados.

H = concentración de trampas.

A = concentración de centros de recombinación (activadores).

$q = dT/dt$ (razón de calentamiento).

La población de tanto de electrones como huecos libres y atrapados puede ser descrita por cuatro ecuaciones diferenciales. Y al asumir que existe simetría entre la acción de activadores y huecos en la banda de valencia, así como entre la acción de electrones y trampas en la banda de conducción ^[6]. Las ecuaciones quedan:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= \alpha h - \beta n(H - h) - \gamma f \\ \frac{dn}{dt} &= -\alpha h + \beta n(H - h) - \gamma^* p h \\ \frac{dn}{dt} &= \delta f - \beta^* p(A - f) - \gamma^* p h \\ \frac{dn}{dt} &= -\delta f + \beta^* p(A - f) - \gamma f\end{aligned}$$

Luego, al hacer uso de las siguientes consideraciones:

- Debido a la naturaleza del cristal se requiere neutralidad eléctrica, $p+f=n+h$.
- Para cinética de primer orden el reatrapamiento es despreciable, es decir que se desprecian los términos con β y β^* .
- Puede asumirse realmente que $dn/dt=0$ dado que no hay incremento en la concentración de electrones en la banda de valencia.
- La mayoría de los huecos y electrones son atrapados, $n \ll h$ y $p \ll f$.

Llegamos a

$$\frac{dh}{h} = -\frac{(\alpha + \delta)}{q} dT$$

Que al aplicar la estadística de Boltzmann a α y δ , se obtiene

$$h(T) = h(T_i) e^{-\frac{1}{q} \int_{T_i}^T \left(\alpha_0 e^{-\frac{E}{k_B T'}} + \delta_0 e^{-\frac{E'}{k_B T'}} \right) dT'}$$

Y con consideraciones similares a las anteriores

$$I(T) \approx h(T_i) \alpha_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\frac{1}{q} \int_{T_i}^T \left(\alpha_0 e^{-\frac{E}{k_B T'}} + \delta_0 e^{-\frac{E'}{k_B T'}} \right) dT'}$$

APÉNDICE E

MODELOS DE LOE

Modelo simple

Uno de los modelos más simples para la LOE consiste en asumir el comportamiento en base a la existencia de una trampa y un centro. Varios modelos para LOE asumen transporte de carga ópticamente excitada a través de bandas deslocalizadas para alcanzar el sitio de la recombinación.

La luz estimula la trampa de electrones (de concentración n), de forma que dichos electrones se dirigen hacia la banda de conducción a una razón f , seguido por la recombinación con huecos atrapados (de concentración m), para producir LOE de intensidad I_{LOE} . Con las definiciones usuales, la ecuación que describe el flujo de carga es:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt}$$

La cual puede ser derivada de la condición de neutralidad de carga

$$n_c + n = m$$

Con la suposición de cuasi-equilibrio

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right|$$

Donde n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción, n es la concentración de electrones atrapados y m es la concentración de huecos en los centros de recombinación.

La suposición significa que el número de electrones libres en la banda de conducción es cuasi estacionaria. Es más, si la concentración inicial de los electrones libres se supone muy

pequeño, significa que las cargas libres no se acumulan en la banda de conducción. Tomando en cuenta lo anterior y un reatrapamiento insignificante tenemos:

$$I_{LOE} = -\frac{dn}{dt} = n f$$

reacomodando términos tenemos:

$$\frac{dn}{n} = -f dt$$

integrando a ambos lados de la ecuación

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -f \int_0^t dt$$

resolviendo la integral de la ecuación

$$\ln n \Big|_{n_0}^n = -ft$$

evaluando obtenemos

$$\ln n - \ln n_0 = -ft$$

o lo que es lo mismo

$$\ln \frac{n}{n_0} = -ft$$

aplicando el logaritmo neperiano a ambos lados de la ecuación para despejar n, tenemos:

$$e^{\ln \frac{n}{n_0}} = e^{-ft}$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-ft}$$

$$n = n_0 e^{-ft}$$

y sabemos que:

$$I_{LOE} = n f = n_0 f e^{-ft}$$

por lo tanto

$$I_{LOE} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf$$

la solución es:

$$I_{LOE} = n_o f e^{-ft}$$

o bien

$$I_{LOE} = I_o e^{-ft} = e^{-t/\tau}$$

Donde n_o es la concentración inicial de electrones atrapados en un tiempo $t = 0$, I_o es la intensidad de la luminiscencia inicial en $t = 0$, y $\tau = 1/f$ es la constante de decaimiento.

Se puede observar una relación sencilla en la cual la intensidad inicial es directamente a la razón de excitación y el decaimiento de la LOE con el tiempo es una simple exponencial.

Modelo con reatrapamiento

Modelo también entendido como de competencia y profundidad de trampa, se describe para dos trampas ópticamente activas (concentraciones n_1 y n_2 y razones de excitación f_1 y f_2) se hace la misma suposición que para el modelo anterior:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt}$$

Con la condición de neutralidad de carga de $n_1 + n_2 = m$ tenemos:

$$n_1 = n_{1o} e^{-f_1 t}$$

$$n_2 = n_{2o} e^{-f_2 t}$$

así que

$$I_{OSL} = \frac{dm}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = -\frac{d}{dt} [n_{1o} e^{-f_1 t}] - \frac{d}{dt} [n_{2o} e^{-f_2 t}]$$

entonces

$$I_{LOE} = f_1 n_{1o} e^{-f_1 t} + f_2 n_{2o} e^{-f_2 t}$$

El decaimiento de la curva de LOE es la suma de dos exponenciales.

Alternativamente, si la trampa adicional es óptica y térmicamente inactiva, esto es, que actúa como una trampa profunda, compitiendo está solamente, la intensidad de la LOE puede ser escrita como:

$$I_{LOE} = n_{1o} f_1 e^{-f_1 t} - \frac{dn_2}{dt}$$

de donde

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2) A_2$$

Donde n_2 es la concentración de electrones atrapados, N_2 es la densidad total de trampas de electrones, A_2 es el factor de probabilidad para el atrapamiento de electrones.

Si $N_2 \gg n_2$, es decir, cuando la densidad total de trampas de electrones N_2 es mucho mayor que la concentración de electrones atrapados, entonces $n_c N_2 A_2 \approx$ constante, C .

Entonces

$$I_{LOE} = n_{1o} f_1 e^{-f_1 t} - C$$

Y la LOE es reducida en intensidad por el reatrapamiento en trampas profundas.

Modelo con la participación de trampas poco profundas

Si la participación de trampas poco profundas, son térmicamente metaestables a la temperatura de de la medición de la LOE, entonces;

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2) A_2 - n_2 P$$

Donde P es la razón térmica de excitación fuera de la trampa.

Sabemos que:

$$I_{LOE} = n_{1o} f_1 e^{-f_1 t} - \frac{dn_2}{dt}$$

entonces

$$I_{LOE} = n_{1o} f_1 e^{-f_1 t} - [n_c (N_2 - n_2) A_2 - n_2 P]$$

resolviendo algebraicamente tenemos:

$$I_{LOE} = n_{1o} f_1 e^{-f_1 t} - n_c (N_2 - n_2) A_2 + n_2 P$$

Los últimos dos términos se combinan para producir una larga vida, la cola dependiente de la temperatura decae en la LOE. La forma de esta componente será un incremento inicial, seguido por una disminución a tiempos largos.

Modelo con la participación de centros de recombinación

Para el caso de dos centros de recombinación, uno en el cual m_1 es radiativo y otro m_2 el cual no es radiativo, tenemos $n = m_1 + m_2$ y $n = n_0 e^{-ft}$, así que:

$$I_{LOE} = n_0 f e^{-ft} - \frac{dm_2}{dt}$$

Como en el caso de trampas profundas, la intensidad de LOE disminuye por la existencia de un camino no radiativo, desde:

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 A m_1$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 A m_2$$

Resolviendo la ecuación la primera de las anteriores tenemos:

$$\frac{dm_1}{m_1} = -n_c A m_1 dt$$

Integrando a ambos lados de la ecuación, obtenemos:

$$\int_{m_{1o}}^{m_1} \frac{dm_1}{m_1} = - \int_0^t n_c A m_1 dt$$

$$\ln m_1 \Big|_{m_{1o}}^{m_1} = n_c A m_1 t$$

Evaluando la integral tenemos:

$$\ln m_1 - \ln m_{1o} = -n_c A m_1 t$$

Aplicando álgebra

$$\ln \frac{m_1}{m_{1o}} = -n_c A m_1 t$$

Aplicando el logaritmo neperiano a ambos lados, tenemos:

$$e^{\ln \frac{m_1}{m_{1o}}} = e^{-n_c A m_1 t}$$

Despejando m_1 obtenemos:

$$m_1 = m_{1o} e^{-n_c A m_1 t}$$

Si realizamos el mismo procedimiento que utilizamos para m_1 pero ahora

con $\frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 A m_2$, obtenemos el siguiente resultado:

$$m_2 = m_{2o} e^{-n_c A m_2 t}$$

Así que, tenemos:

$$m_1 = m_{1o} e^{-n_c A m_1 t}$$

$$m_2 = m_{2o} e^{-n_c A m_2 t}$$

Tomando en cuenta la condición de cuasi equilibrio $\frac{dn_c}{dt} = 0$ de lo cual tenemos que:

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{m_{1o} e^{-n_c A m_1 t}}{m_{2o} e^{-n_c A m_2 t}} \approx \frac{m_{1o}}{m_{2o}} e^{-n_c A m_1 t} e^{n_c A m_2 t} \approx \frac{m_{1o}}{m_{2o}} e^{-n_c A m_1 t + n_c A m_2 t} \approx \frac{m_{1o}}{m_{2o}} e^{-n_c t (A m_1 - A m_2)}$$

Se puede observar que la razón m_1/m_2 es una función dependiente del tiempo. Si $A m_1 = A m_2$, entonces, m_1/m_2 es una constante, K . En estos casos la neutralidad de carga (condición) es escrita como: $m_1 + m_2 = n$

Como $\frac{m_1}{m_2} = k$, despejamos m_2 y tenemos $m_2 = \frac{m_1}{k}$, sustituyendo en la ecuación $m_1 + m_2 = n$:

$$m_1 + \frac{m_1}{k} = n$$

Factorizando m_1

$$m_1 \left(1 + \frac{1}{k} \right) = n$$

Despejando m_1

$$m_1 = \frac{n}{\left(1 + \frac{1}{k} \right)}$$

Haciendo $K=1+\frac{1}{k}$, entonces $m_1=\frac{n}{K}$, así que:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{1}{K} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{K} nf = -\frac{nf}{K}$$

Entonces, la intensidad de LOE queda:

$$I_{LOE} = -\frac{nf}{K} = -\frac{f}{K} n_0 e^{-ft} = I_0' e^{-\frac{t}{f}}$$

El decaimiento de la curva de LOE puede ser exponencial en el caso de dos tipos de centros de recombinación, pero solamente si la recombinación de la sección transversal (muestra) es la misma.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arellano-Tánori, O., Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Chernov, V., Yen, W. M., Barboza-Flores, M. Persistent Luminescence Dosimetric Properties of UV-Irradiated SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor. *Journal of Luminescence* (2008). 173-184, 128.
- [2] Botter-Jensen, Lars (2000), *Development of Optically Stimulated Luminescence Techniques Using Natural Minerals and Ceramics, and Their Application to Retrospective Dosimetry*, (1^a ed.) Copenhagen: Riso National Laboratory.
- [3] McKeever, S.W.S.(1985), *Thermoluminescence of Solids*, (1a ed.) Great Britain: Cambridge University Press.
- [4] Furetta, C., Weng, P. S. (1998), *Operational Thermoluminescence Dosimetry*, (1a ed.) Singapore: World Scientific.
- [5] Chen, R., McKeever, S.W.S.(1997), *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, (1a ed.) Singapore: World Scientific.
- [6] Mahesh, K., Weng, P. S., Furetta, C. (1989), *Thermoluminescence in Solids and its Applications*, (1a ed.) England: Headley Brothers Ltd.
- [7] Xu C N, Watanabe T, Akiyama M and Zheng X G 1999 *Appl. Phys. Lett.* 74 2414
- [8] Wang Shao-Min, HU Lai-Gui, ZHUO Jun, ZENG Yue-Wu *Chin.Phys.Lett.* Vol. 22, No. 10 (2005) 2523
- [9] Xibin Yu, Chunlei Zhou, Xianghong He, Zifei Peng, Shi-Ping Yang. *Material letters* 58 (2004) 1087-1091
- [10] Tianyou Peng, Huanping Yang, Xuli Pu, Bin Hua, Zucheng Jiang, Chunhua Yan. *Material letters* 58 (2004) 352-356
- [11] Kowatari M, Koyama D, Satoh Y, Linuma K and Uchida S 2000 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 480 431
- [12] Nakazawa E and Mochida T 1997 *J. Lumin* 72-74 236

- [13] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N and Murayama Y 1996 J. Electrochem. Soc. 43 2670
- [14] Zuoling Fu, Shihong Zhou and Siyuan Zhang J. Phys. Chem. B 2005, 109, 14396-14400
- [15] Dorenbos, P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds. Journal of Electrochemical Society, (2005). 152, H107-H110.
- [16] Dorenbos, P. Mechanism of Persistent Luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . Physica Status Solidi B-Basic Research, (2005), 242, R7-R9.
- [17] Randall, J.T. y Wilkins, M.H.F. (1945a). Proc. Roy. Soc. Lond., 184, 366
- [18] Randall, J.T. y Wilkins, M.H.F. (1945b). Proc. Roy. Soc. Lond., 184, 390
- [19] Garlick, G.F.J y Gibson, A.F. (1948). Proc. Phys. Soc., 60, 574
- [20] Tesis Doctoral: Caracterización de materiales dosimétricos basados en fósforo de halogenuros alcalinos y películas de diamante sintetizadas por el método de vapor químico / Martín Rafael Pedroza Montero.- Hermosillo, Sonora : Editorial Universidad de Sonora. División de ingeniería. Departamento de Investigación en polímeros y materiales, 2005
- [21] Johnson, R.P. (1939). J. Opt. Soc. Am., 29, 387.
- [22] Williams, F.E. (1949). J. Opt. Soc. Am., 39, 648.
- [23] R. Meléndrez, O. Arellano-Tánori, M. Pedroza-Montero, W.M. Yen, 1 and M. Barboza-Flores Temperature dependence of persistent luminescence in β -irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor. J. Lumin. 128 (2008) 173-174, doi: 10.1016/j.jlumin.2007.07.006.
- [24] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics; John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [25] Brown Frederick C.. Física de los sólidos : cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones; Reverté, 1970.
- [26] G. P. Zhigal'skii, Brian K. Jones, Raymond Bonnett. The Physical Properties of Thin Metal Films; Taylor & Francis, 2003. ISBN 0415283906
- [27] Nishi, Robert (EDT) Doering, Yoshio Nishi. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology; Marcel Dekker, 2000. ISBN 0824787838
- [28] Defecto Puntual, <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/cuantica/defecto/Defectos.htm>
- [29] Askland, Donald R., Ciencia e Ingeniería de los Materiales; Internacional Thomson, 1989.

[30] Defectos puntuales

<http://www.ehu.es/zorrilla/juanma/T11Defectos.pdf#search=%22centros%20de%20color%20y%20defectos%22>

[31] Ohtaa, Masatoshi and Takamib, Michiko, (2004) J. Electrochem. Soc. 151 (3) G171-G174

[32] Takasaki H, Tanabe S and Hanada T (1996) J. Ceram. Soc. Jpn. 104, 322.

[33] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K, Komuro S and Morikawa T (1997) J. Electrochem. Soc. 144 L246-5

[34] HALPERIN, A., Braner, A. A., Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves, Physical Review (1960), 117, 408-415.

[35] Tesis de Maestría: Caracterización termoluminiscente de películas de diamante crecidas por el método de DVQ irradiadas con luz UV / Sandra Luz Gastélum Acuña.-- Hermosillo, Sonora : Editorial Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física, 2002

[36] Masatoshi Ohtaa and Michiko Takamib, (2004) J. Electrochem. Soc. 151 (3) G171-G174.

[37] Chernov V., Piters, Meléndrez R., T.M., Yen W.M., Cruz-Zaragoza E., Barboza-Flores M. Photoluminescence, afterglow and thermoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} irradiated with blue and UV light. Radiat. Meas. 42 (2007) 668-671, doi: 10.1016/j.radmeas.2007.01.064

[38] Zhao C., Chen D., Yuan Y., You M. Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties. Materials Science and Engineering B 133 (2006) 200-294, doi: 10.1016/mseb.2006.06.042.