



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

*Propiedades Luminiscentes y Caracterización del Pirofosfato de Estroncio  
( $Sr_2P_2O_7$ ) impurificado con Tierras Raras*

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Mayté Saraí Valverde Labastida

ASESOR: Dr. Jesús Román López  
Cátedra CONACYT, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

CDMX, Diciembre 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**

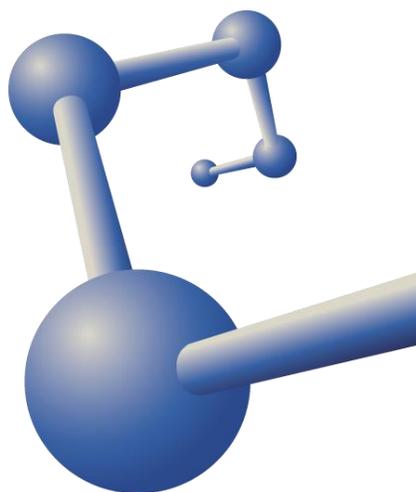


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



---

Este trabajo se desarrolló en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Jesús Román López.

Durante este trabajo se recibió el apoyo de la beca de maestría 604225 otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

---

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Dra. Alicia Negrón Mendoza	ICN, UNAM
<b>Vocal</b>	Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua	ICN, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué	FQ, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Jesus Israel Guzmán Castañeda	IPN, ESIQIE
<b>Secretario</b>	Dr. Manuel García Hipólito	IIM, UNAM

Asesor

---

Dr. Jesús Román López

Sustentante

---

Q. Mayté Saraí Valverde Labastida

*A la memoria de los mexicanos que murieron durante los sismos del 7  
y 19 de septiembre de 2017...*

*Al pueblo de Xochimilco, tan cruelmente azotado durante 2017 por  
inundaciones y el sismo del 19 de septiembre:*

***“En esta tierra siempre floreceremos”***



Los resultados de esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

M. S. Valverde-Labastida, J. Roman-Lopez, M. García-Hipólito and L. Perez-Cruz. **“Luminescent Properties of Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Doped With Eu”**. XXVI International Materials Research Congress 2017. Agosto 20-15, 2017. Cancún, Quintana Roo. México.

I.B. Lozano Rojas, M. Valverde Labastida, J. Roman- Lopez, M. Garcia Hipolito, G. Alarcon Flores, Y.A. Bautista Lozano. **“Thermo- and Photoluminescence Properties of Doped Ce, Tb Strontium Pyrophosphate”**. X International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Septiembre 25-29, 2017. Ciudad Juárez, Chihuahua. México.

M. Valverde-Labastida, J. Roman-Lopez, M. García Hipolito. **“Propiedades luminiscentes de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: TR y su aplicación en dosimetría de radiación ionizante”**. Jornada de la Investigación e Innovación 2017. Facultad de Química, UNAM. Marzo 16, 2018. CDMX.

J. Roman-Lopez, M. Valverde, M. García-Hipólito, I.B. Lozano, J.A.I. Diaz-Góngora. **“The effect of the reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in thermoluminescence emissions of Eu<sup>3+</sup> doped strontium pyrophosphate exposed to <sup>90</sup>Sr beta particles”**. XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Septiembre 24-28, 2018. Playa del Carmen, Quintana Roo. México.

I.B. Lozano., J. Roman-Lopez, M. Valverde, M. García-Hipólito, J.A.I. Diaz-Góngora. **“Photo-, radio- and thermoluminescence emissions of Tm<sup>3+</sup> doped strontium pyrophosphate”** XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Septiembre 24-28, 2018. Playa del Carmen, Quintana Roo. México.

M. Valverde, J. Roman-Lopez, I. B. Lozano, M. García-Hipólito, J. I. Guzman Castañeda, J. A. I. Díaz-Góngora. **“ $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:RE}^{3+}$  phosphor as a thermoluminescent dosimeter**. International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD) 2018. Septiembre 24-28, 2018, Oaxaca, Oaxaca. México.

M. Valverde, J. Roman-Lopez, I. B. Lozano, M. García-Hipólito, J. I. Guzman Castañeda, J. A. I. Díaz-Góngora. **“Optically Stimulated Luminescence (OSL) study in  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ”**. International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD) 2018. Septiembre 24-28, 2018, Oaxaca, Oaxaca. México.

Se publicó el Artículo

J. Roman-Lopez, M. Valverde, M. García-Hipolito, I. B. Lozano, and J.A.I Diaz Góngora (2018). **Photoluminescence, thermo- and optically stimulated luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  synthesized by the solvent evaporation method**. *Journal of Alloys and Compounds*. 756(126-133)  
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.314>

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi alma mater: la Universidad Nacional Autónoma de México. A mis segundos hogares: Facultad de Química e Instituto de Ciencias Nucleares.

Al CONACYT por la beca 604225 otorgada para la obtención del grado y por su apoyo a través del proyecto 253777.

Al Dr. Jesús Román López, por ser mi tutor. Por su apoyo, guía y paciencia... Agradezco la confianza que me otorgó para la realización del proyecto.

Al Dr. Manuel García Hipólito por su ayuda durante la síntesis y caracterización de los compuestos, así como por sus valiosos comentarios acerca del trabajo realizado.

A la Dra. Ivonne Berenice Lozano y Dr. José Díaz Góngora, por toda la ayuda proporcionada a través del proyecto SIP-IPN-20181800.

A la M. en C. Lituania Perez Cruz, por su apoyo para la obtención de los difractogramas de los compuestos y por las facilidades otorgadas.

Al Dr. Jesús Israel Guzman Castañeda por su ayuda en los estudios de microscopia electrónica.

A los que usaron mis materiales durante las pruebas de dosimetría personal: Dr. Jesús Román López, M. en C. Benjamín Leal Acevedo, Físico Francisco García y Técnico Francisco Isidoro Pacheco.

## DEDICATORIAS

A **Enrique Valverde y Cristina Labastida, mis padres**. Aquí va una tesis para el librero de papá... Gracias por el apoyo y cariño. Ojalá sientan que todo el sacrificio ha valido la pena, prometo que he intentado dar lo mejor de mí, los amo.

A mis hermanos **Quetita** (†) y **Quique**, por el simple hecho de existir.

Al **Dr. Jesús Román López**, por el ejemplo de dedicación y amor a la ciencia. No tengo palabras que puedan hacer justicia para mostrarle mi admiración, cariño y respeto...

Al **M. en C. Benjamín Leal Acevedo**... Por las pláticas, apoyo y la amistad: por el espejo al futuro, las reflexiones del pasado, las trovas y palabras compartidas... Por estar ahí cuando todo se derrumbó. Sigamos haciendo ciencia, como debe de ser. Te quiero.

A mi tutora, colega y amiga la **M. en I. Silvia Reyes Salinas**, quien me ha formó para ser profesora de metrología. Le agradezco las mil pláticas y consejos, por todo su cariño y comprensión. Profesora, si está leyendo esto quiero que sepa que la he llegado a querer y admirar como a una segunda madre, tiene mi amor y gratitud eternos...

A los **Drs. Edgar Borja Arco y Filiberto Rivera Torre**, profesores de Metrología y a la **QFB Gloria García Ramírez**, profesora de Analítica Experimental: por permitirme desarrollarme en el ámbito de la docencia y por su apoyo incondicional durante estos años que he trabajado como profesora en la H.H. Facultad de Química.

A mi querido colega y amigo, **M. en C. Daniel Sifuentes Vázquez**, por la confianza para el binomio en nombre de la Química Analítica Experimental (y por echar el chisme).

A los Panchos del irradiador: **Físico Francisco García y Técnico Francisco Isidoro Pacheco**, valoro todos sus consejos y palabras. Espero un día tener un poquito de la sabiduría que ustedes tienen, todas sus palabras las llevo guardadas en el corazón.

A mis amiguitas del ICN durante estos años de servicio social, licenciatura y maestría: **Reyna Salazar y Liz Valle**, ojalá este sea el comienzo de toda una vida de amistad.

A mi amiga **Paola Alanis**, por todas las veces que echamos el chal y bebimos café. Gracias por todas las veces que me escuchaste y estuviste ahí para darme una palabra de aliento o consolar mi llanto, por quedarte ahí y nunca juzgarme... ¡Repámpanos! Algo bueno debí hacer para que la vida me permitiera conocer una persona tan bella como tú.

A mi amigo **Arturo Verdejo**, por los consejos, confianza, chelas y el chavorruqueo. Aún recuerdo ese primer día que me hablaste en organometálica y de ahí “*pa’l real*”.

A **Rox A. Chacón** por comenzar el camino de la química conmigo y por seguir aquí, cuando sea grande quiero ser como tú.

A **Jessi Arzate**, la vida nos unió de una forma curiosa (*you know what I’m saying!*) Eres una gran maestra y por supuesto una excelente amiga, te quiero con todo mi viejo y amargado corazón.

I sincerely want to say thanks to my dear **teacher Juan Manuel Vazquez**. I’ve been learning a lot from you. Other teachers and you opened me the English language doors... Now, I feel having more skills to do a PhD! I’ll never have enough words to show you my admiration. You’re the best English teacher that I’ve never met! You have the passion for teaching, for that, I would like to dedicate you this thesis (and because you’re a chemist, too) ...

A la profesora **Nivia Cabrera Soto**, por abrirme el camino del conocimiento y darme las herramientas para lograr mis sueños.

A **Jorge Declé**, porque me recordaste cómo sonreír bonito y por ser mi compa de nuclear.

A **Iván Torres**, por los rituales del tupper y los sacrificios a Tláloc. Mi estimado, fue un honor ver la nueva caída de Tenochtitlan con usted. Te quiero harto, que la vida nos siga uniendo para compartir bicicletas.

## **ÍNDICE TEMÁTICO**

	<b>Página</b>
Resumen.....	xix
Abstract .....	xx
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....	1
1.1. Justificación del trabajo realizado.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo general .....	2
1.2.2. Objetivos particulares .....	2
1.3. Hipótesis.....	3
1.4. Trabajos previos sobre el Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	3
1.4.1 Estudios previos del Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en el campo de la luminiscencia .....	5
1.4.2 Estudios previos del Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en el campo de la dosimetría de radiaciones ....	6
1.5 Importancia del trabajo realizado.....	7
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Sólidos inorgánicos.....	9
2.1.1 Defectos en sólidos inorgánicos.....	12
2.1.1.1 Formación de defectos. Factores termodinámicos .....	12
2.1.1.2 Defectos extrínsecos e intrínsecos.....	13
2.1.1.3 Defectos inducidos por radiación ionizante .....	15
2.2 Luminiscencia .....	18
2.2.1 Centros luminiscentes .....	20
2.2.2 Lantánidos como centros luminiscentes.....	21
2.2.3 Química del bloque f: Lantánidos.....	22
2.3 Clasificación de la luminiscencia .....	23
2.3.1 Fotoluminiscencia.....	23
2.3.2 Radioluminiscencia.....	24
2.3.3 Cátodoluminiscencia.....	24
2.3.4 Termoluminiscencia.....	26
2.3.5 Luminiscencia ópticamente estimulada.....	30
2.4 ¿Cómo ocurren la TL y la OSL?.....	32
2.5 Dosimetría de radiaciones.....	33
2.6 Síntesis de materiales luminiscentes .....	33
2.7 Caracterización de materiales .....	34
2.7.1 Difracción de Rayos X.....	35
2.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	36
2.7.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva y Mapeo Elemental.....	37
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Síntesis de compuestos de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> (TR=Eu, Ce, Tb y Tm) por el método de evaporación del disolvente .....	39
3.2 Caracterización morfológica, química y estructural.....	40
3.3 Análisis luminiscente.....	41
3.3.1 Fotoluminiscencia.....	41
3.3.2 Radioluminiscencia.....	41
3.3.3 Cátodoluminiscencia.....	43
3.3.4 Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.....	43
3.3.5 Irradiación de las muestras de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> con partícula beta .....	47
3.4 Estudio de las propiedades dosimétricas del material .....	48
3.4.1 Dosis-respuesta .....	48
3.4.2 Repetibilidad.....	48

3.4.3	Pre calentamiento térmico.....	48
3.4.4	Decaimiento de la señal TL y OSL (Fading).....	48
3.5	Dosimetría personal.....	49
3.5.1	Sinterizado de pastillas de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ ( $\text{TR}^{3+}=\text{Ce}$ , Tb y Tm).....	49
3.5.2	Dosimetría.....	50
CAPÍTULO 4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	52
4.1	Caracterización morfológica y estructural.....	52
4.1.1	Difracción de rayos X.....	52
4.1.2	Microscopia electrónica de barrido.....	55
4.1.2.1	Análisis elemental por EDS.....	57
4.1.2.2	Mapeo elemental.....	60
4.2	Análisis luminiscente.....	60
4.2.1	Fotoluminiscencia.....	61
4.2.2	Radioluminiscencia.....	63
4.2.3	Cátodoluminiscencia.....	71
4.2.4	Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.....	74
4.3	Estudio de las propiedades dosimétricas del $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ .....	79
4.3.1	Dosis respuesta.....	79
4.3.2	Repetibilidad.....	82
4.3.3	Pre calentamiento térmico y cálculo de los parámetros cinéticos de la curva TL.....	87
4.3.4	Desvanecimiento de la señal (Fading).....	93
4.4	Dosimetría personal.....	98
CAPÍTULO 5.	CONCLUSIONES.....	108
REFERENCIAS.....		110
Anexos.....		115
A.1.	Operaciones de simetría en el grupo especial Pnma.....	115
A.2.	Notación de Kröger-Vink.....	116
A.3.	Evidencias de la trazabilidad.....	117
A.4.	Difracción rayos X.....	118
A.5.	Materiales de referencia para el análisis por EDS.....	119
A.6.	Diagrama de transiciones entre los niveles energéticos de las impurezas.....	120
A.7.	Curvas de brillo del blanqueamiento térmico de los materiales.....	121
A.8.	Parámetros cinéticos [E (eV) y s (s-1)] de las curvas TL de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ (1% mol) estimados con el método de <i>initial-rise</i> .....	122
A.9.	Diseño del dosímetro TLD Panasonic UD802AT.....	124
A.10.	Cálculo del número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) del $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .....	125
A.11.	Costos por de producción de 1 g de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ (1.0 % mol).....	126
A.12.	Artículo publicado.....	127
A.13.	Trabajos presentados en congresos.....	135

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1</b> Estructura cristalina del $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en barras y esferas (a), y visto con poliedros (b). .....	4
<b>Figura 1.2</b> Estructura de Lewis simplificada del $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ (a) y acercamiento a un ion $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ de la figura con poliedros de la red cristalina (b). .....	4
<b>Figura 2.1</b> Paralelepípedo para describir una celda cristalina (a) y tipos de celdas cristalinas (b). .....	10
<b>Figura 2.2</b> Redes de Bravais de sólidos cristalinos. ....	10
<b>Figura 2.3</b> Proyección del grupo $P_{nma}$ sobre el eje c. Las líneas continuas representan los planos de reflexión (espejos) y las líneas punteadas los planos de deslizamiento, los óvalos muestran los centros de rotación $C_2$ . Los círculos en rojo representan los estroncios de los pirofosfatos en la celda unitaria. ....	11
<b>Figura 2.4</b> Variación de la entalpía y entropía de un sólido cristalino con el incremento de defectos, se indica la energía libre de Gibbs mínima (a). Variación de las variables termodinámicas en función de la temperatura, las líneas punteadas corresponden a S y G a bajas temperaturas, se señala el mínimo de la energía libre de Gibbs y su desplazamiento hacia concentraciones mayores defectos a medida que se incrementa la temperatura (b). Adaptado de Shriver, et. al., 1998. ....	13
<b>Figura 2.5</b> Esquema de una red cristalina para ejemplificar los defectos Schottky (a) y Frenkel (b), en este caso se indica con una flecha la posición intersticial a la cual se desplazó el átomo. Se usa la notación de Kröger-Vink para expresar los defectos (Véase anexo A.2). ....	14
<b>Figura 2.6</b> Defectos extrínsecos en una red cristalina. En rojo se indica la formación de un dipolo. ....	15
<b>Figura 2.7</b> Grafico de los efectos que puede produce la radiación electromagnética en la materia dependiendo del $Z_{\text{eff}}$ del absorbedor y de la energía de la radiación (a) y esquematización de los efectos fotoeléctrico, Compton y la producción de pares (b). ....	16
<b>Figura 2.8</b> Diagrama de defectos electrónicos formados posterior a la irradiación de un sólido cristalino. ....	17
<b>Figura 2.9</b> Luminiscencia en el compuesto $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ visto bajo luz UV de 256 nm. Se observa la fluorescencia del material. ....	18
<b>Figura 2.10</b> Diagrama de Jablonski, muestra la diferencia entre fluorescencia (paso entre estados singulete-singulete (S)) y fosforescencia (paso de entre estados de singulete-triplete (T)-singulete). ....	19
<b>Figura 2.11</b> Emisión luminiscente de un centro activador (a) y emisión luminiscente utilizando un sensibilizador (b), el diagrama contempla que el centro luminiscente es un ion lantánido $\text{Ln}^{3+}$ . En este esquema CIS significa cruzamiento intersistema y TE transferencia de energía. ....	20
<b>Figura 2.12</b> Proceso de recombinación del par electrón-hueco en un fósforo bajo la excitación de un haz electrónico para explicar la cátodoluminiscencia. ....	25
<b>Figura 2.13</b> Diagramas en función del tiempo de (a) la disminución en la concentración de electrones, (b) la intensidad TL y (c) aumento lineal de la temperatura con una rapidez de calentamiento $\beta$ ( $^\circ\text{C}/\text{s}$ ) de la muestra (Adaptado de McKeever, 1983). ....	28
<b>Figura 2.14</b> Diagrama de bandas para explicar los fenómenos de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada. ....	32
<b>Figura 2.15</b> Difracción de rayos X producida por un cristal. ....	36
<b>Figura 2.16</b> Diagrama que muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido. ....	37
<b>Figura 3.1</b> Imágenes del proceso de síntesis. (1) Agua desionizada, (2) Reactivos disueltos, (3) Evaporación del disolvente, (4) y (5) Polvos, (6) Mufla. ....	40
<b>Figura 3.2</b> Cinta de carbono con polvos de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ para su posterior análisis mediante microscopia electrónica de barrido. ....	41

<b>Figura 3.3</b> Pastilla de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ utilizadas en el estudio de radioluminiscencia. ....	41
<b>Figura 3.4</b> Equipo RL con fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ blindada. (1) Equipo RL conectado a una computadora de escritorio, (2) Fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ blindada, (3) Entrada de muestras y (4) Pastilla para lectura RL. ....	42
<b>Figura 3.5</b> Colocación del aceite de silicona sobre discos de aluminio (a) y discos utilizados para las lecturas TL y OSL sin polvo adherido (1) y con polvo adherido (2) (b). ....	43
<b>Figura 3.6</b> Equipo Lexsyg Research utilizado para los análisis TL y CW-OSL. (1) Computadora, (2) Equipo Lexsyg Research, (3) Acercamiento al carrusel, (4) Equipo Lexsyg Research con puertas abiertas, (5) Tubo fotomultiplicador, (6) Filtros ópticos, (7) Fuentes de radiación, (8) Fuente de $^{90}\text{Sr}$ , (9) Brazo mecánico con muestra de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . ....	45
<b>Figura 3.7</b> Intervalos de detección de los filtros del equipo TL/OSL Lexsyg Research. ....	46
<b>Figura 3.8</b> Irradiador Studsvik de partículas beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . (1) Acercamiento al sitio donde se colocan las muestras. ....	47
<b>Figura 3.9</b> Prensa hidráulica (a), pastillas sin sinterizar (b) y colocadas en discos de aluminio para su sinterizado (c). ....	50
<b>Figura 3.10</b> Físico Francisco García antes de entrar a la cámara del Irradiador Semi-Industrial tipo Gamma Beam 651 PT ubicado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN. Con flechas verdes se señalan dos dosímetros de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ en (1). ....	51
<b>Figura 3.11</b> Pastillas colocadas al interior del soporte acrílico, en (1) se señala una de las pasillas de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (a), dosímetros armados antes de entregarse a los POEs y al auxiliar del ICN (b) y dosímetro de prueba colocado en la Unidad de Irradiación junto a los UD802AT usados oficialmente para estimar las dosis de exposición de los POEs, (2) Señala al dosímetro de prueba y (3) a los dosímetros oficiales (c). ....	51
<b>Figura 4.1</b> Difractogramas del $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ puro y con impurezas de $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Tm}^{3+}$ al 1.0 % mol. ....	53
<b>Figura 4.2</b> Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras impurificadas al 1.0 % mol de $\text{TR}^{3+}$ . Las flechas señalan la unión de algunas partículas debido a la temperatura de síntesis. Los óvalos señalan algunos aglomerados de los polvos con tamaños de (1) 28.5, (2) 14.0, (3) 1.7, (4) 31.6, (5) 26.0, (6) 14.8, (7) 25.0, (8) 32.5 y (9) 16.7 $\mu\text{m}$ . ....	56
<b>Figura 4.3</b> Análisis elemental por la emisión de rayos X de muestras impurificadas al 1.0 % mol de $\text{TR}^{3+}$ . ....	57
<b>Figura 4.4</b> Mapeo elemental de las muestras impurificadas al 1.0 % mol de $\text{TR}^{3+}$ . ....	60
<b>Figura 4.5</b> Espectros PL de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ en función de la concentración (izquierda) y respuesta PL integrada y normalizada (derecha). ....	62
<b>Figura 4.6</b> Espectros PLE de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ (Ce 0.5, Eu 5.0, Tb 5.0 y Tm 1.0 % mol). ....	63
<b>Figura 4.7</b> Comparación en la respuesta RL de los materiales en polvo y pastilla de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ impurificado con: 0.5 % mol Ce (1), 0.5 % mol Eu (2), 3.0 % mol Tb (3) y 1.0 % mol Tm (4). Los espectros mostrados corresponden a la concentración que emitió una mayor radioluminiscencia. ....	64
<b>Figura 4.8</b> Respuesta RL integrada de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en función de la concentración de la impureza. ....	65
<b>Figura 4.9</b> Señal normalizada de RL de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ . ....	66
<b>Figura 4.10</b> $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ visto bajo luz UV de 254 y 302 nm antes y después de la irradiación. Sin irradiar (a); irradiado con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (b), irradiado con radiación gamma de $^{137}\text{Cs}$ a 1 kGy (c), irradiado con radiación gamma de $^{60}\text{Co}$ a 5 kGy (d). ....	69
<b>Figura 4.11</b> Impurezas incorporadas en el $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ colocadas en una escala de potencial de reducción. ....	71
<b>Figura 4.12</b> Espectros de cátodoluminiscencia del compuesto $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 y 10.0 mol%) (a) y acercamiento a la zona de 600-780 nm de los espectros de cátodoluminiscencia (b). ....	72
<b>Figura 4.13</b> Cátodoluminiscencia en $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (3.0 % mol). ....	73

<b>Figura 4.14</b> Espectros de fotoluminiscencia obtenidos después de la cátodoluminiscencia.....	74
<b>Figura 4.15</b> Curva TL de brillo del Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> medida a una dosis de 15 Gy de partículas beta de <sup>90</sup> Sr (1), en (2) hay un acercamiento a la curva en la zona de 200-350 °C, donde puede observarse la formación de otros dos picos TL de muy baja intensidad a 227 y 286 °C. ....	75
<b>Figura 4.16</b> Curvas de brillo de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> con impureza al 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 % mol. Dosis de prueba: 5 Gy (Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> ) y 0.5 Gy (Tm <sup>3+</sup> ) de partículas beta de <sup>90</sup> Sr. ....	76
<b>Figura 4.17</b> Respuesta TL integrada de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> . ....	77
<b>Figura 4.18</b> Curvas de decaimiento CW-OSL de los compuestos de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> .....	79
<b>Figura 4.19</b> Dosis respuesta-TL de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> analizada a: 1-1000 mGy de partículas β de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (a) y 1-15 Gy de partículas β de <sup>90</sup> Sr (b). Los materiales impurificados con Ce <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> recibieron un precalentamiento a 130 °C previo a su lectura TL. ....	80
<b>Figura 4.20</b> Dosis respuesta CW-OSL de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> : 1-250 mGy (Ce <sup>3+</sup> ) y 1-1000 mGy (Tm <sup>3+</sup> ) partículas β de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y, razón de dosis 0.114 mGy/s (a) y 1-1000 mGy partículas β de <sup>90</sup> Sr, razón de dosis 0.11 Gy/s (b). Los materiales impurificados con Ce <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> recibieron un blanqueamiento térmico a 130 °C durante la lectura de su respuesta OSL. ....	82
<b>Figura 4.21</b> Respuesta TL integrada de los materiales de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> después de 10 ciclos de irradiación-lectura. Los materiales con Ce <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> recibieron un precalentamiento a 130 °C previo a la lectura TL.....	84
<b>Figura 4.22</b> Respuesta CW-OSL integrada de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> , los materiales con Ce <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> recibieron un precalentamiento a 130 °C para borrar el primer pico TL. ....	86
<b>Figura 4.23</b> Gráfico t <sub>max</sub> -t <sub>stop</sub> de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> . ....	88
<b>Figura 4.24</b> Curvas de brillo experimentales comparadas con la curva modelada a partir de otras curvas propuestas en la deconvolución. FOM: 0.49, 0.11 y 0.24, respectivamente. ....	91
<b>Figura 4.25</b> Mecanismo de TL y diagrama de bandas de energía para el Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> impurificado con Ce <sup>3+</sup> al 1.0% mol. ....	93
<b>Figura 4.26</b> Curvas TL del desvanecimiento de la señal en el material Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup> . Dosis: 8 Gy de partículas β de <sup>90</sup> Sr. ....	94
<b>Figura 4.27</b> Curvas de brillo TL del desvanecimiento de la señal en los materiales Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup> y Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup> . Dosis: 3 y 8 Gy de partículas β de <sup>90</sup> Sr.....	95
<b>Figura 4.28</b> Curvas de brillo TL del desvanecimiento de la señal de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tm <sup>3+</sup> . Dosis: 250 mGy de partículas β de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y.....	95
<b>Figura 4.29</b> Curvas de brillo TL de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> y Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup> a diferentes tiempos de decaimiento. Dosis: 250 mGy de partículas β de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	96
<b>Figura 4.30</b> Respuesta TL integrada para tiempos de decaimiento de 0, 0.5, 2 horas, 3, 40 y 80 días. Se indica el % de señal TL residual con respecto a la original. ....	97
<b>Figura 4.31</b> Curvas de decaimiento CW-OSL a diferentes tiempos (a) y respuesta CW-OSL integrada y porcentaje residual con respecto a la original (b) para tiempos de 0, 0.5, 2 horas, 1, 3, 10, 40 y 80 días. ....	98
<b>Figura 4.32</b> Dosímetro comercial UD802AT y pastillas de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> , donde TR <sup>3+</sup> puede ser Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> y Tm <sup>3+</sup> 1.0 % mol. ....	100
<b>Figura 4.33</b> Irradiador semi industrial GammaBeam 651 PT de alberca profunda utilizado para la irradiación de productos comerciales y de muestras para investigación. ....	101
<b>Figura 4.34</b> Curva de brillo TL obtenida para una pastilla de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup> asignada al POE3 en el mes de junio de 2018.....	103

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 2.1</b> Configuración electrónica, radio iónico y emisiones características de los iones Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup> , Tb <sup>3+</sup> y Tm <sup>3+</sup> .....	22
<b>Tabla 3.1</b> Condiciones de adquisición de los espectros RL.....	43
<b>Tabla 3.2</b> Condiciones experimentales de lectura TL de cada muestra*.....	46
<b>Tabla 3.3</b> Condiciones experimentales de lectura CW-OSL de cada muestra*.....	47
<b>Tabla 3.4</b> Experimentos de dosis respuesta, repetibilidad, precalentamiento y desvanecimiento de la respuesta TL y CW-OSL y condiciones experimentales utilizadas para cada material.....	49
<b>Tabla 3.5</b> Condiciones experimentales utilizadas en el sinterizado de las pastillas.....	50
<b>Tabla 4.1</b> Comparación entre las reflexiones de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> puro e impurificado.....	54
<b>Tabla 4.2</b> Energías (KeV) y asignación de algunos rayos X del análisis EDS.....	58
<b>Tabla 4.3</b> Comparación entre el % en peso y atómico experimental y teórico para cada elemento presente en el Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> al 1.0 % mol.....	59
<b>Tabla 4.4</b> Transiciones observadas en las impurezas durante la irradiación con partículas beta de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y de 5 mCi.....	67
<b>Tabla 4.5</b> Resultados de la regresión lineal de la respuesta TL en función de la dosis, y representa la intensidad TL y x la pendiente de la regresión.....	81
<b>Tabla 4.6</b> Resultados de la regresión lineal de la respuesta CW-OSL en función de la dosis, y representa la intensidad CW-OSL y x la pendiente de la regresión.....	82
<b>Tabla 4.7</b> Coeficiente de variación (CV) calculado después de 10 ciclos de re-irradiación y lectura TL de los materiales.....	83
<b>Tabla 4.8</b> C.V. (%) de 10 ciclos de re-irradiación y lectura de los materiales en la modalidad de CW-OSL.....	86
<b>Tabla 4.9</b> Valores de la energía de activación (E) y factor de frecuencia de escape (s) calculados con el método de Initial Rise.....	90
<b>Tabla 4.10</b> Resultados de la deconvolución matemática de las curvas de brillo TL mediante un modelo de cinética de orden general.....	92
<b>Tabla 4.11</b> Factores de calibración de cada lote de pastillas.....	102
<b>Tabla 4.12</b> Equivalente de dosis (mSv) registradas por los TLD comerciales Panasonic UD802AT. (Fuente: ININ).....	103
<b>Tabla 4.13</b> Equivalente de dosis (mSv) estimadas por los materiales experimentales Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> .....	104
<b>Tabla 4.14</b> Z <sub>eff</sub> de los materiales estudiados e impurificados al 1.0 % mol de TR <sup>3+</sup> .....	105
<b>Tabla 4.15</b> Costos aproximados de producción por 1000 pastillas de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> .....	105
<b>Tabla 4.16</b> Resumen final de los experimentos realizados con los materiales de Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR.....	106

---

*“Para no hacer de mi ícono pedazos,  
para salvarme entre únicos e impares,  
para cederme un lugar en su Parnaso,  
para darme un rinconcito en sus altares  
me vienen a convidar a arrepentirme  
me vienen a convidar a indefinirme  
me vienen a convidar a tanta mierda...*

*Yo no sé lo que es el destino  
caminando fui lo que fui.  
Allá Dios, que será divino:  
yo me muero como viví.*

*Yo quiero seguir jugando a lo perdido,  
yo quiero ser a la zurda más que diestro,  
yo quiero rezar a fondo un hijonuestro.  
Dirán que paso de moda la locura,  
dirán que la gente es mala y no merece,  
mas yo seguiré soñando travesuras,  
acaso multiplicar panes y peces.*

*Yo no sé lo que es el destino  
caminando fui lo que fui.  
Allá Dios, que será divino:  
yo me muero como viví.*

*Dicen que me arrastrarán por sobre rocas  
cuando la Revolución se venga abajo,  
que macharán mis manos y mi boca,  
que me arrancarán los ojos y el badajo.  
Será que la necedad parió conmigo,  
La necedad de lo que hoy resulta necio:  
la necedad de asumir al enemigo,  
la necedad de vivir sin tener precio.”*

---

El necio, Silvio Rodríguez (1991)

## **Abreviaturas y símbolos**

POE: Personal Ocupacionalmente Expuesto.

TR: Tierra Rara.

TR<sup>3+</sup>: Cati3n trivalente de la Tierra Rara.

Ce: Cerio

Eu: Europio

Tb: Terbio

Tm: Tulio

TLD: *Thermoluminescent dosimeter* (Dos3metro termoluminiscente).

TLD-100: Dos3metro termoluminiscente de LiF:Mg,Ti.

TLD-600: Dos3metro termoluminiscente de LiF:Mg,Ti (Is3topo de Litio).

TL: Termoluminiscente.

OSL: *Optically Stimulated Luminescence* (Luminiscencia 3pticamente estimulada).

CW-OSL: *Continuos wave Optically Stimulated Luminescence* (Luminiscencia 3pticamente estimulada por onda continua).

LM-OSL: *Lineal Moduled Optically Stimulated Luminescence* (Luminiscencia 3pticamente estimulada linealmente modulada).

POSL: *Pulsed Optically Stimulated Luminescence* (Luminiscencia 3pticamente estimulada por pulsos)

CL: C3todoluminiscencia.

PL: *Photoluminescence* (Fotoluminiscencia).

PLE: *Photoluminescence Excitation* (Fotoluminiscencia de excitaci3n).

RL: Radioluminiscencia.

LED: *Light Emitting Diode* (Diodo emisor de luz).

DRX: Difracci3n de rayos X.

SEM: *Scanning Electron Microscope* (Microscopio Electr3nico de Barrido).

EDS: *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia de rayos X de energ3a dispersa).

<sup>60</sup>Co: Is3topo radioactivo de cobalto con 34 neutrones y 36 protones. Puede expresarse tambi3n como Co-60. Tiene una vida media de 5.27 a3os.

<sup>137</sup>Cs: Is3topo radioactivo de cesio con 82 neutrones y 55 protones. Puede expresarse tambi3n como Cs-137. Tiene una vida media de 30.23 a3os.

UV: Ultravioleta.

SI: Sistema Internacional de Unidades.

EMA: *Elemental Mapping Analysis* (An3lisis por mapeo elemental).

$^{241}\text{Am}$ : Isótopo radioactivo de Americio con 146 neutrones y 95 protones. Puede expresarse también como Am-241. Tiene una vida media de 472.7 años.

$^{90}\text{Sr}$ : Isótopo radioactivo de Estroncio con 52 neutrones y 38 protones. Puede expresarse también como Sr-90. Tiene una vida media de 28.79 años.

$\varepsilon$  : Eficiencia Lumínica.

Gap o band gap: Brecha prohibida de energía entre el estado de valencia y el estado de conducción en un conductor o semiconductor.

*Quenching*: vocablo en ingles utilizado para hacer referencia al proceso de extinción de la luminiscencia.

### **Unidades empleadas**

Å: Åmstrong ( $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ).

nm: nanómetro ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ;  $0.1 \text{ nm} = 1 \text{ Å}$ ).

Gy: Gray, Unidad del SI que mide la dosis absorbida ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ ).

mA: miliamperio ( $1 \text{ mA} = 1 \times 10^{-3} \text{ A}$ ;  $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$ ).

kV: kilovoltio ( $1 \text{ V} = 1 \text{ W/A}$ ).

$\mu\text{Ci}$ : microCuri ( $1 \mu\text{Ci} = 1 \times 10^{-6} \text{ Ci}$ ;  $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones nucleares por segundo).

nCi: nanoCuri ( $1 \text{ nCi} = 1 \times 10^{-9} \text{ Ci}$ ).

lm: lumen, Unidad del SI para medir el flujo luminoso.

W: watt, unidad del SI para la potencia ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ ).

## Resumen

En esta tesis se describen las propiedades foto-, cátodo-, radio-, termo- luminiscentes y de luminiscencia ópticamente estimulada del pirofosfato de estroncio ( $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) impurificado con iones de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  a concentraciones de 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 y 10.0 % mol y sintetizado por la técnica de evaporación del disolvente a una temperatura de 900 °C/18 h. Con los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  al 1.0 % se hicieron pastillas para una prueba de campo con personal ocupacionalmente expuesto a radiación ionizante del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  presentó prometedoras características como material cátodoluminiscente con posible uso en pantallas, fue también al material con mayor emisión radioluminiscente, y funcionó como un fósforo naranja (luz UV) o azul (fuente de radiación u haz electrónico) dependiendo de la estimulación.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  es un fósforo con emisiones en la región del UV y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}$  en la región del verde; ambos tienen posibles características para ser utilizados como dosímetro TL/OSL por la repetibilidad y decaimiento de su señal. Poseen un intervalo de respuesta lineal a partículas beta de  $^{90}\text{Sr}$  desde 1 mGy en su respuesta TL, tienen respuesta OSL desde 1mGy (Ce) y 1 Gy (Tb).

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tm}$  es un fósforo azul. Presentó las características TL más prometedoras para usarse en el campo de la dosimetría debido a su sensibilidad, buena repetibilidad y bajo decaimiento de la señal TL que se mantiene después de 80 días posteriores a la irradiación, el material en su modalidad OSL tiene un gran decaimiento de la señal.

Finalmente, los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) fueron caracterizados estructural, morfológica y químicamente por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental (EDS) y mapeo elemental (EMA).

## Abstract

In this thesis, the properties of photo-, cathode, radio-, thermo-luminescent and optically stimulated luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  (0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 and 10.0 mol %) doped strontium pyrophosphate ( $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) were studied. The materials were synthesized by the solvent evaporation method at  $900^\circ\text{C}/18\text{ h}$ .  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$  (1.0 mol %) were applied as a field dosimeter of ionizing radiation for Personnel Occupationally Exposed (POE) of Irradiation and Radiology Safety Unit of the Nuclear Science Institute (UNAM) and their response was compared with commercial Panasonic UD802AT dosimeters.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  presented promising characteristics as a cathodoluminescent material with possible application in screens, it was also the material with the highest radioluminescent emission, and it could work as orange or blue phosphorus depending on the stimulation, UV light or a radiation source or an electronic beam.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  was phosphorus with emissions in the UV region and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}$  in the green region; both have possible characteristics to be used as a TL/OSL dosimeter due to their repeatability and decay of their signal. They have a linear response interval to beta particles of  $^{90}\text{Sr}$  from 1 mGy in their TL response, they have OSL response from 1mGy (Ce) and 1 Gy (Tb).

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tm}$  result in blue phosphorus. It showed the most promising TL characteristics to be used in the field of dosimetry due to its sensitivity, good repeatability and low decay of the TL signal that remains after 80 days after irradiation, however, in its OSL modality has a high decay of the signal.

Finally,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$  were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis (EDS) and elemental mapping (EMA), these techniques allowed to make the structural, morphological and chemical characterization.

# CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

*“Ignorance more frequently begets confidence than does knowledge: it is those who know little, not those who know much, who so positively assert that this or that problem will never be solved by science...”*

Charles Darwin

En esta tesis se estudiaron los fenómenos de foto-, cátodo-, radio-, termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada del material pirofosfato de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) impurificado con iones de Eu, Ce, Tb y Tm, así como su posible aplicación en el área de la dosimetría de radiaciones. La tesis consta de cinco capítulos, cuyo contenido es el siguiente: en el primer capítulo se resaltan los objetivos, se citan algunos trabajos previos referentes al material de estudio ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) y se enfatiza la importancia del trabajo realizado, en el capítulo dos, se desarrolla el marco teórico que permite el entendimiento de los fenómenos estudiados. Los capítulos tres y cuatro contienen el desarrollo experimental y los resultados obtenidos con su respectivo análisis. Finalmente, en el capítulo cinco se engloban las conclusiones más importantes de esta investigación.

## 1.1. Justificación del trabajo realizado

La demanda de materiales luminiscentes en nuestra sociedad es continua, se necesitan compuestos luminiscentes en diferentes ámbitos como la producción lámparas fluorescentes y LEDs o en dosimetría de radiaciones donde se utilizan materiales termoluminiscentes conocidos como dosímetros. El requerimiento de materiales luminiscentes ha ido en aumento debido a la utilización de la radiación ionizante en diferentes áreas, ante esta situación, como grupo de investigación, nos hemos propuesto sintetizar un material

( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ ) de bajo coste que sea sensible a diferentes estímulos como la radiación ionizante.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Sintetizar al material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y estudiar sus propiedades luminiscentes bajo estimulación con luz, electrones acelerados y radiación ionizante.

### 1.2.2. Objetivos particulares

I. Sintetizar por el método de evaporación del disolvente al  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e impurificado con diferentes activadores luminiscentes (iones de Tierras Raras ( $\text{TR}^{3+}$ ):  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) a diferentes concentraciones (0- 10 % mol donde 0 representa al material puro) para encontrar la concentración de impureza que presenta la máxima emisión luminiscente.

II. Realizar la caracterización estructural, morfológica y composicional de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental (EDS) y mapeo elemental (EMA).

III. Realizar estudios de fotoluminiscencia de emisión y excitación que permitan identificar las longitudes de onda en las cuales los materiales emiten luz.

IV. Identificar las emisiones de luz características de los materiales ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ ) expuestos a radiación ionizante (radioluminiscencia) y electrones acelerados (cátodoluminiscencia) para seleccionar los parámetros adecuados en los análisis de las propiedades dosimétricas TL y CW-OSL de los materiales.

V. Caracterizar a los materiales a través de sus propiedades de termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (CW-OSL) luego de ser estimulados con una fuente de partículas  $\beta$ . Encontrar los parámetros dosimétricos de linealidad de la respuesta, repetibilidad, desvanecimiento de la señal por efecto de la temperatura ambiente y almacenamiento.

VI. Realizar una prueba de campo de los materiales ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ ) para comprobar su posible aplicación en el área de dosimetría personal y comparar la respuesta dosimétrica con la obtenida de un dosímetro comercial utilizado por el personal ocupacionalmente expuesto (POE) de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN-UNAM.

### 1.3. Hipótesis

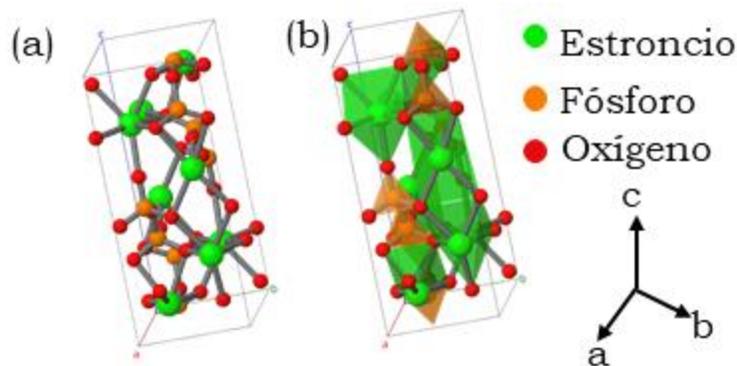
La incorporación de iones trivalentes de Eu, Ce, Tb y Tm en la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  permitirá obtener compuestos con buenas propiedades lumiscentes y sensibles a la radiación ionizante debido a la formación de defectos asociados a las impurezas. Por lo tanto, surge la siguiente pregunta a responder: ¿Cual impureza mejorará sustancialmente las propiedades lumiscentes del material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

### 1.4. Trabajos previos sobre el $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Un oxoanión tiene fórmula general  $\text{A}_x\text{O}_y^{z-}$  y está conformado por  $y$  número de oxígenos (O) y  $x$  número de átomos de cualquier otro elemento (A),  $z$  representa la carga total en anión. En el caso de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica (Al, Si, P, S y Cl) forman una unidad base con fórmula  $\text{AO}_4^-$  de estructura tetraédrica, estas unidades base se unen compartiendo oxígenos para dar origen a los polioxoaniones. El fósforo es un ejemplo de la capacidad de los elementos del tercer periodo para formar polioxoaniones, ya que forma pirofosfatos  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ , trimetafosfatos  $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{3-}$ , tetrametafosfatos  $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$  y hexametafosfatos  $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$  (Palmer, 1954). De este grupo, han sido ampliamente estudiados los pirofosfatos por su importancia biológica, sin embargo, se ha encontrado que tienen otras aplicaciones interesantes en láseres, fabricación de fibras ópticas, materiales conductores y fósforos (el término fósforo ha sido adoptado para designar a todo material luminescente, particularmente materiales termoluminiscentes) debido a su estabilidad química, alta eficiencia y baja toxicidad [Wang, *et. al.*, 2013]

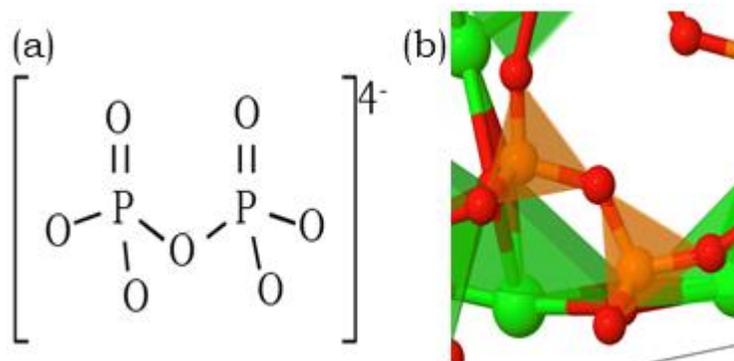
Para el desarrollo de esta tesis se eligió al pirofosfato de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), porque en esta matriz la transferencia de energía entre los iones activadores se realiza de forma eficiente en diversos procesos de luminiscencia [McKittrick, *et. al.*, 1999] permitiendo utilizar el material en diferentes áreas de la ciencia y tecnología.

El compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  presenta dos fases cristalinas dependientes de la temperatura:  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (575 °C) y  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (780 °C), siendo esta última fase la más usada en estudios sobre luminiscencia. El  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $\text{P}_{nma}$  y posee 4 moléculas del compuesto por celda unitaria, sus parámetros de celda son:  $a= 8.9104 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.4035 \text{ \AA}$ ,  $c= 13.1054 \text{ \AA}$  y  $V= 631.1 \text{ \AA}^3$ . La Figura 1(a) muestra el arreglo de las moléculas en la celda y la Figura 1(b) muestra este arreglo en poliedros.



**Figura 1.1** Estructura cristalina del  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en barras y esferas (a), y visto con poliedros (b).

En la estructura cristalina del  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , cada estroncio está coordinado con 9 oxígenos y hay dos sitios disponibles para el  $\text{Sr}^{2+}$ , los cuales se clasifican por sus distancias con los oxígenos, el primer sitio tiene una distancia Sr-O de 2.721 Å y el segundo de 2.691 Å. Esto es ocasionado por la diferencia entre las distancias de los fósforos y oxígenos presentes en el ion pirofosfato, como muestra la Figura 1.2 (a), uno de los oxígenos forma un doble enlace con el fósforo a una distancia P-O de 1.5 Å y el resto de los oxígenos forman un enlace sencillo con una distancia P-O de 1.6 Å. La Figura 1.2(b) muestra un acercamiento de poliedros (Figura 1.1(b)) donde se aprecia que los fosfatos se encuentran como un grupo eclipsado cuyo ángulo de unión entre las unidades base del oxoanión forma un ángulo de 130.7° [Ropp, 2013].



**Figura 1.2** Estructura de Lewis simplificada del  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  (a) y acercamiento a un ion  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  de la figura con poliedros de la red cristalina (b).

Todos estos aspectos proporcionan características interesantes al compuesto  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , y permiten que se generen defectos en la estructura cristalina que favorecen los procesos de luminiscencia. A continuación, se mencionan algunos estudios previos de los fenómenos de luminiscencia del compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

### 1.4.1 Estudios previos del $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en el campo de la luminiscencia

La demanda de materiales luminiscentes ha sido una necesidad latente en nuestra sociedad, por ejemplo, se requieren estos materiales para generar lámparas fluorescentes y LEDs con un consumo menor de energía. Muchos compuestos inorgánicos han sido probados para este propósito, entre ellos los pirofosfatos alcalinotérreos. Los primeros estudios sobre estos compuestos se centraron en su síntesis y emisiones características en presencia de diversas impurezas. Por ejemplo, en 1955 Randby y colaboradores sintetizaron mezclas de pirofosfatos de Bario (Ba), Estroncio (Sr) y Calcio (Ca) activados con diferentes concentraciones de iones de Titanio (Ti), Estaño (Sn), Manganeseo (Mn) y Cerio (Ce) y obtuvieron fósforos azules, amarillos, rosas, naranjas y rojos. Posteriormente, Lagos (1970), estudió las mezclas de los pirofosfatos ya mencionados y los activó con iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , sus resultados evidenciaron que en estas matrices se presentan las emisiones características de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , donde el primer ion activa más la luminiscencia en la red. Estos trabajos sirvieron como base para posteriormente proponer al material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Eu}^{2+}$  como un fósforo azul en la industria de lámparas fluorescentes [Yen, *et. al.*, 2006].

El efecto de la fase cristalina del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  fue estudiado por Ropp y colaboradores (1957), este grupo sintetizó e impurificó con iones de  $\text{Sn}^{2+}$  los materiales por el método de ignición y dependiendo de la fase obtenida observaron emisiones de la fase  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a 535 nm y de la fase  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a 370 nm, ambos compuestos fueron estimulados a la misma longitud de onda. Debido a la eficiencia luminiscente que ha mostrado el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  y su baja toxicidad, se han continuado los estudios para proponerlo como fósforo emisor en diferentes longitudes de onda comprendidas entre el UV y visible, esto se ha logrado cambiando la impureza y el método de síntesis.

Hou y colaboradores (2010) sintetizaron al material impurificaron con iones de  $\text{Ce}^{3+}$  vía una reacción en estado sólido y lo estimularon con Rayos X y luz UV para generar sus espectros de emisión-excitación en función de la concentración de la impureza y obtuvieron los espectros de decaimiento luminiscente. Por otra parte, el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{2+}$  fue sintetizado por Li y colaboradores (2015) por una reacción en estado sólido, ellos realizaron estudios de fotoluminiscencia y radioluminiscencia en función de la concentración de la impureza, sus resultados muestran que material impurificado con  $\text{Bi}^{2+}$  es un fósforo rojo con potencial aplicación en centelladores. Otros investigadores como Patel y colaboradores (2015) han sintetizado al material por la ruta de combustión y utilizando como impureza al ion  $\text{Tb}^{3+}$ , con ella generaron un fósforo verde el cual sugirieron para su uso como LEDs.

Algunas propuestas para utilizar la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  como fósforo han sido enfocadas en realizar una doble impurificación para generar la transferencia de energía entre

los centros luminiscentes e intensificar la luminiscencia. Yu y colaboradores (2017) sintetizaron por el método de precipitación al material impurificándolo con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , y obtuvieron un fósforo con emisión amarillo-naranja que se activa con el estímulo de luz UV en 365 nm. La ventaja de usar estas impurezas es que la transferencia de energía de  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  se realiza de forma eficiente [Lakshmanan; 2008]. Una forma para obtener un fósforo anaranjado-rojizo partiendo del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  fue propuesto por Xu y colaboradores (2013) utilizando la combinación de impurezas de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , el compuesto fue sintetizado por el método de evaporación del disolvente, y emite prácticamente a la misma longitud de onda cuando es excitado a 296 y 404 nm. Otra combinación de impurezas para coactivar la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  fue propuesta por Wang y colaboradores (2013), ellos realizaron la síntesis del pirofosfato asistida por microondas e introdujeron iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , luego excitaron al material con luz UV de 266 nm y observaron una emisión verde intensa debida a la transferencia de energía  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

Otros investigadores han tratado de aprovechar las propiedades luminiscentes del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con TR; por ejemplo, la termoluminiscencia para su aplicación en la medición de radiación ionizante. A continuación, se citan algunos trabajos previos enfocados en el campo de la dosimetría.

#### **1.4.2 Estudios previos del $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en el campo de la dosimetría de radiaciones**

Pattel y colaboradores sintetizaron el material por el método de combustión utilizando diferentes iones como activadores, en sus primeros estudios utilizaron  $\text{Dy}^{3+}$  (2014) y  $\text{Ce}^{3+}$  (2015) a diferentes concentraciones e irradiaron los materiales con partículas beta ( $^{90}\text{Sr}$ ) y observaron que, con ambas impurezas, la curva de brillo presentaba un solo pico con posible aplicación dosimétrica centrado en 180 °C. En el estudio del material impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  evaluaron también los parámetros cinéticos, a partir de las curvas de brillo, por el método de levantamiento inicial, sin embargo, no evaluaron el intervalo de comportamiento lineal del material ante el incremento de la dosis de radiación. Pattel y su grupo realizaron posteriormente el estudio TL del material utilizando como ion impureza al  $\text{Ce}^{3+}$  (2016), analizaron la respuesta TL en función de la concentración de la impureza, calcularon la energía de activación de las componentes (picos TL) en la curva de brillo del material y evaluaron el decaimiento de la señal TL a una dosis de 10 Gy de partículas beta. Con los resultados de estos análisis sugirieron que el material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  podría tener alguna aplicación en el campo de la dosimetría de radiaciones. Este mismo grupo incorporó, en un trabajo posterior, iones de  $\text{Er}^{3+}$  en la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  como activador (2016) y analizó la

respuesta TL en función de la dosis en un intervalo de 5-50 Gy, en el cual observaron un comportamiento lineal, además en este material la curva de brillo es más compleja y el pico principal se sigue observando a 180 °C. Este material tiene la ventaja de presentar un decaimiento de la señal TL muy bajo por efecto del almacenamiento, este hecho es importante porque a veces los dosímetros no son leídos al momento y debe asegurarse que no perderán información.

Otros grupos de investigación también han trabajado con el pirofosfato de estroncio, por ejemplo, Yazici y colaboradores (2010) sintetizaron al material por reacciones vía estado sólido coactivando la matriz con CuO y óxidos tierras raras de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ellos publicaron que los materiales tienen una buena respuesta TL ante la radiación compuesta de dos picos TL, uno de baja temperatura a 90 °C y otro a 150 °C (este segundo pico mostró una sensibilidad 5 veces mayor que el TLD-100 (dosímetro comercial)); todos los materiales presentaron un intervalo de respuesta lineal a la radiación entre 4 mGy y 50 Gy.

En el campo de patentes, existe una con número CN101434840B en china. Esta patente propone como dosímetro termoluminiscente de radiación gamma al pirofosfato de estroncio impurificado con Eu<sup>2+</sup> y Pr<sup>3+</sup> (Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>2+</sup>, yPr<sup>3+</sup>), el material fue sintetizado a partir de una reacción en estado sólido con atmósfera controlada usando como reactivos al SrHPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El material patentado presenta una sensibilidad TL 4.6 veces mayor a la del TLD-100.

### **1.5 Importancia del trabajo realizado**

Para el desarrollo de esta tesis se realizó la síntesis vía evaporación del disolvente del material Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> impurificado con Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>, un aspecto novedoso con respecto a trabajos previos es el estudio la fotoluminiscencia (PL y PLE) en función de la concentración de la impureza; además se obtuvieron los espectros de radioluminiscencia (RL) estimulando a los materiales con una fuente de radiación de partículas beta de <sup>90</sup>Sr y se encontró un material (Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu) capaz de fungir como un fósforo rojo o bien azul en función de la fuente de estimulación, porque se logra una reducción de Eu<sup>3+</sup> a Eu<sup>2+</sup>, para este mismo material se estudió su cátodoluminiscencia demostrando que el proceso de reducción reversible. Otro hecho relevante es el estudio de sus propiedades de termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) y la optimización de las condiciones de lectura de los materiales proporcionando en el caso de los materiales impurificados con Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> un precalentamiento térmico posterior a la irradiación. Con la introducción de la impureza de

Tm<sup>3+</sup> se logró modificar la forma de la curva de brillo TL de manera tal que se obtuvo un material sensible en el cual se activa mayoritariamente el pico situado a 150 °C, en otros estudios no se había podido cambiar la intensidad del primer pico TL situado a 90 °C a pesar de las diferentes impurezas o mezclas de estas. Finalmente se realizó una prueba de campo que proporcionó evidencia de la posible funcionalidad del material Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> como dosímetro termoluminiscente para personal ocupacionalmente expuesto a radiación.

# CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

*“We are a way for the cosmos to know itself...”*

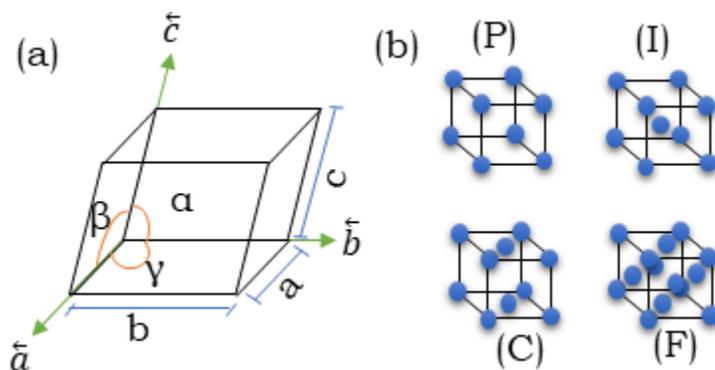
Carl Sagan

En este capítulo se resumen los conceptos necesarios para la comprensión de los fenómenos luminiscentes observados en sólidos inorgánicos, así como el método de síntesis y las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales.

## 2.1 Sólidos inorgánicos

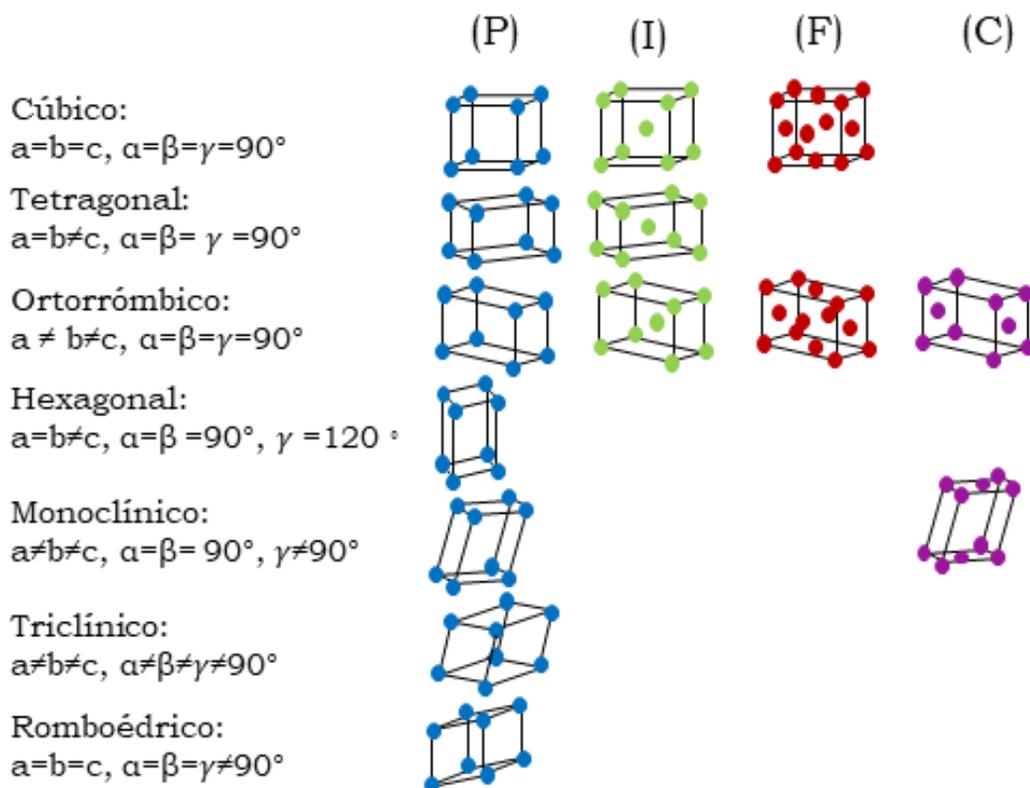
Los compuestos inorgánicos se encuentran en diferentes estados por la naturaleza de las fuerzas interatómicas existentes entre los átomos que los componen. Un sólido puede ser amorfo, es decir no hay orden definido en su estructura atómica, o bien cristalino por presentar átomos situados en un arreglo cristalino específico. Este último tipo de sólidos cristalinos tienen una unidad fundamental denominada celda unitaria, la cual se repite a lo largo del material (alcance más de 100 nm), y conserva las características básicas de la red cristalina.

En tres dimensiones se puede visualizar una celda unitaria al considerar un paralelepípedo definido por las distancias ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) y los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), Figura 2.1 (a). Dependiendo de los valores de estos dos parámetros se generan los 7 sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico y romboédrico. Para estos sistemas existen diferentes posibilidades de su arreglo por la posición que ocupan los átomos, moléculas o iones en el paralelepípedo, por ejemplo, si solo están en los vértices del paralelepípedo la celda es nombrada celda primitiva (P), pero si se encuentran en los vértices u otro punto de la celda se originan la celda centrada en el cuerpo (I), la celda centrada en dos caras (C), y la celda centrada en todas las caras (F), Figura 2.1 (b).



**Figura 2.1** Paralelepípedo para describir una celda cristalina (a) y tipos de celdas cristalinas (b).

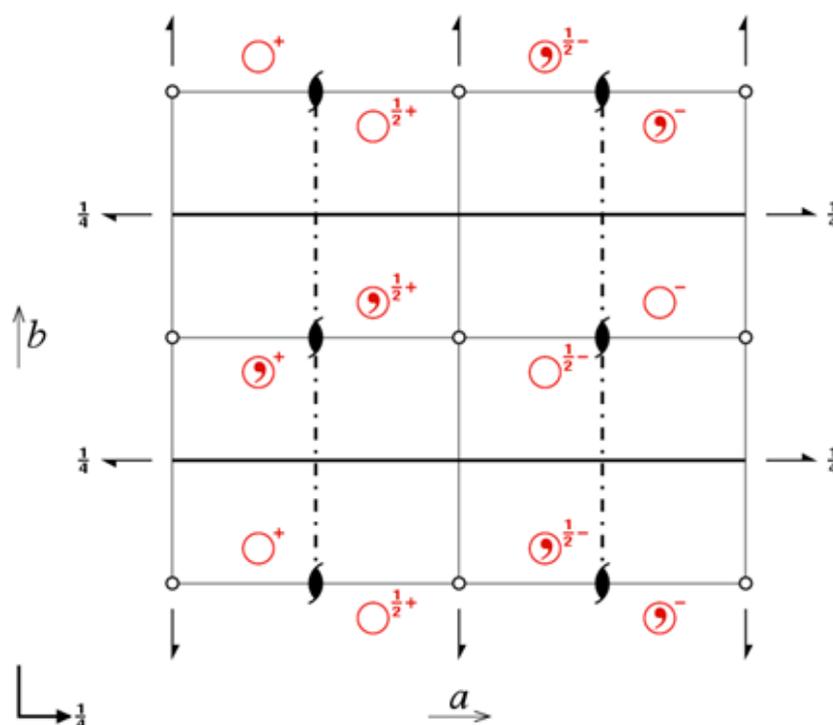
Cabe mencionar que no todas las celdas se pueden encontrar en los 7 sistemas cristalinos debido a la aplicación de una operación de simetría en el eje de rotación, esto da origen a 14 conformaciones básicas conocidas como redes de Bravais o redes espaciales, a partir de las distancias ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) y los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), definidas en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Redes de Bravais de sólidos cristalinos.

Para los sistemas en 3 dimensiones existen 10 operaciones básicas de simetría considerando rotaciones, rotoinversiones y planos de deslizamiento; al realizar estas

operaciones sobre las celdas cristalinas y sus derivados se generan 230 grupos espaciales cuyas características se encuentran en las tablas internacionales de cristalografía. Para el desarrollo de esta tesis es de particular importancia el compuesto  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  que cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $P_{nma}$ , de acuerdo con la notación de Herman-Mauguin. El símbolo P indica que se trata de una celda primitiva, los subíndices nma indican la simetría en cada dirección de la celda: n indica la existencia de un plano n de deslizamiento perpendicular al eje x, m un plano espejo perpendicular al eje y y a un plano de deslizamiento perpendicular al eje z (Véase sección de anexos). En la Figura 2.3 se muestra un diagrama que representa la posición y tipo de elementos de simetría presentes en el  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  al hacer una proyección sobre el eje z.



**Figura 2.3** Proyección del grupo  $P_{nma}$  sobre el eje  $c$ . Las líneas continuas representan los planos de reflexión (espejos) y las líneas punteadas los planos de deslizamiento, los óvalos muestran los centros de rotación  $C_2$ . Los círculos en rojo representan los estroncios de los pirofosfatos en la celda unitaria.

Como puede apreciarse en la Figura anterior, la estructura de  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  se modifica fácilmente por la introducción de impurezas, mismas que generan defectos en la estructura cristalina y favorecen los procesos de luminiscencia. En la siguiente sección se explican los tipos de defectos que presentan los sólidos inorgánicos.

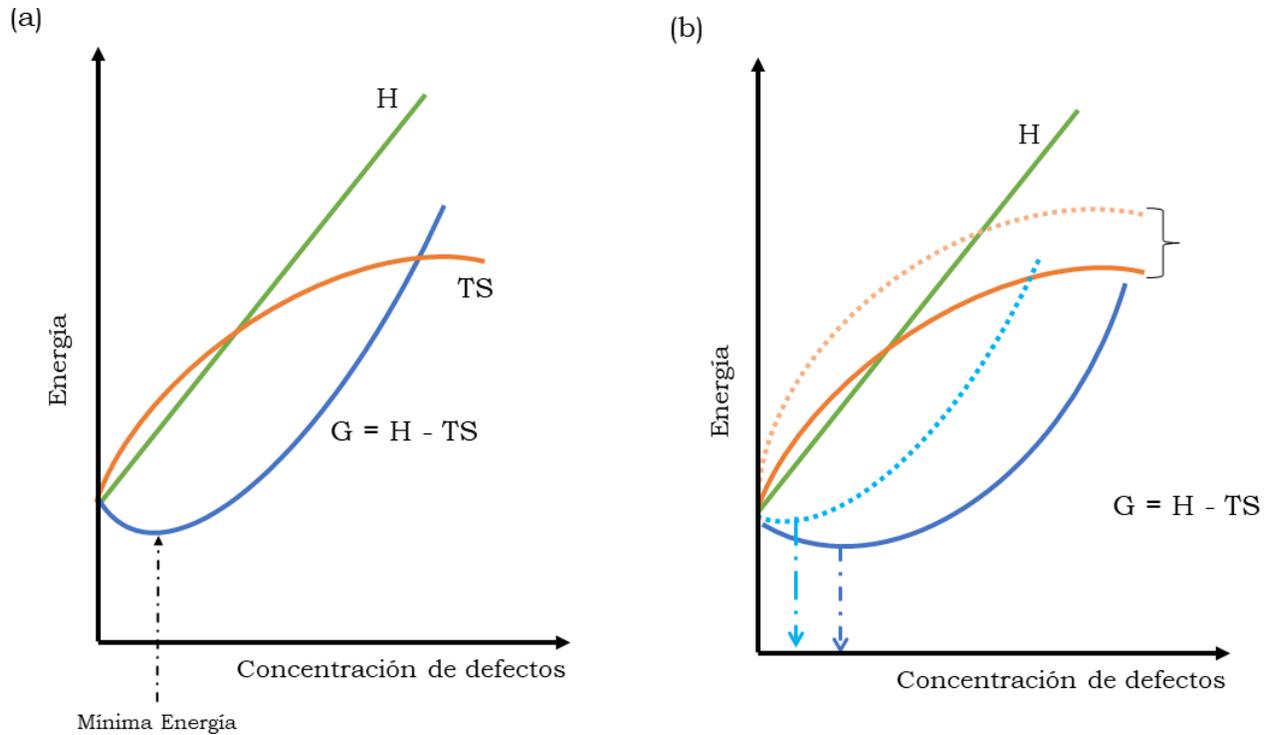
### 2.1.1 Defectos en sólidos inorgánicos

Un defecto es una imperfección o error en la estructura cristalina de un sólido, esta imperfección puede producirse por la ausencia de un ion, la presencia de iones ajenos a la red, irradiación del material, o bien defectos superficiales en la estructura del cristal como fronteras de grano. La presencia de estas imperfecciones provoca cambios en las propiedades físicas de un sólido y mejoran sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas o luminiscentes. Baterías, celdas de combustible, monitores, memorias de computadora, dosímetros y otros dispositivos son utilizados hoy en día gracias al entendimiento y manipulación de defectos cristalinos en materiales inorgánicos [Tilley, 2008].

#### 2.1.1.1 Formación de defectos. Factores termodinámicos

Los defectos en los sólidos cristalinos juegan un papel importante en las propiedades físicas de los compuestos debido a las modificaciones causadas en la red, su existencia en los materiales puede explicarse por razones termodinámicas. El cristal ideal no existe, la presencia de defectos en un sólido está favorecida termodinámicamente porque ayuda a disminuir la energía total del sistema. Los enlaces hacen que los átomos tengan un orden, esto disminuye la entalpía de un sistema, sin embargo, con la formación de defectos la cantidad de enlaces disminuye, incrementando la entalpía del cristal. La segunda ley de la termodinámica establece que un sistema tiende a maximizar su desorden, la introducción de defectos “favorece el desorden” en las estructuras cristalinas [Crawford, *et. al.*, 2013].

Como ya se explicó, la entalpía y entropía aumentan con la concentración de defectos, la energía libre de Gibbs es una medida del efecto global de los defectos en una estructura cristalina. De acuerdo con la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , a una temperatura dada existe una concentración de defectos que produce un  $\Delta G < 0$ , es decir, que la formación de defectos será espontánea, Figura 2.4(a). Algunos sólidos son sometidos a altas temperaturas para incrementar la cantidad de defectos en sus estructuras cristalinas, esto se debe a que al aumentar la temperatura se provocarán más vibraciones en la red lo que favorecerá la formación de defectos, un aumento en la temperatura provoca que el mínimo de G se desplace a concentraciones de mayores defectos, Figura 2.4(b).



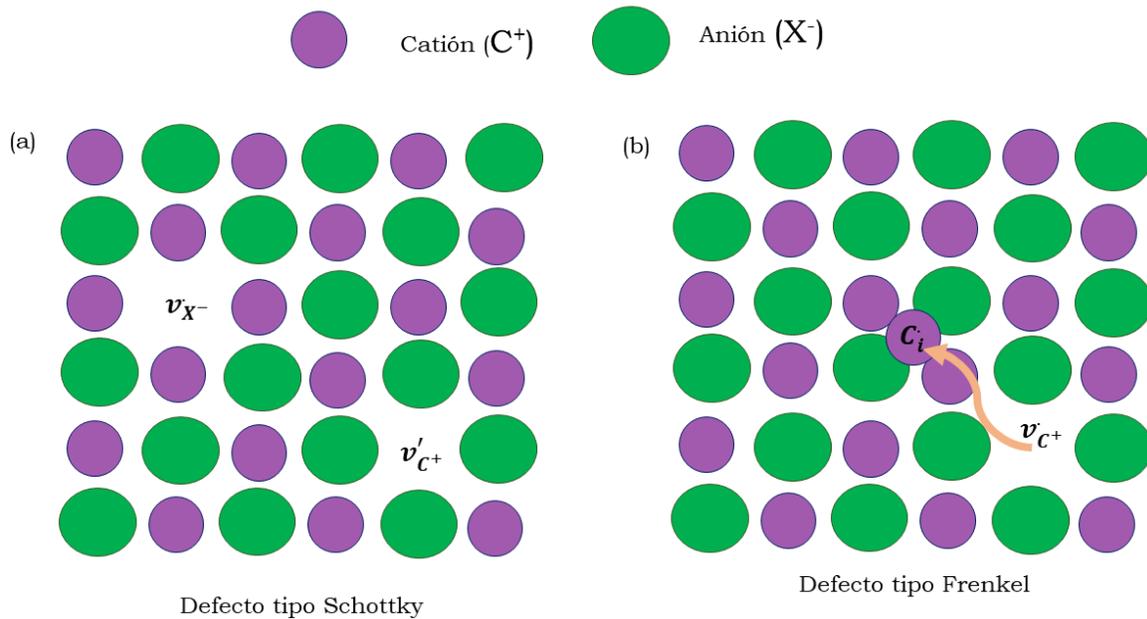
**Figura 2.4** Variación de la entalpía y entropía de un sólido cristalino con el incremento de defectos, se indica la energía libre de Gibbs mínima (a). Variación de las variables termodinámicas en función de la temperatura, las líneas punteadas corresponden a S y G a bajas temperaturas, se señala el mínimo de la energía libre de Gibbs y su desplazamiento hacia concentraciones mayores defectos a medida que se incrementa la temperatura (b). Adaptado de Shriver, et. al., 1998.

Se consideran como defectos en sólidos cristalinos el par electrón hueco, excitones, vacancias y átomos intersticiales, átomos extraños a la red (impurezas) en posiciones intersticiales o sustitucionales y dislocaciones [Brown, 2004]. Se describen a detalle algunos tipos de defectos.

### 2.1.1.2 Defectos extrínsecos e intrínsecos.

La clasificación de los defectos no es única, por ejemplo, se puede hacer una clasificación de ellos en función de la posición del defecto en el espacio de una red cristalina, es decir, la dimensión que puede adquirir el defecto: lineal (en un eje), superficial (en dos ejes) o espacial (en tres ejes). Otro tipo de clasificación define a los defectos como intrínsecos, es decir, defectos propios de la red o extrínsecos, que son los defectos introducidos por la presencia de iones o átomos externos a la red.

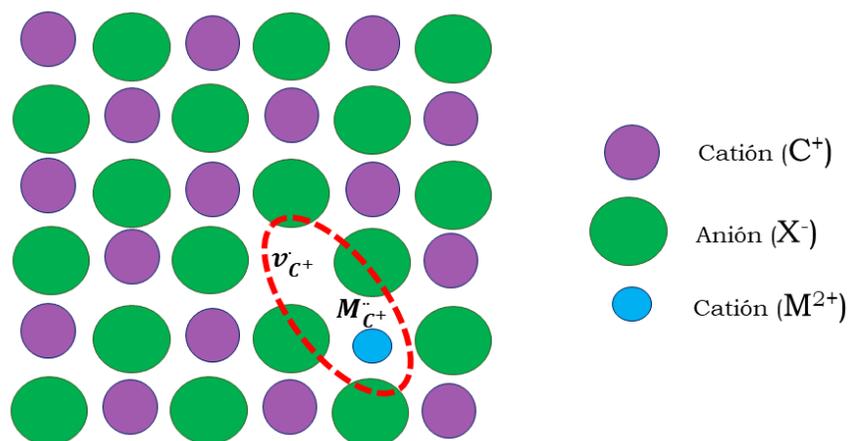
El tipo de defecto intrínseco más simple se presenta cuando en la red se observa la ausencia de un ion. Este tipo de defectos reciben el nombre de vacancias y se producen como consecuencia de vibraciones en la red que provocan desplazamientos de los átomos fuera de sus posiciones reticulares [Callister, 1995]. Para mantener la electroneutralidad del sólido cada que se produce la vacancia de un catión ocurre también la de un anión (defectos tipo Schottky, Figura 2.5 (a)). Otra posibilidad de generar una vacancia ocurre cuando un ion se mueve a posiciones de la red en las cuales normalmente no hay átomos, conocidas como posiciones intersticiales (defectos tipo Frenkel, Figura 2.5 (b)).



**Figura 2.5** Esquema de una red cristalina para ejemplificar los defectos Schottky (a) y Frenkel (b), en este caso se indica con una flecha la posición intersticial a la cual se desplazó el átomo. Se usa la notación de Kröger-Vink para expresar los defectos (Véase anexo A.2).

En luminiscencia se le llama impurezas a los iones que se introducen intencionalmente en la red, esta introducción modifica la estructura electrónica del sólido promoviendo la introducción de estados intermedios (metaestables) entre las bandas de valencia y conducción de los semiconductores [Weller, *et. al.*, 2014], hecho que modifica y en algunos casos mejora las propiedades luminiscentes de un material. La presencia de estas impurezas es conocida como un defecto de la red y tienen diferentes efectos: los iones ajenos pueden desplazar a los originales, o si el tamaño de la impureza y la red cristalina lo permiten, las impurezas pueden ocupar sitios intersticiales. Si la impureza tiene una valencia mayor que la de los iones en la red se generan vacancias para conservar la

electroneutralidad del sólido [Smart y Moore, 1995]. La Figura 2.6 ejemplifica este último caso, en la red hipotética formada originalmente con iones de valencia 1 se introduce un catión  $M^{2+}$  que sustituye a  $C^+$ , su introducción hace que se forme una vacancia de  $C^+$ , nótese que por efecto de la impureza y la vacancia se forma un dipolo en la estructura cristalina.



**Figura 2.6** Defectos extrínsecos en una red cristalina. En rojo se indica la formación de un dipolo.

### 2.1.1.3 Defectos inducidos por radiación ionizante

Algunos defectos pueden formarse cuando un cristal es irradiado con partículas de alta energía u otra fuente de radiación, este tipo de defectos se conocen como defectos inducidos [Tilley, 2008] porque no son propios del material, sino que debe haber alguna fuente, en este caso radiación, que los produzca. Pevio a explicar los defectos ocasionados por radiación se proporciona una breve descripción sobre la radiación ionizante.

#### **Radiación ionizante**

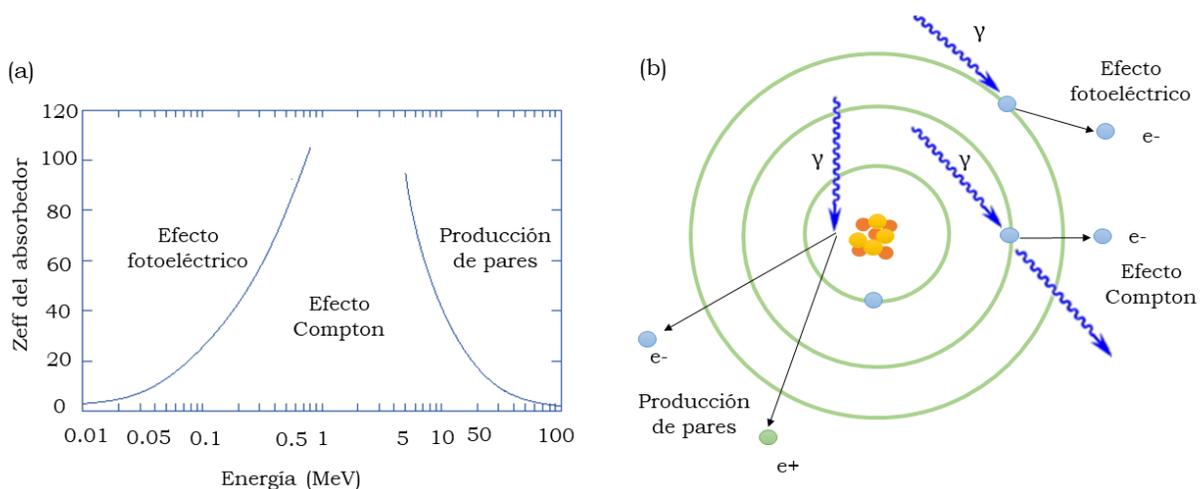
La radiación ionizante tiene la capacidad de arrancar electrones de la materia, y es producida durante el decaimiento radioactivo de núcleos atómicos que emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga. Las radiaciones emitidas por un núcleo son de 4 tipos: Partículas  $\alpha$ , partículas  $\beta$ , neutrones y radiación  $\gamma$  [Navarrete y Cabrera, 1993], para el desarrollo de esta tesis son importantes las partículas  $\beta$ , las cuales se generan por la transformación de un neutrón en un protón, o viceversa, en el núcleo, si se produce una partícula beta positiva ( $\beta^+$ ) el resultado será un elemento con el mismo número másico y con número atómico  $Z-1$ . Si se origina una partícula beta negativa ( $\beta^-$ ) se

conserva el número másico, pero cambia el número atómico a  $Z+1$ . En ambos casos la emisión de una partícula beta va acompañada de un neutrino y antineutrino.

Las partículas beta tienen carga por lo que son menos penetrantes a la materia que la radiación gamma y su energía se deposita en distancias cortas. Al interactuar la radiación electromagnética (Rayos X y gamma) con la materia pueden ocurrir tres fenómenos dependiendo de la energía de la radiación y del número atómico del elemento irradiado, Figura 3.7, [Navarrete y Cabrera, 1993]:

- i. *Efecto Fotoeléctrico*: Ocurre cuando la radiación es absorbida por el material y tiene la energía necesaria para excitar un electrón en la capa de valencia mismo que sale dispersado.
- ii. *Efecto Compton*: Parte de la energía es absorbida, el resto se la queda el fotón dispersado y un electrón de las capas internas del material es expulsado.
- iii. *Producción de Pares*: Si la energía del fotón es muy alta, ( $>1.02\text{MeV}$ ) para interactuar con el campo de coulomb del núcleo, el fotón es absorbido en la generación de dos partículas: una con carga negativa (electrón) y otra con carga positiva (positrón).

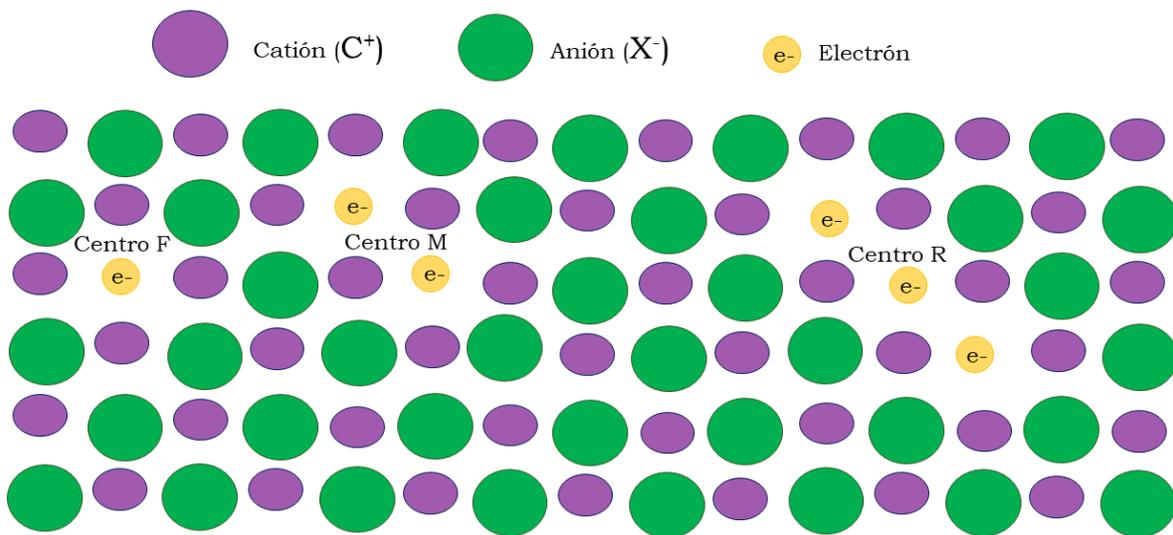
En la Figura 2.7 (b) se observan los tres fenómenos antes descritos y su interacción con los electrones y el núcleo atómico.



**Figura 2.7** Gráfico de los efectos que puede producir la radiación electromagnética en la materia dependiendo del  $Z_{\text{eff}}$  del absorbedor y de la energía de la radiación (a) y esquematización de los efectos fotoeléctrico, Compton y la producción de pares (b).

### Defectos inducidos

Cuando la radiación incide sobre un sólido excita e ioniza a los átomos en la red cristalina y se producen electrones y huecos que son considerados como defectos electrónicos, la cantidad de defectos producidos en el sólido, es proporcional dosis de radiación que ha recibido. Los electrones y huecos generados por la radiación ionizante son capturados por alguna especie en la red cristalina: ya sea un átomo o vacancia [Gladyshev, 2012]. Por ejemplo un ion  $\text{Ni}^{2+}$  es capaz de captar un electrón y formar un centro de  $\text{Ni}^+$ . Los electrones pueden ser capturados por vacancias aniónicas y forman los llamados centros de color, el tipo más sencillo de un centro de color es un centro F formado por electrón capturado en una vacancia aniónica. Los centros F son defectos puntuales [Tilley, 2008]. Estos defectos electrónicos forman agregados, dos centros F adyacentes se denominan centro M, y tres centros F centro R, Figura 2.8.



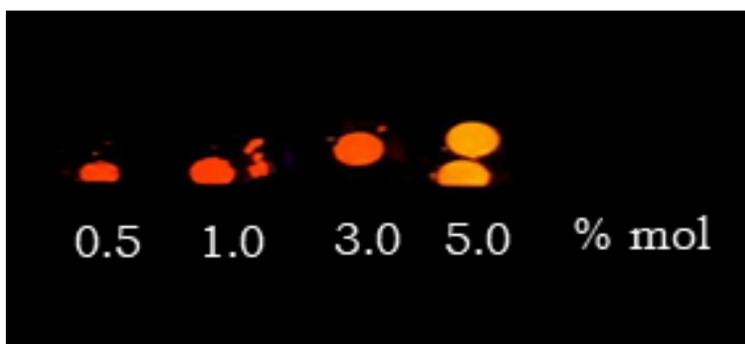
**Figura 2.8** Diagrama de defectos electrónicos formados posterior a la irradiación de un sólido cristalino.

Los centros de color son defectos de tipo electrónico y su formación es consecuencia de la presencia de vacancias en el material y su irradiación, el proceso inicial de ionización libera electrones de las diversas bandas electrónicas del sólido y las vacantes se llenan con electrones procedentes de los centros de luminiscencia, cuando ocurre la recombinación de los defectos electrónicos se emite un fotón, el cual es detectable. En materiales que serán utilizados para estimar la radiación por procesos luminiscentes es importante generar defectos en su estructura incorporando impurezas o por tratamientos térmicos que

favoreceran la formación de vacancias; un material con una gran cantidad de vacancias será capaz de responder linealmente a la radiación en un intervalo amplio de dosis adsorbida.

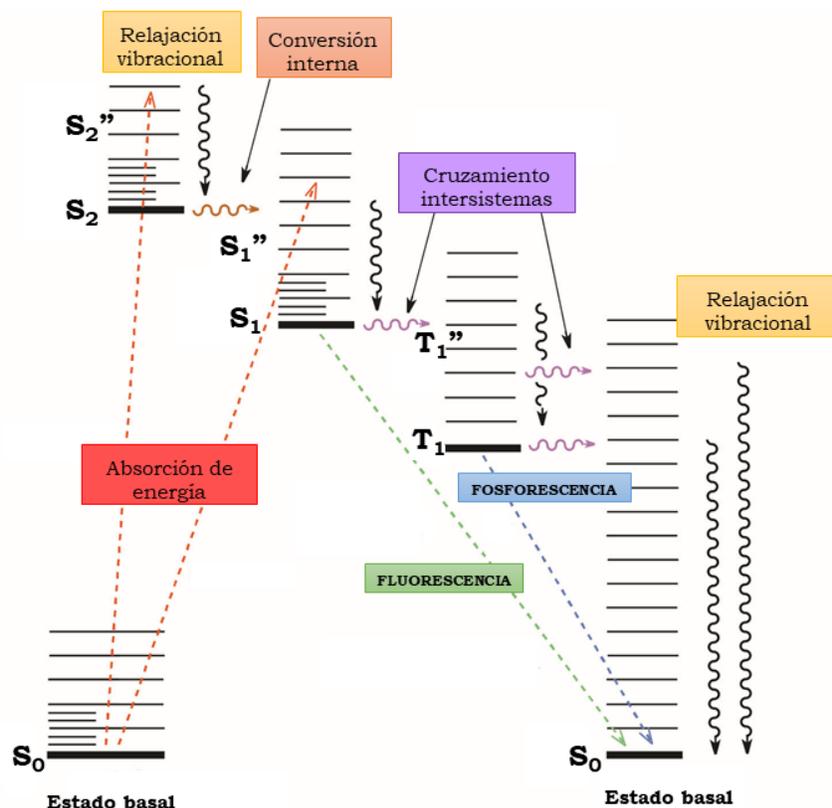
## 2.2 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz por parte de un compuesto químico el cual ha sido previamente excitado, producto de dicha excitación se generan defectos o estados intermedios en el material que al recombinarse emiten fotones, Figura 2.9.



**Figura 2.9** Luminiscencia en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  visto bajo luz UV de 256 nm. Se observa la fluorescencia del material.

La luminiscencia observada puede clasificarse como fluorescencia o fosforescencia de acuerdo con el tiempo ( $\tau$ ) transcurrido entre la absorción de energía por el material y la posterior emisión de luz. Para tiempos menores a  $10^{-8}$  s la luminiscencia es llamada fluorescencia y a tiempos mayores, fosforescencia [Fureta, 2003]. En la fluorescencia el estado excitado tiene la misma multiplicidad que el estado fundamental, por ello la transición electrónica entre los estados es permitida por espín, esto origina transiciones rápidas entre los niveles y la fluorescencia se observa sólo mientras el material se encuentra bajo la fuente de excitación. Por el contrario, la fosforescencia es un proceso lento prohibido por espín, para que el electrón pase de un estado excitado al estado basal, ocurre una serie de transiciones por estados intermedios mediante un cruzamiento intersistemas, Figura 2.10. Aun cuando es retirada la fuente de excitación, el material puede seguir emitiendo luz debido al atrapamiento de cargas por los niveles metaestables los cuales requieren de algún estímulo para liberarse.

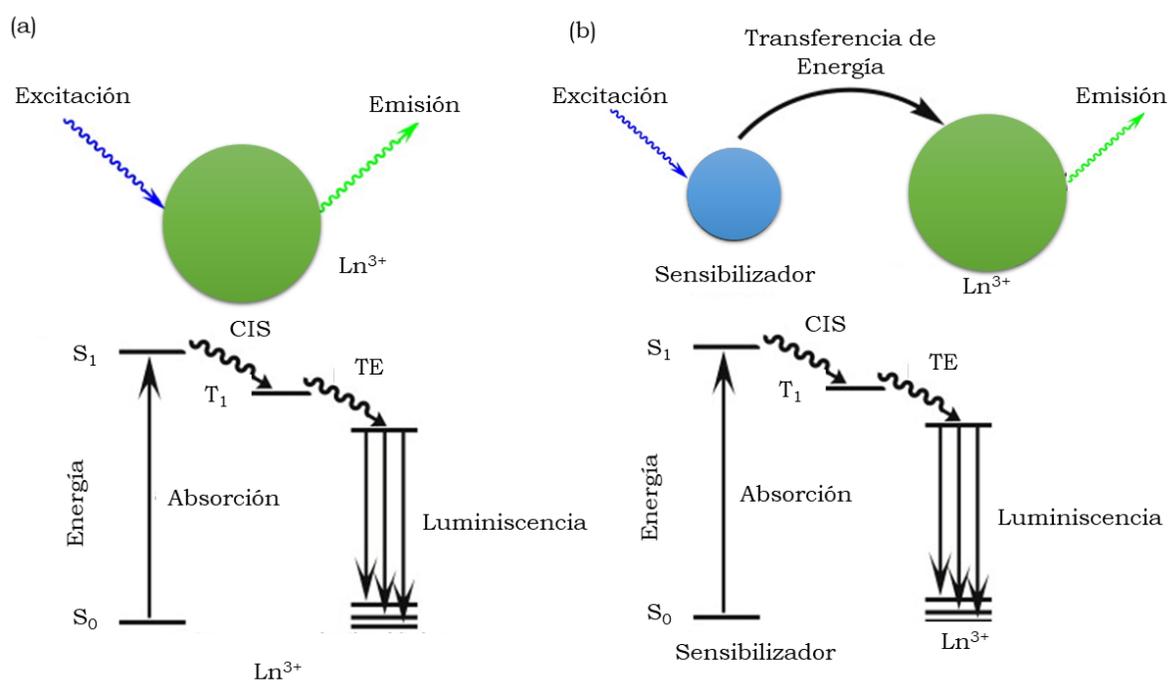


**Figura 2.10** Diagrama de Jablonski, muestra la diferencia entre fluorescencia (paso entre estados singulete-singulete (S)) y fosforescencia (paso de entre estados de singulete-triplete (T)-singulete).

Una molécula que ha sido excitada pasa por varias etapas antes de regresar al estado basal, como muestra el diagrama anterior. La especie excitada vive alrededor de  $10^{-12}$  s porque pierde parte del exceso de energía por relajaciones vibracionales o colisiones con otras moléculas, esta pérdida de energía provoca que la molécula caiga en un estado de menor energía donde ocurre la conversión interna, que son los procesos por los cuales una molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación porque hay un solapamiento entre los niveles vibracionales de los estados electrónicos excitados. El cruce intersistema es un proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y da como resultado un cambio en la multiplicidad de la molécula, este proceso se ve favorecido si hay un solapamiento entre los niveles vibracionales de los estados involucrados [Skoog, *et. al.*, 2001].

### 2.2.1 Centros luminiscentes

En los materiales luminiscentes se añaden impurezas o centros luminiscentes con el fin de mejorar su eficiencia lumínica, estas impurezas absorben energía, luego los electrones transitan a estados excitados y finalmente el exceso de energía se emite en forma luz o se transforma en calor. Existen diversos tipos de impurezas que se añaden como centros luminiscentes y dependiendo de la función que realicen en el proceso de luminiscencia se conocen como: activadores y sensibilizadores. El activador es un grupo atómico, molecular o ion en el que la energía absorbida se libera directamente por una transición radiativa. Un sensibilizador, es una especie usada para absorber la energía de excitación y transferirla al átomo activador [Luo, *et. al.*, 2007], Figura 2.11.



**Figura 2.11** Emisión luminiscente de un centro activador (a) y emisión luminiscente utilizando un sensibilizador (b), el diagrama contempla que el centro luminiscente es un ion lantánido  $\text{Ln}^{3+}$ . En este esquema CIS significa cruzamiento intersistema y TE transferencia de energía.

Para saber cuál es la concentración idónea de un centro luminiscente en un sólido se deben hacer estudios donde se varíe la concentración; a medida que se incrementa la cantidad incorporada de una impureza se observará una mayor luminiscencia en el sólido, sin embargo, después de cierta concentración la luminiscencia disminuye porque se alcanza

el llamado *quenching* por concentración, lo que significa que ocurre una inhibición en la emisión luminosa. Esto ocurre por los siguientes mecanismos:

- i. *Trampas de extinción*: Por la cantidad de centros luminiscentes la energía de excitación migra a través de una gran cantidad de impurezas antes de emitirse, en cada migración se va perdiendo energía.
- ii. *Relajamiento cruzado*: La energía de excitación se pierde por mecanismos de relajación cruzada entre los estados de energía de los centros luminiscentes.
- iii. *Agrupación*: Una alta concentración de centros puede producir agregados y la energía solo se transfiere al interior de los nuevos centros.

### **2.2.2 Lantánidos como centros luminiscentes**

Los iones lantánidos han sido ampliamente utilizados como centros activadores y/o sensibilizadores en fósforos, materiales foto-, cátodo- y radio- luminiscentes, materiales electrónicos, láseres y convertidores de luz infrarrojo-visible porque tienen la capacidad de incrementar la luminiscencia en un sólido al generar más defectos en la estructura cristalina [Yan, 2017]; los iones de los lantánidos pueden sustituir a algún ion original en la red, si tienen una valencia mayor se generan vacancias para conservar la electroneutralidad del sólido. Adicional a esto, los iones lantánidos funcionan como iones activadores, es decir pueden incrementar la luminiscencia porque al ser excitados y regresar a sus estados basales emiten luz. Los iones lantánidos funcionan como activadores y/o como sensibilizadores, como activador el lantánido absorbe directamente la energía y promueve excitaciones electrónicas en el material con lo que incrementa la luminiscencia; como sensibilizador el lantánido absorbe la radiación y posteriormente la transfiere a otro ion que emitirá luz [Nazarov y Young, 2011], (ver Figura 2.11).

La emisión luminiscente de un sólido cuando se utilizan iones lantánidos se debe a la gran cantidad de estados energéticos intermedios que poseen, hecho que incrementa la probabilidad de transferencia de energía mediante un cruce intersistemas, esto es por la gran cantidad de estados excitados con diferente multiplicidad del estado fundamental, por ejemplo para un electrón en un estado  $f^2$  existen 91 microestados posibles. La emisión de luz se debe también a la interacción electrónica del estado excitado del ion luminiscente con los iones vecinos de la red cristalina, dicha interacción es débil con el entorno: una especie lantánida electrónicamente excitada rara vez pierde energía por transferencia a modos vibratorios, los orbitales  $f$  se traslapan débilmente con los átomos vecinos [Atkins, *et. al.*, 2010] porque presentan contracción lantánida.

Para el desarrollo de esta tesis se utilizaron sales de cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ), europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), terbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) y tulio ( $\text{Tm}^{3+}$ ), diversos estudios muestran que estos iones son activadores eficientes en bajas concentraciones en sólidos inorgánicos [Wang, *et. al.*, 2014]. La Tabla 2.1 muestra algunas propiedades de los iones activadores en  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ .

**Tabla 2.1** Configuración electrónica, radio iónico y emisiones características de los iones  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ .

Ion activador	Configuración electrónica	Radio iónico* (Å)	Emisiones características ( $\lambda^{**}$ (nm); transición)
$\text{Ce}^{3+}$	[Xe]4f <sup>1</sup>	1.32	335; $^2\text{D} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$
$\text{Eu}^{3+}$	[Xe]4f <sup>6</sup>	1.45	580; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 610; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 655; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 700; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
$^{***}\text{Eu}^{2+}$	[Xe]4f <sup>5</sup>	1.26	427; $4f^65d^1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$
$\text{Tb}^{3+}$	[Xe]4f <sup>8</sup>	1.42	448; $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 497; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 551; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
$\text{Tm}^{3+}$	[Xe]4f <sup>14</sup>	1.19	350; $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 430; $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 480; $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 630; $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 700; $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 800; $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$

\*Radio iónico para un número de coordinación 9 [Jia, 1991].

\*\*La longitud de onda puede variar según la matriz donde se encuentre la impureza

\*\*\*Se incluye el ion  $\text{Eu}^{2+}$  porque se observó su luminiscencia característica en uno de los compuestos aun cuando no se introdujo de manera intencional en la matriz.

### 2.2.3 Química del bloque f: Lantánidos.

La serie de los lantánidos, también conocidos como elementos del bloque f, abarca los elementos con número atómico 58-70 y configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  o  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d16s^2$ . Estos elementos tienen densidades variables 6-10 g/cm<sup>3</sup> y en su forma metálica conducen pobremente la electricidad y el calor. Son elementos electropositivos, lo que quiere decir que tienden a ceder electrones. Respecto a su reactividad, interaccionan con ácidos y con el oxígeno para formar compuestos que cristalizan en sistemas hexagonales o cúbicos

[Atkins, *et. al.*, 2010] y su número de coordinación disminuye conforme se avanza en la serie debido a su mayor radio iónico [Wells, 1978]. En su forma iónica, los lantánidos son ácidos de Lewis duros que reaccionan preferentemente con bases duras como  $F^-$  y  $PO_4^{4-}$ .

Estos iones lantánidos comúnmente tienen una valencia de tres, aunque dentro del grupo hay compuestos con propiedades interesantes que presentan otras valencias, por ejemplo, Ce, Pr y Tb pueden tener tetravalencia; y Sm, Eu, Yb y Tm divalencia. Muchos de los compuestos de iones lantánidos son coloridos porque tienen absorciones en la región del espectro visible debido a las transiciones f-f. Los espectros de los lantánidos normalmente tienen numerosas absorciones debido al número de microestados posibles para un electrón en un orbital f. Los lantánidos (excepto  $La^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ ) presentan buenas características luminiscentes por lo que se convierten en una excelente opción para impurificar materiales.

### **2.3 Clasificación de la luminiscencia**

Los fenómenos de luminiscencia reciben diversos nombres por el tipo de fuente utilizada para estimular o excitar al material. Por ejemplo, la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) utiliza luz visible para estimular la recombinación de electrones y huecos generados durante la irradiación [Yukihara y McKeever, 2003], la radioluminiscencia (RL) usa una fuente de radiación y la emisión luminosa ocurre durante la ionización. La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un material, previamente irradiado, por estimulación térmica [Furetta, 2003].

#### **2.3.1 Fotoluminiscencia**

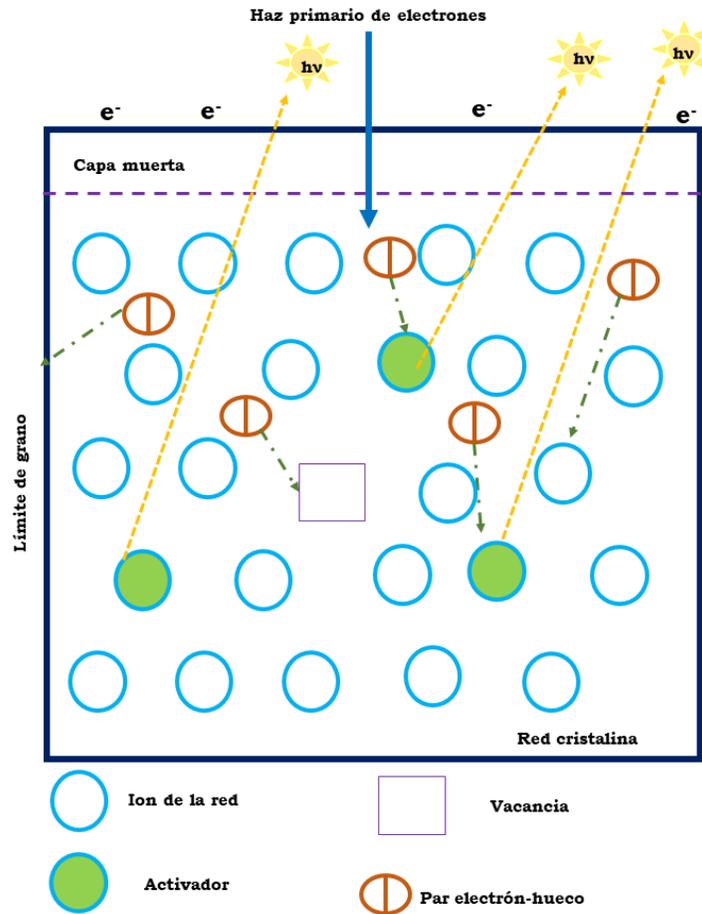
La fotoluminiscencia o PL (por *photoluminescence*) se produce cuando una molécula es excitada con fotones de alta energía (luz ultravioleta). La frecuencia de la luz que produce la excitación es mayor a la luz emitida, por ejemplo, la excitación se realiza con luz ultravioleta y la emisión de luz ocurre en el rango visible del espectro electromagnético. En un análisis PL se mide la longitud de onda de emisión. Una variante de la técnica consiste en escanear la longitud de onda entrante y medir la luminiscencia en el máximo de absorción de un material, lo que permite reducir la relación señal-ruido. Esta variante es conocida como fotoluminiscencia de excitación o PLE por sus siglas en inglés (*Photoluminescence Excitation*).

### 2.3.2 Radioluminiscencia

Es la fluorescencia generada por la excitación de un material con partículas (por ejemplo, partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  o neutrones) o bien con radiación  $\gamma$  o X. El mecanismo de producción de la radioluminiscencia es análogo al de la cátodoluminiscencia: al incidir la radiación en el material se produce la excitación del activador a niveles superiores y cuando decae al nivel basal, se emite un fotón. La radioluminiscencia permite identificar las emisiones características de las impurezas en una matriz al momento de ser irradiada, pero tiene otras aplicaciones interesantes por ejemplo en el área de radioterapia donde es posible realizar dosimetría de radiaciones en tiempo real utilizando materiales radioluminiscentes, ejemplo de esto es el uso del  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  [Damkjær, *et. al.*, 2008].

### 2.3.3 Cátodoluminiscencia

Los fenómenos de luminiscencia reciben diversos nombres por el tipo de fuente utilizada para estimular o excitar al material, la luminiscencia generada por un haz de electrones incidentes en una muestra es conocida como cátodoluminiscencia [Ozawua, 2007]. Se produce cuando el haz electrónico interactúa con un fósforo, una porción del haz es retrodispersado de la superficie, pero la porción que penetra a la red cristalina colisiona elástica e inelásticamente generando excitaciones, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, fonones y pares electrón-hueco, estos últimos se recombinan radiativamente con los iones activadores y no radiativamente con los defectos, límites de granos y los iones que forman la red cristalina, Figura 2.12 [Ronda, *et. al.*, 1999].



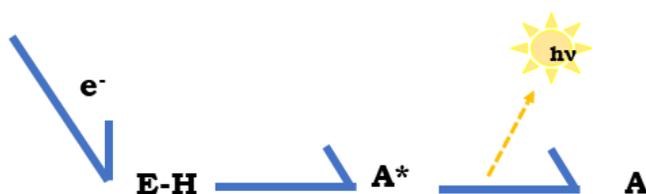
**Figura 2.12** Proceso de recombinación del par electrón-hueco en un fósforo bajo la excitación de un haz electrónico para explicar la cátodoluminiscencia.

La intensidad de la luminiscencia en los compuestos cátodoluminiscentes es función de la concentración de la impureza o ion activador (A), del voltaje de aceleración de los electrones y la corriente aplicada así como de los defectos presentes en un material, ya que el número de fotones emitidos se deben directamente a las recombinaciones radiativas (1) e indirectamente a las recombinaciones no radiativas entre el par electrón-hueco (E-H) (2) [Ozawa, 2007] esto significa que a una mayor concentración de la impureza se espera una mayor cátodoluminiscencia en el fósforo hasta cierta concentración donde empieza a ocurrir una inhibición de la luminiscencia por concentración de A. Los siguientes esquemas ejemplifican los procesos (1) y (2):

(1) Transición radiativa: Excitación directa de A



(2) Transición no radiativa: Excitación indirecta de A



Una forma de caracterizar a los compuestos cátodoluminiscentes es a través de la eficiencia de emisión lumínica (lm/W) que es el radio de luminancia por la potencia de entrada y se calcula a través de la expresión 1, donde L es la luminancia en cd/m<sup>2</sup>, A es el área de spot en m<sup>2</sup>, P es la potencia en watts calculada al multiplicar voltaje del haz en volts y la intensidad de la corriente en ampers, y C es el área de cobertura.

$$\varepsilon = \pi \frac{LA}{PC} \dots \dots \dots \text{Ecuación (1)}$$

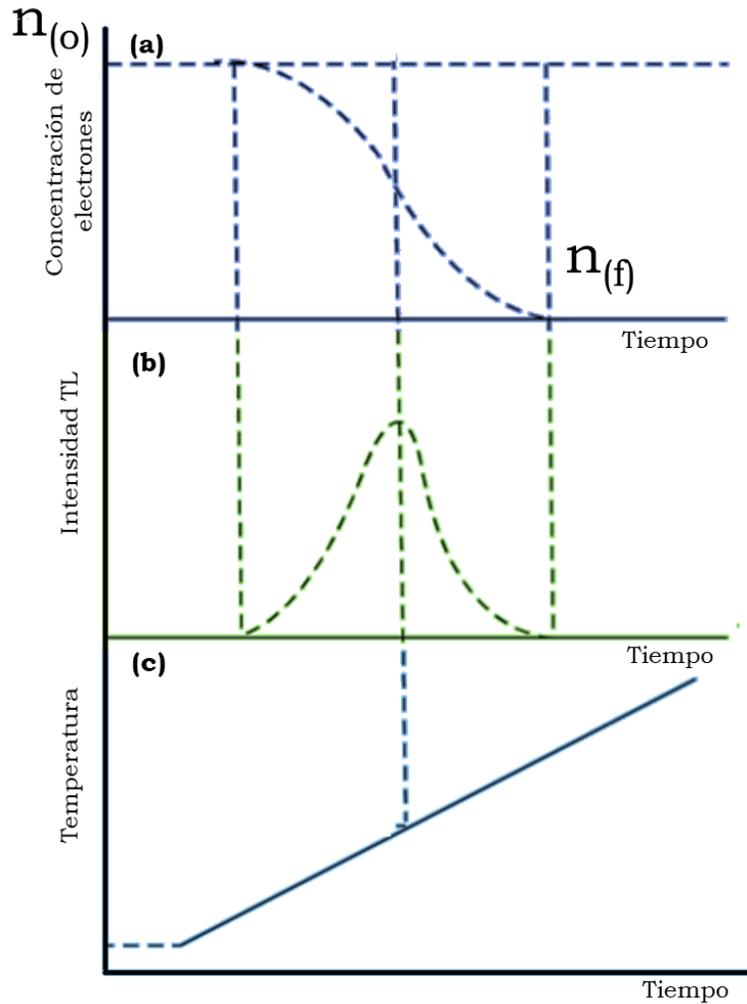
Los compuestos cátodoluminiscentes tienen diferentes aplicaciones como tubos catódicos, pantallas fluorescentes de vacío y emisores de campo. Otras aplicaciones son en detectores de rayos beta, monitores de osciloscopios y pantallas de alta resolución; para estas aplicaciones se requieren materiales con altas eficiencias de emisión en los tres colores básicos: azul, verde y rojo, por ello se siguen buscando materiales cátodoluminiscentes con estas características.

### 2.3.4 Termoluminiscencia

La termoluminiscencia, o luminiscencia térmicamente estimulada, (TL) es un tipo de fosforescencia observada al calentar un material previamente expuesto a alguna fuente de

radiación, por ejemplo, rayos X, partículas alfa, beta, neutrones o radiación gama proveniente de alguna sustancia radiactiva. El primer registro de esta fenómeno data de 1663 cuando Robert Boyle escribió una carta a la *Royal Society of London*, en el cual describe la emisión de luz que observó al calentar un diamante. Sin embargo, este fenómeno no fue estudiado a profundidad hasta mediados del siglo XX, cuando se comenzaron los primeros estudios para entender las señales TL y las posibles aplicaciones del fenómeno [Vass, 2003], siendo una de las principales la medición de radiación que ha recibido un medio material.

El fenómeno termoluminiscente se presenta en semiconductores y aislantes cuando los electrones y huecos, generados durante la irradiación y atrapados en estados intermedios de la banda prohibida (*bandgap*), se recombinan por efecto de la temperatura emitiendo un fotón. Los electrones atrapados en estados intermedios, llamados también trampas, se van liberando gradualmente con el aumento de la temperatura; por ello cuando se mide la TL, se obtiene un diagrama de la intensidad de la luz emitida como función de la temperatura. Este gráfico, llamado curva de brillo, puede tener varios máximos de emisión de fotones (picos TL), cada uno corresponde al menos a una trampa en la banda prohibida. La forma de un pico TL se muestra en la Figura 2.13 (b). A medida que la temperatura se incrementa linealmente (Figura 2.13 (c)) los electrones comienzan a ser liberados y su concentración inicial disminuye (Figura 2.13 (a)), por lo que hay un aumento en la intensidad TL. Después de cierto tiempo las trampas electrónicas se continúan vaciando, cada vez hay menos electrones liberados y la intensidad TL comienza a disminuir.



**Figura 2.13** Diagramas en función del tiempo de (a) la disminución en la concentración de electrones, (b) la intensidad TL y (c) aumento lineal de la temperatura con una rapidez de calentamiento  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) de la muestra (Adaptado de McKeever, 1983).

Los electrones en las trampas siguen una distribución de Maxwell de energía térmica, la probabilidad ( $p$ ) de escape requiere de cierta energía  $E$  a una temperatura  $T$  y está dada por la relación reportada por Randall y Wilkins (1945):

$$p = s e^{-E/kT} \dots \dots \dots \text{Ecuación (2)}$$

donde:  $s$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es una constante que representa el número de intentos de fuga o frecuencia de escape de los electrones, generalmente toma valores cercanos a la frecuencia de vibración de un cristal ( $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ );  $E$  (eV) es la energía de activación del proceso, cada

trampa en la banda prohibida tiene una diferente energía de activación para liberar los electrones dependiendo de su profundidad,  $k$  es la constante de Boltzmann (eV/K) y  $T$  es la temperatura (K). La ecuación (2) asume una recombinación uno a uno entre un electrón y un hueco localizado en un centro luminiscente.

Por otra parte, la emisión de fotones del cristal decae durante la estimulación térmica de manera exponencial:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \dots\dots\dots \text{Ecuación (3)}$$

donde,  $n(t)$  se considera como la concentración de electrones atrapados con respecto al tiempo y depende de la concentración inicial de electrones ( $n_0$ ) y de la probabilidad ( $p$ ) de que ocurra una transición, por unidad de tiempo, de un electrón en las trampas. La ecuación (3) indica que conforme pase el tiempo la concentración de electrones atrapados será cada vez menor. El término  $n(t)$  puede relacionarse con la intensidad de brillo (cantidad de fotones emitidos) con respecto al tiempo ( $I(t)$ ), y es proporcional al cambio en la concentración de electrones atrapados con respecto al tiempo ( $dn/dt$ ) siguiendo la relación:

$$I(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 p e^{-pt} \dots\dots\dots \text{Ecuación (4)}$$

Para describir el proceso lineal de calentamiento conforme al tiempo se recurre a la siguiente expresión:

$$T(t) = T_0 + \beta t \dots\dots\dots \text{Ecuación (5)}$$

donde:  $T_0$  es la temperatura inicial,  $\beta$  (°C/s) es la velocidad de calentamiento y  $T(t)$  es la temperatura con respecto al tiempo. Si se asume que la intensidad de la luz es proporcional a la concentración de los electrones que escapan de los centros de captura y que depende de la velocidad de calentamiento y la temperatura,  $I(t)$  puede expresarse combinando las ecuaciones (3) y (4) de la siguiente manera [Garlick y Gibson, 1948; Randall y Wilkins, 1945].

$$I_{TL}(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 s e^{-E/kT} \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T(t)} e^{-E/kT} dT \right] \dots\dots\dots \text{Ecuación (6)}$$

Esta relación describe un proceso de recombinación de electrones y huecos de primer orden de cinética ( $b=1$ ), la recombinación de los electrones y huecos es predominante respecto al reatrapamiento de los mismos y se resuelve numéricamente. Sin embargo, el proceso de recombinación puede ser afectado por el predominio del reatrapamiento de los electrones en trampas más profundas y dar lugar a cinética de segundo orden ( $b=2$ ), y en el caso general donde los procesos de reatrapamiento y recombinación son diversos la cinética es de orden general ( $1 < b < 2$ ). La expresión de cinética de orden general se indica a continuación:

$$I = s^n n_0^{b-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{(b-1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \dots\dots\dots \text{Ecuación (7)}$$

Si  $b=2$  la ecuación de orden general describe una ecuación de cinética de recombinación de segundo orden.

**2.3.5 Luminiscencia ópticamente estimulada**

La luminiscencia ópticamente estimulada, (OSL por su nombre en inglés: *Optical Stimulated Luminescence*), se produce en materiales previamente irradiados y posteriormente estimulados con luz. El fenómeno fue inicialmente reportado por Edmond y Henri Becquerel, ellos observaron que en sulfatos de calcio y zinc irradiados se producía fosforescencia al colocarlos bajo luz infrarroja [Yukihara, *et. al.*, 2011]. Recientemente, la OSL ha sido utilizada para realizar datación geológica de minerales. Así mismo, los materiales que presentan el fenómeno de OSL han sido utilizados para dosimetría personal, dosimetría médica y espacial.

La OSL ocurre porque la energía óptica provoca la recombinación de defectos electrónicos generados durante el proceso de irradiación. Existen tres formas de provocar esta recombinación electrónica, en la primera de ellas se utiliza una estimulación continua de la muestra, este tipo de estimulación es conocida como longitud de onda continua (CW-OSL, CW = *continuous-wave*). Otro tipo de estimulación óptica se hace de forma pulsada POSL (P = *pulsed*), en este tipo de OSL se recurre al uso de pulsos de estimulación ópticos más cortos que los tiempos de vida del centro de emisión luminiscente. En el tercer tipo de luminiscencia la estimulación se hace utilizando una rampa lineal de estimulación de luz (LM-OSL, LM = *linear modulation*). Con los tres tipos de estimulación se logra la recombinación de trampas y huecos y con ello la emisión de un fotón el cual es medible, sin

embargo, la forma del gráfico es ligeramente diferente. Para el desarrollo de esta tesis se utilizó la CW-OSL, la cual se describe a continuación.

### **Luminiscencia ópticamente estimulada por onda continua (CW-OSL)**

Las muestras estimuladas mediante CW-OSL son expuestas a luz constante, es requisito que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de estimulación sea diferente que la  $\lambda$  de emisión del fósforo para poder discriminar entre una longitud de onda y otra. La recombinación ocurrida por efecto de la energía óptica puede o no seguir una cinética de primer orden, por cuestiones prácticas se describe una recombinación de primer orden, este modelo muestra porqué la intensidad OSL decae exponencialmente durante la estimulación. Si consideramos que  $n$  es la concentración de electrones atrapados luego del proceso de irradiación y  $p$  la probabilidad de transición por unidad de tiempo, entonces el cambio de la concentración  $n$  con respecto al tiempo puede describirse a través de la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -np \dots\dots\dots \text{Ecuación (8)}$$

Donde: el signo  $-$  indica la desocupación de los electrones en las trampas con respecto al tiempo dada la probabilidad  $p$ . Al resolver esta ecuación diferencial se llega a que la concentración de electrones atrapados decae con respecto al tiempo de estimulación de acuerdo con la siguiente expresión:

$$I_{OSL}(t)\alpha \frac{dn}{dt} = n_0 p e^{-pt} \dots\dots\dots \text{Ecuación (9)}$$

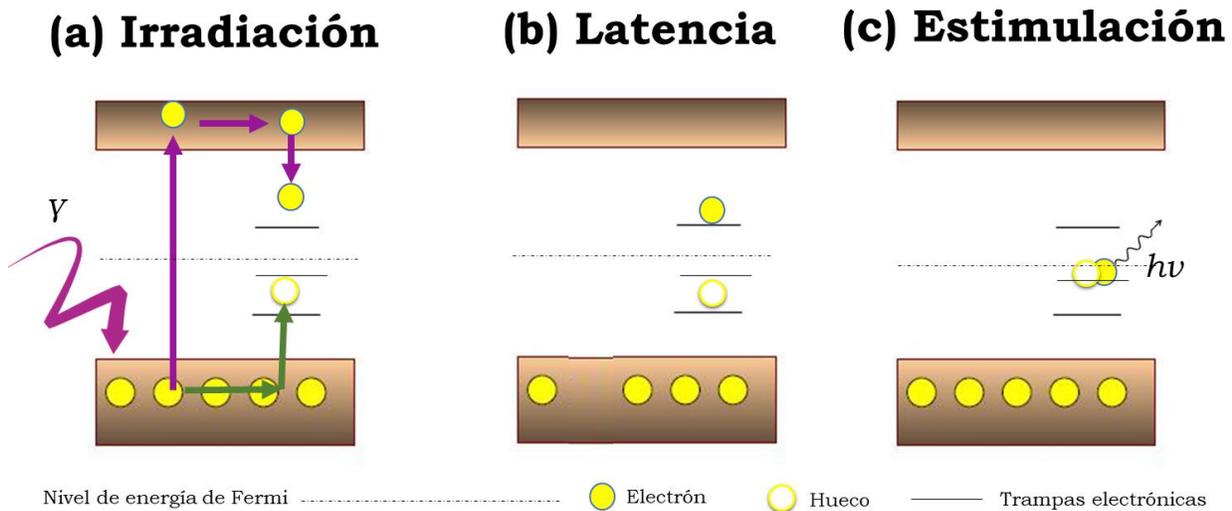
En la ecuación anterior,  $n_0$  representa la concentración inicial de las cargas atrapadas, se asume que los electrones se recombinan con huecos inmediatamente después de la estimulación, por lo tanto, la intensidad de la luz emitida es proporcional a la velocidad de escape de los electrones  $dn/dt$  [Yukihara, *et. al.*, 2011].

Una descripción más detallada de cómo ocurren los procesos TL y OSL se describe en la sección 2.4 de esta tesis.

## 2.4 ¿Cómo ocurren la TL y la OSL?

Estos fenómenos se presentan en materiales semiconductores y aislantes que tienen estados intermedios en su banda prohibida [Boss, 2007]. El proceso mediante el cual se producen se describe a continuación mediante el modelo de bandas de energía:

- i. *Irradiación y latencia:* La irradiación produce electrones libres desde la banda de valencia hacia la banda de conducción que viajan a través del sólido, posteriormente caen a trampas para electrones (vacancias), localizadas por encima del nivel de energía de Fermi. Como consecuencia de la migración de los electrones se producen huecos, éstos migran desde la banda de valencia a trampas para huecos en la banda prohibida del material, por debajo del nivel de energía de Fermi, Figura 2.14(a).
- ii. *Latencia:* Los electrones y huecos permanecen en las trampas hasta que un estímulo les proporcione la energía necesaria para liberarse y recombinarse, el periodo comprendido entre la irradiación y la estimulación se conoce como latencia, Figura 2.14(b)
- iii. *Estimulación térmica (TL) u óptica (OSL):* El material irradiado se estimula con calor o luz, la estimulación excita los niveles vibracionales de la red cristalina y transfieren la energía cinética necesaria a los electrones y huecos, retenidos en sus respectivas trampas, para escapar y recombinarse, y emitir fotones (Figura 2.14(c)).



**Figura 2.14** Diagrama de bandas para explicar los fenómenos de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.

Existen factores ambientales que modifican la respuesta final TL y OSL durante el periodo de latencia de un material: la luz visible y la temperatura ambiente. La luz visible

puede estimular a los electrones contenidos en las trampas y promover su liberación. La temperatura provoca la liberación los defectos electrónicos superficiales y en consecuencia una pérdida de la información en el material [Furetta y Weng, 1998], por estas razones los materiales irradiados se mantienen en la obscuridad y a temperatura ambiente.

## **2.5 Dosimetría de radiaciones**

La radiación ionizante es utilizada en muchos campos de la ciencia y en la vida cotidiana. Por ejemplo, en medicina nuclear la radiación es utilizada en tratamientos de pacientes con cáncer o para obtener imágenes de rayos X de pacientes con posible ruptura de un hueso. Otro uso importante a nivel mundial es en la industria alimenticia, donde diariamente son irradiadas toneladas de alimentos para eliminar los virus, bacterias y hongos que contienen. No obstante, la radiación no es perceptible a los sentidos y después de cierto límite puede ser perjudicial, ocasionando daños genéticos o cáncer en las personas [Meinhold, *et. al.*, 1993]. Para detectar y medir la dosis de radiación se desarrollan materiales que sufran algún efecto ocasionado por la radiación. Los dosímetros de estado sólido presentan los fenómenos de termoluminiscencia y/o luminiscencia ópticamente estimulada e idealmente tienen una respuesta proporcional a la dosis absorbida.

Los materiales que se utilizan como dosímetros deben cumplir con ciertas características mínimas para dar confiabilidad a las mediciones y garantizar la seguridad del personal que trabaja con radiación ionizante, estas características fueron establecidas por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (*International Commission on Radiological Protection*, ICRP) en 1977 y aceptadas en 1982 por la Organización Internacional de Estándares en 1982 (*International Standards Organization*, ISO), dichos organismos recomiendan estudiar en los dosímetros su intervalo lineal de respuesta ante la dosis, la dependencia con la energía de irradiación, reproducibilidad de la señal, estabilidad térmica y pérdida de la señal durante el almacenamiento (*fading*) [McKever, 1983].

## **2.6 Síntesis de materiales luminiscentes**

El sólido sin defectos y completamente puro no existe por las razones termodinámicas previamente discutidas. Los defectos son útiles para la obtención de materiales luminiscentes porque introducen niveles energéticos intermedios en la banda prohibida que sirven para almacenar los defectos electrónicos producidos durante la excitación del material con alguna fuente externa como la radiación ionizante. Las propiedades de los materiales están determinadas por su estructura cristalina y composición química [Xu, 2010],

experimentalmente existen formas de incrementar el número de defectos en un material introduciendo impurezas, variando la temperatura o el método de síntesis.

Al introducir una impureza en un sólido hay algunas reglas empíricas que sirven para guiar el proceso de síntesis: se recomienda que el radio del ion impureza sea parecido al del ion a sustituir en  $\pm 15\%$ , que la valencia no varíe en  $\pm 1$  unidad y que ambos iones cristalicen en el mismo sistema cristalino, esto con el objetivo de formar una disolución sólida en la que las impurezas se dispersen libres y uniformemente en el sólido sin crear grandes distensiones en la red que provoquen la aparición de una nueva fase o precipitados [Callister, 1995].

Uno de los métodos utilizados para la obtención de sólidos cristalinos es el método cerámico o método tradicional, consiste en mezclar los reactivos de partida en cantidades estequiométricas y someter la mezcla a un tratamiento térmico a alta temperatura, la ventaja de este tipo de síntesis es la de favorecer la formación de partículas de tamaño micrométrico, pero se requieren altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados.

Existen otros métodos conocidos como no convencionales en los que se requieren condiciones más suaves de reacción, algunos de estos métodos de síntesis favorecen la formación de vacancias en los sólidos como la síntesis por combustión [Li, *et. al.*, 2015] o vía reacciones de metátesis [Gillan y Kaner, 1996]. Para el desarrollo de esta tesis se eligió el método de evaporación del disolvente por ser un método fácil, rápido y barato. Este método permite que se los iones de los reactivos comiencen a interactuar durante la evaporación del disolvente, así mismo se favorece una lenta nucleación de los cristales del sólido y tiene la ventaja de no requerir una rampa de calentamiento porque la temperatura de trabajo es constante [Rudolph, *et. al.*, 2015].

## **2.7 Caracterización de materiales**

Una vez que se tiene sintetizado un compuesto es importante caracterizarlo para conocer la fase cristalina, morfología superficial y composición química del mismo. Para cumplir con este objetivo existen diferentes técnicas enfocadas en obtener información sobre las propiedades físicas, químicas y estructurales de un material. En el caso de sólidos cristalinos se recurre a técnicas como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido que en conjunto permiten obtener información relevante acerca de la estructura, morfología y composición química de un material.

### 2.7.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética comprendidos en la región del espectro electromagnético entre 0.05 y 125 KeV, se producen por el bombardeo sobre un metal con electrones; son utilizados para hacer la identificación de la fase cristalina de un material, estimar distancias interplanares del sólido, las dimensiones de su celda unidad y ángulos de enlace, esta técnica permite incluso identificar y cuantificar la formación de fases secundarias.

En difracción de rayos X de polvos una muestra presuntamente cristalina se irradia con rayos X, el haz llega a la superficie del material donde una porción es dispersada y otra porción del haz penetra e interacciona con los electrones de átomos más profundos y posteriormente es difractado. Este proceso se repite  $n$  veces en un material, produciéndose interferencias constructivas y destructivas de los rayos X. En 1907 Louis Bragg modeló la difracción de rayos X producida por un cristal, Figura 2.15, cuando el haz impacta con la superficie del cristal forma un ángulo  $\theta$ , la difracción del haz es consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R, de ahí Bragg estableció la relación:

$$AP + PC = n\lambda \dots \dots \dots \text{Ecuación (10)}$$

En esta expresión  $n$  es un número entero. La radiación difractada estará en fase en OCD y se cumple también la siguiente condición:

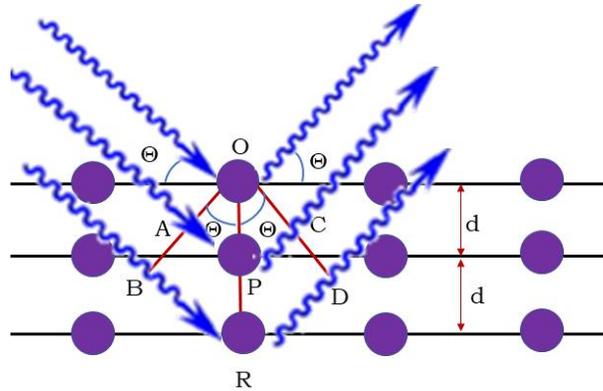
$$AP = PC = d \sin \theta \dots \dots \dots \text{Ecuación (11)}$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Cuando el haz forma interferencia constructiva forma un ángulo  $\theta$  con el cristal y la condición para observar la difracción es:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots \text{Ecuación (12)}$$

La expresión anterior es conocida como ley de Bragg y permite establecer que los rayos X son difractados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición mostrada abajo, para los demás ángulos las interferencias son destructivas [Skoog, *et. al.*, 2001].

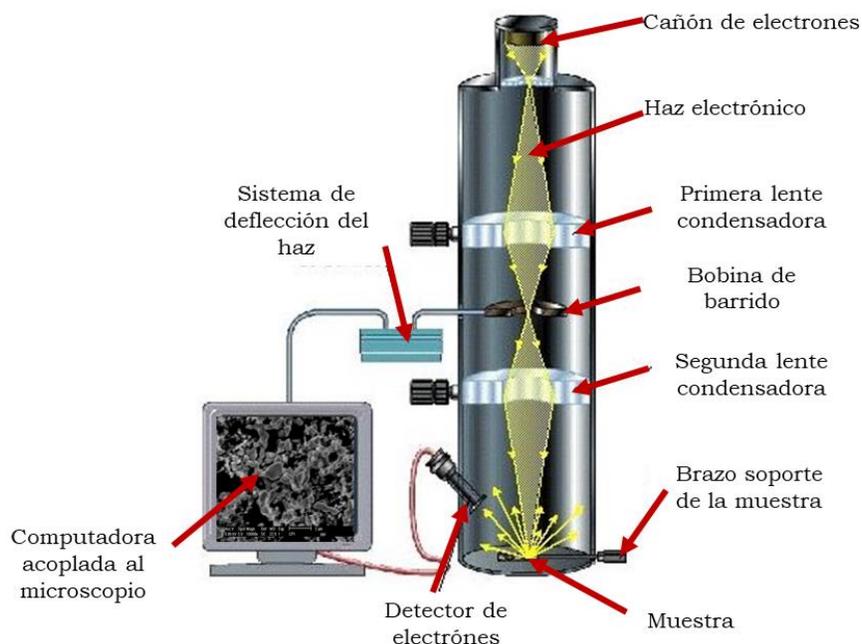
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \dots \dots \dots \text{Ecuación (13)}$$



**Figura 2.15** Difracción de rayos X producida por un cristal.

### 2.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos y sus características morfológicas. La Figura 2.16 muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido. Una muestra analizada por esta técnica es introducida al microscopio con alto vacío ( $\sim 10^{-10}$ - $10^{-11}$  Torr), los microscopios tienen un filamento emisor de electrones, en el cual se hace pasar una diferencia de potencial para producir electrones, estos viajan a través de un arreglo de lentes y bobinas electromagnéticas que dirigen al haz electrónico hacia la superficie de la muestra. El haz electrónico penetra la superficie de la muestra e interacciona con los átomos que la conforman.



**Figura 2.16** Diagrama que muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido.

Una vez que el haz electrónico interactúa con la muestra se producen electrones secundarios, electrones Auger y rayos X. Cuando se obtienen imágenes de la superficie del material se detectan electrones secundarios, su señal es enviada a un procesador que convierte la señal de los electrones en una imagen de la superficie del material. Esto ocurre porque el haz electrónico barre la muestra para generar una imagen punto a punto, para generar la imagen se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada con la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del detector, con lo que se obtienen las características topográficas de la superficie del material [Gasga y Yacamán, 1995].

### 2.7.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva y Mapeo Elemental

Como el uso del microscopio electrónico de barrido es relativamente sencillo pueden acoplarse fácilmente detectores para realizar otras técnicas analíticas de identificación, como un detector de rayos X característicos provenientes de transiciones electrónicas en los átomos, este es el principio del análisis por EDS. Durante la obtención de una microscopía electrónica de barrido una muestra es bombardeada con electrones, si estos tienen suficiente energía se producen rayos X característicos para cada especie atómica en el sólido [Gasga y Yacamán, 1995]. Los rayos X característicos emiten con una longitud de onda determinada

asociada a cada elemento y por lo tanto se logra hacer el análisis de la composición elemental de la muestra. Para este análisis los rayos X al interactuar con el detector son convertidos en carga por la ionización de los átomos, luego la carga se convierte en una señal de voltaje expresada en keV y finalmente la señal de voltaje llega a un procesador donde se forma un espectro que indican los voltajes relacionados con los elementos en una muestra, adicionalmente, es posible superponer la intensidad de los rayos X de una emisión característica para un elemento sobre una imagen de barrido, esto permite mostrar la distribución de ese elemento en la muestra, generando un mapeo elemental.

# CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

*“We are trying to prove ourselves wrong as quickly as possible, because only in that way can we find progress.”*

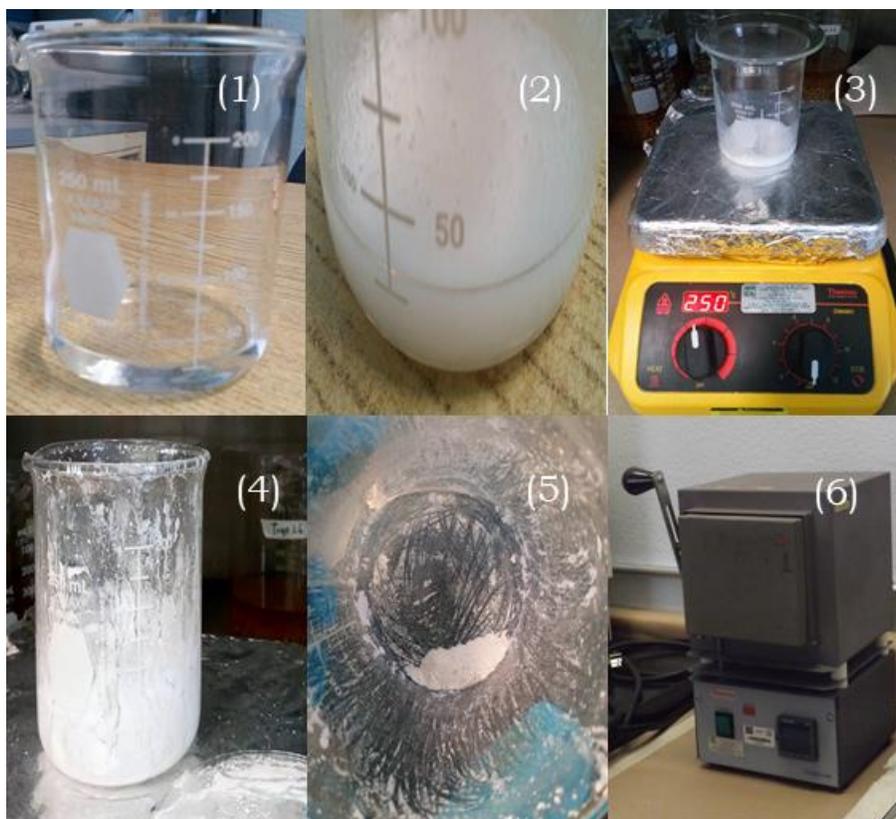
Richard Feynman

En este capítulo se describe el procedimiento experimental realizado para la síntesis de los compuestos, su análisis estructural, morfológico, químico y luminiscente.

## **3.1 Síntesis de compuestos de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ (TR=Eu, Ce, Tb y Tm) por el método de evaporación del disolvente**

Este método de síntesis consiste en disolver todos los reactivos en algún disolvente para promover el contacto entre los reactivos, posteriormente se evapora el disolvente y el polvo resultante es calcinado a alta temperatura, 900°C en este caso. Para la síntesis del pirofosfato de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) se usó como fuente de estroncio el precursor cloruro de estroncio hexahidratado ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 99.9%) y como fuente de fósforo el reactivo dihidrogenofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) (Sigma Aldrich 99.9%); ambos precursores fueron mezclados, en proporción estequiométrica, en agua desionizada con agitación constante durante 5 minutos, la mezcla de reacción fue colocada posteriormente en una parrilla a 250 °C durante 40 minutos hasta lograr la evaporación total del agua. Los polvos resultantes fueron molidos en un mortero de ágata y calcinados en un crisol de porcelana a 900 °C por 18 horas, Figura 3.1. Para introducir la impureza en la red cristalina del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , el procedimiento fue análogo al descrito en el párrafo anterior y se añadieron a la mezcla de reacción, dependiendo del tipo de impureza a incorporar, sales de  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{TmCl}_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$  (Sigma Aldrich 99.9%) en cantidades estequiométricas. Para llevar a cabo la

sustitución catiónica del  $\text{Sr}^{2+}$  en la matriz, se propone el mecanismo de sustitución de tres equivalentes de  $\text{Sr}^{2+}$  por dos equivalentes de la tierra rara  $\text{TR}^{3+}$ .



**Figura 3.1** Imágenes del proceso de síntesis. (1) Agua desionizada, (2) Reactivos disueltos, (3) Evaporación del disolvente, (4) y (5) Polvos, (6) Mufla.

### 3.2 Caracterización morfológica, química y estructural

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico y mapeo elemental (EDS y EMA). Para el análisis por DRX los polvos son colocados en un porta muestras de vidrio y fueron colocados en un difractómetro Bruker modelo D8 ECO. Los patrones de difracción se midieron en un intervalo  $2\theta$  desde  $20$  a  $70^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  con rayos X característicos provenientes de una fuente de cobre, y una longitud de onda  $\text{Cu-K}_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ . Para realizar las microscopías electrónicas, el análisis químico y el mapeo elemental los polvos del material son colocados sobre una cinta de carbono, Figura 3.2, e introducidos en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390LV, las imágenes se colectaron con un voltaje de aceleración de  $20 \text{ kV}$  y un tamaño de spot de  $25$  y  $40$ .



**Figura 3.2** Cinta de carbono con polvos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  para su posterior análisis mediante microscopia electrónica de barrido.

### 3.3 Análisis luminiscente

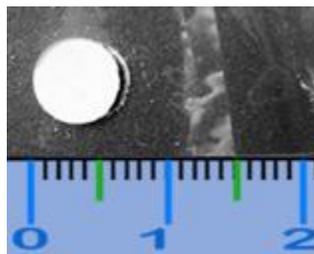
Los materiales sintetizados fueron analizados mediante cátodoluminiscencia (CL), fotoluminiscencia (PL y PLE), radioluminiscencia (RL), termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL). A continuación, se describe el procedimiento realizado en cada análisis.

#### 3.3.1 Fotoluminiscencia

Las mediciones de PL y PLE se realizaron en un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluoro-Max-P. Para la obtención de los espectros PL las  $\lambda_{\text{ex}}$  fueron de 262, 613, 260 y 369 nm en  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (Ce, Eu, Tb y Tm). Las  $\lambda_{\text{em}}$  de los espectros PLE fueron de 350, 396, 543 y 451 nm. En ambos casos la obtención de los espectros se utilizó un paso óptico de 1 nm.

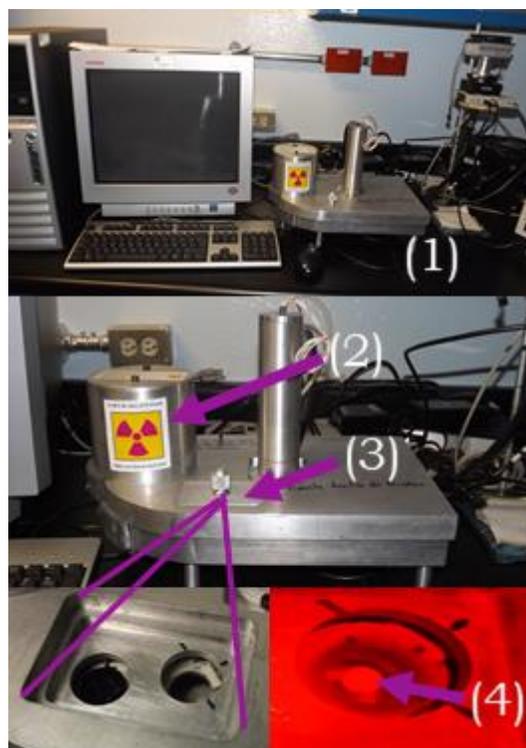
#### 3.3.2 Radioluminiscencia

Se pesaron 50.0 mg de cada muestra de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 y 10.0 % mol) ( $\text{TR}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) y se colocaron en una prensa hidráulica a 2 toneladas por un tiempo de un minuto para obtener pastillas de 6.0 mm de diámetro y 1.0 mm de espesor, Figura 3.3.



**Figura 3.3** Pastilla de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  utilizadas en el estudio de radioluminiscencia.

Las pastillas se colocaron sobre cinta adhesiva transparente y se adhirieron en una base plástica, Figura 3.4, la cual se introdujo en el equipo para realizar las mediciones de RL.



**Figura 3.4** Equipo RL con fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  blindada. (1) Equipo RL conectado a una computadora de escritorio, (2) Fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  blindada, (3) Entrada de muestras y (4) Pastilla para lectura RL.

Las pastillas fueron expuestas durante ~5 minutos a radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  con actividad de  $4.81 \mu\text{Ci}$  al 17 de mayo de 2018. Se modificaron los tiempos de adquisición (entre 500-1000 ms), las rejillas de dispersión de la luz (300 nm y 500 nm) y el voltaje del tubo fotomultiplicador para determinar las condiciones óptimas de obtención de los espectros RL, las condiciones finales de análisis se resumen en la Tabla 3.1 Debido a la baja respuesta del espectro RL en algunas pastillas las muestras marcadas con asterisco fueron analizadas en polvo.

**Tabla 3.1** Condiciones de adquisición de los espectros RL.

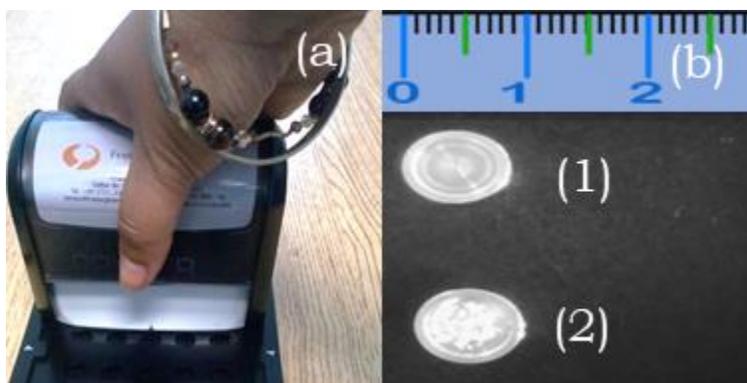
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR	Rejillas de dispersión (nm)	Tiempo de adquisición (ms)	Voltaje del tubo fotomultiplicador (V)
*Eu <sup>3+</sup>	500	500	700
*Ce <sup>3+</sup>			800
Tb <sup>3+</sup>			700
Tm <sup>3+</sup>			

### 3.3.3 Cátodoluminiscencia

Un portaobjetos de aproximadamente 1x0.5 cm se cubrió con cinta de carbono, y sobre ella se distribuyó la muestra de forma homogénea. Posteriormente se introdujeron a una cámara con vacío donde se hizo incidir el haz de electrones sobre la muestra, los electrones fueron acelerados con un voltaje de 2.5 kV y una corriente de 0.1 mA. La emisión de luz de la muestra es captada por una fibra óptica de 1 nm, la cual dirige la luz emitida hacia la entrada del espectrofluorímetro es Horiba Jobin-Yvon Fluoro-Max-P. Los espectros de cátodoluminiscencia se midieron con un paso óptico de 1 nm.

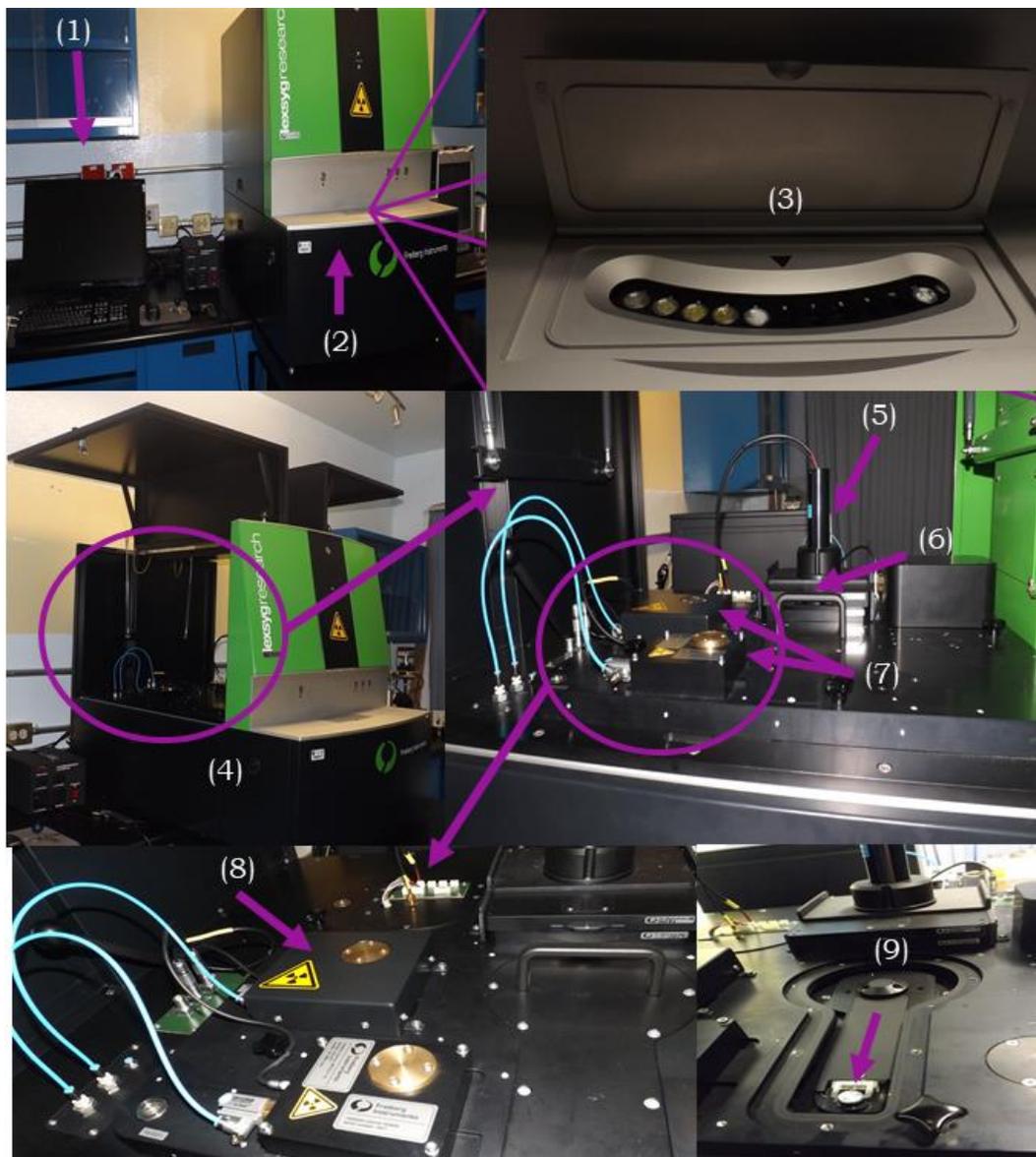
### 3.3.4 Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada

Para los análisis luminiscentes, los polvos de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> se molieron en un mortero de ágata y se seleccionaron con un tamaño de partícula <149 μm para su posterior análisis TL y OSL. Se pesaron 1.0 mg de polvos y se colocaron en discos de aluminio de 8 mm de diámetro y 0.5 mm de profundidad, los polvos se adhirieron sobre los discos utilizando un aceite de silicona, Figura 3.5.



**Figura 3.5** Colocación del aceite de silicona sobre discos de aluminio (a) y discos utilizados para las lecturas TL y OSL sin polvo adherido (1) y con polvo adherido (2) (b).

Posteriormente, los discos con las muestras fueron colocados en el equipo *TL/OSL Lexsyg Research* (Figura 3.6.), para realizar la medición de las lecturas de fondo TL y OSL previas a la irradiación. El equipo cuenta con dos fuentes de radiación ionizante blindadas, una de partículas  $\alpha$  de  $^{241}\text{Am}$  y otra de partículas beta de  $^{90}\text{Sr}$ . El equipo es de funcionamiento automático que puede controlarse mediante un software instalado en una computadora y cuenta con un carrusel para colocar hasta 80 muestras), las cuales se toman mediante un brazo mecánico que coloca los discos en la posición de irradiación o de lectura TL/OSL. La estimulación de las muestras puede hacerse mediante calor (hasta  $700^{\circ}\text{C}$ , a partir de  $500^{\circ}\text{C}$  se requiere gas nitrógeno) o luz con una longitud de onda de 458 (azul), 525 (Verde) y 850 nm (Infrarroja). Para realizar la detección de los fotones de luz que emiten las muestras el equipo cuenta con un tubo fotomultiplicador y 6 arreglos diferentes de filtros ópticos centrados en 365, 410 y 525 nm.

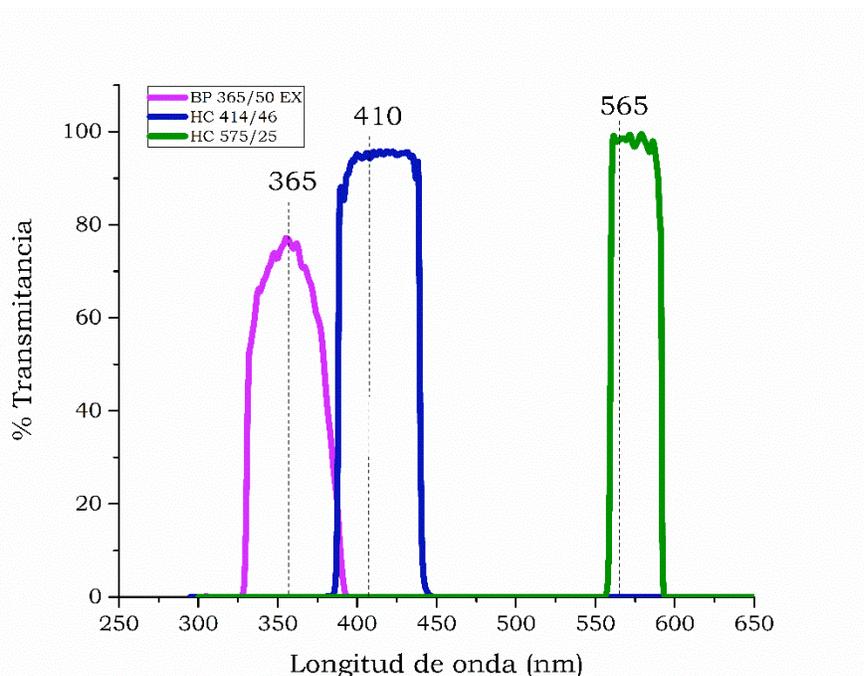


**Figura 3.6** Equipo Lexsyg Research utilizado para los análisis TL y CW-OSL. (1) Computadora, (2) Equipo Lexsyg Research, (3) Acercamiento al carrusel, (4) Equipo Lexsyg Research con puertas abiertas, (5) Tubo fotomultiplicador, (6) Filtros ópticos, (7) Fuentes de radiación, (8) Fuente de  $^{90}\text{Sr}$ , (9) Brazo mecánico con muestra de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ .

### Condiciones de análisis

El equipo *TL/OSL Lexsyg Research*, Figura 3.6, tiene diferentes filtros para detectar luminiscencia (TL y OSL) dependiendo de la longitud de onda de emisión de las muestras analizadas, Figura 3.7. Con el objetivo de establecer las condiciones de lectura adecuadas los polvos impurificados ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ ,  $\text{TR}^{3+}=\text{Eu}$ , Ce, Tb y Tm) se irradiaron a una dosis de

prueba de 0.5 Gy y se obtuvieron las curvas TL y OSL. Para los análisis TL posteriores se seleccionó el filtro con el cuál se observó una mayor emisión de luz para cada material, las condiciones para las lecturas TL se muestran en la Tabla 3.2, las lecturas de termoluminiscencia se realizaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de calentamiento donde se observa la curva TL completa.



**Figura 3.7** Intervalos de detección de los filtros del equipo TL/OSL Lexsyg Research.

**Tabla 3.2** Condiciones experimentales de lectura TL de cada muestra\*.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup>	Filtro de detección	Rampa de calentamiento	Temperatura máxima de calentamiento
Eu	410 nm	2°C/s	300 °C
Ce	365 nm		
Tb			400 °C
Tm			

La CW-OSL se analizó a una dosis de prueba de 0.5 Gy, bajo diferentes tipos de luz y potencias de estimulación, se variaron también los tiempos de estimulación y detección. Dado el comportamiento OSL de las muestras, en algunas fue necesario realizar un calentamiento durante la lectura OSL. Las condiciones de análisis se muestran a continuación, Tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Condiciones experimentales de lectura CW-OSL de cada muestra\*.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$	$\lambda$ estimulación (nm)	Filtro de detección (nm)	Potencia de estimulación ( $\text{mW}/\text{scm}^2$ )	Tiempo de estimulación (s)/ Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
Eu	850	410	50	60 s
Ce Tb	550	365	10	90 s/130 $^\circ\text{C}$
Tm	458		50	120

**\*Nota:** Las muestras impurificadas con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  presentaron fosforescencia posterior a la irradiación por lo que se dejaron pasar 2 minutos entre la irradiación y su análisis TL y CW-OSL.

### 3.3.5 Irradiación de las muestras de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ con partícula beta

Para irradiar los polvos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Tb}$  y  $\text{Tm}$ ) se usó una fuente de partículas beta de  $^{90}\text{Sr}$ , incorporada en el equipo *TL/OSL Lexsyg Research*, con una razón de dosis de 0.11 Gy/s. En el caso de las muestras impurificadas con Cerio, Terbio y Tulio la irradiación se realizó también con el irradiador Studsvik de partículas beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , con razón de dosis de 0.16 mGy/s, Figura 3.8.



**Figura 3.8** Irradiador Studsvik de partículas beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . (1) Acercamiento al sitio donde se colocan las muestras.

### **3.4 Estudio de las propiedades dosimétricas del material**

#### **3.4.1 Dosis-respuesta**

Se expusieron los materiales a diferentes dosis de radiación, dependiendo de su sensibilidad, para la irradiación se utilizó una fuente partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$  (dosis entre 1-15 Gy) y otra de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (dosis entre 1-1000 mGy). Posterior a la irradiación se realizaron las lecturas TL y OSL de los materiales. Los intervalos de dosis de radiación suministrados variaron entre 1 mGy y 15 Gy.

#### **3.4.2 Repetibilidad**

Se irradió y analizó por TL (u OSL) cada material durante 10 ciclos, a una dosis de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$  dentro de su intervalo de respuesta lineal, posterior a cada irradiación se realizó la lectura TL u OSL del material. Asimismo, se estudió la repetibilidad de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  blanqueando el primer pico TL, es decir, se utilizó el segundo pico TL, el cual es más estable a temperatura ambiente.

#### **3.4.3 Pre calentamiento térmico**

Los materiales fueron irradiados a una dosis establecida dentro de su intervalo lineal, posterior a la irradiación fueron pre calentados a diferentes temperaturas para posteriormente leer su respuesta TL (este experimento no se hizo en CW-OSL debido a que algunos los materiales requirieron de un calentamiento durante su lectura). Los intervalos de pre calentamiento y la dosis de radiación suministrada en cada material se enlistan en la Tabla 3.4.

#### **3.4.4 Decaimiento de la señal TL y OSL (Fading)**

Se irradiaron los materiales a una dosis dentro de su intervalo lineal y se dejaron pasar diferentes tiempos (entre 2 h y 80 días) posteriores a la irradiación para su lectura TL. Se comparó también el decaimiento de la respuesta de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  al blanquear el primer pico TL. La tabla 3.4 resume los experimentos de dosis respuesta, repetibilidad, pre calentamiento y desvanecimiento realizados en los materiales.

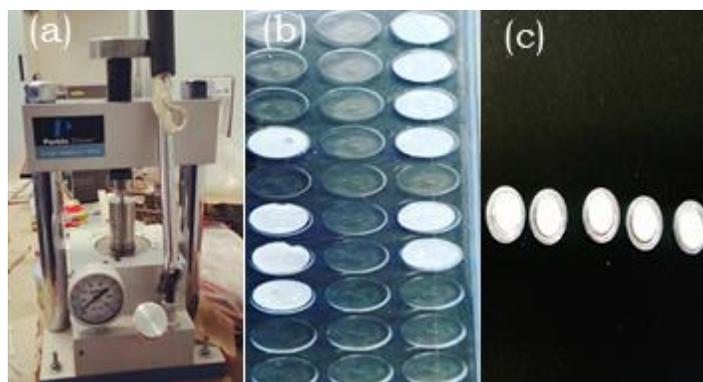
**Tabla 3.4** Experimentos de dosis respuesta, repetibilidad, precalentamiento y desvanecimiento de la respuesta TL y CW-OSL y condiciones experimentales utilizadas para cada material.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> 1% mol	Dosis respuesta (TL/OSL)	Repetibilidad	Blanqueo Térmico	Fading
Eu	1-15 Gy ( <sup>90</sup> Sr)	8 Gy ( <sup>90</sup> Sr) Sin blanqueo	8 Gy ( <sup>90</sup> Sr) 80-250 °C (De 10 °C en 10 °C)	8 Gy ( <sup>90</sup> Sr) Sin blanqueo
Ce	TL: 1 -1000 mGy <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y 1 Gy-5 Gy <sup>90</sup> Sr OSL: 1-250 mGy	TL: 250 mGy con blanqueo a 130 °C OSL: 50 mGy con calentamiento a 130 °C	3 Gy 80-250 °C (De 10 °C en 10 °C)	250 mGy Sin blanqueo  250 mGy Con blanqueo
Tb	TL: 1 mGy- 1000 Gy 1 Gy- 15 Gy OSL: 1 mGy- 1000 Gy	TL: 250 mGy con blanqueo a 130 °C OSL: 250 mGy con calentamiento a 130 °C	80-250 °C (De 10 °C en 10 °C)	250 mGy Sin blanqueo 250 mGy Con blanqueo
Tm	1 mGy-1000 Gy	250 mGy	80-400 °C (De 10 °C en 10 °C)	250 mGy Sin blanqueo

### 3.5 Dosimetría personal

#### 3.5.1 Sinterizado de pastillas de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup>=Ce, Tb y Tm)

Se mezclaron, a temperatura de hielo seco (-78.5 °C), en un crisol de porcelana 1.0 mg de polvo (tamaño de partícula <149 μm) de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup>= Ce, Tb y Tm; 1 % mol) con 30.0 mg de teflón (M-14 tamizado con una malla de 840 μm). La mezcla de polvos y teflón se compactó mecánicamente con un dado de 6.0 mm en una prensa hidráulica, a 2 toneladas durante 1 minuto para obtener pastillas, las cuales fueron colocadas en discos de aluminio, Figura 3.9, y sinterizadas en una mufla con una rampa de calentamiento constante, las condiciones de sinterizado de enlistan en la Tabla 3.5. Finalmente, las pastillas se colocaron en una base de aluminio para alcanzar la temperatura ambiente del laboratorio.



**Figura 3.9** Prensa hidráulica (a), pastillas sin sinterizar (b) y colocadas en discos de aluminio para su sinterizado (c).

**Tabla 3.5** Condiciones experimentales utilizadas en el sinterizado de las pastillas.

$T_i/T_f$ (°C)	Rampa de calentamiento/ enfriamiento	Tiempo en $T_f$ (min)
30/300	9 °C/min	60
300/250	-5 °C/min	60
250/50	-10 °C/min	-

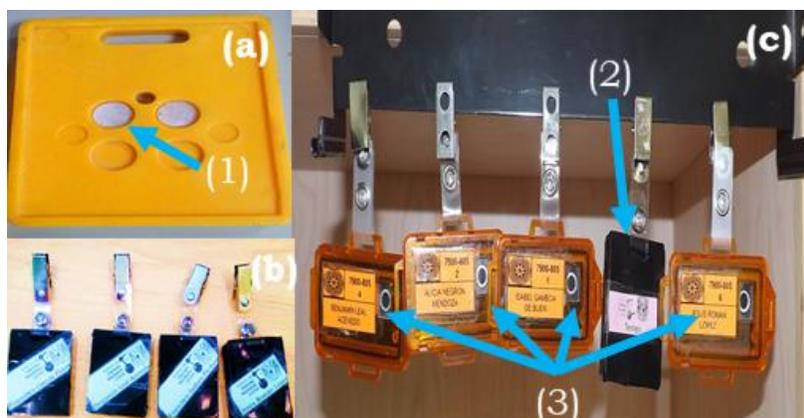
### 3.5.2 Dosimetría

Se leyeron los fondos de las pastillas de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$  (1% mol) ( $TR^{3+} = Ce, Tb$  y  $Tm, 1\%$  mol) y se irradiaron con partículas beta de  $^{90}Sr$  a una dosis de prueba de 0.5 Gy para caracterizar y normalizar cada lote de pastillas, las condiciones de lectura TL fueron las mismas previamente especificadas para cada material (Véase *Tabla 3.1*). Las pastillas se colocaron en soportes acrílicos, estos fueron sellados, etiquetados y entregados, mes a mes durante el periodo de marzo-agosto 2018, a 3 POEs (Personal Ocupacionalmente Expuesto), Figura 3.10, (Dr. Jesús Román López, M. en C. Benjamín Leal Acevedo y Físico Francisco García) y a un auxiliar de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica (Francisco Isidoro Pacheco) del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).



**Figura 3.10** Físico Francisco García antes de entrar a la cámara del Irradiador Semi-Industrial tipo Gamma Beam 651 PT ubicado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN. Con flechas verdes se señalan dos dosímetros de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  en (1).

Se colocó también un dosímetro testigo al interior de la unidad, Figura 3.11. La recolección de los dosímetros de prueba se hizo coincidir con los dosímetros oficiales de los POEs para poder comparar la respuesta del material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  con respecto a los comerciales que renta el ICN. Una vez recolectados los dosímetros de prueba se leyeron en el equipo TL/OSL Lexsyg Research.



**Figura 3.11** Pastillas colocadas al interior del soporte acrílico, en (1) se señala una de las pastillas de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  (a), dosímetros armados antes de entregarse a los POEs y al auxiliar del ICN (b) y dosímetro de prueba colocado en la Unidad de Irradiación junto a los UD802AT usados oficialmente para estimar las dosis de exposición de los POEs, (2) Señala al dosímetro de prueba y (3) a los dosímetros oficiales (c).

# CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

*“If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?”*

Albert Einstein

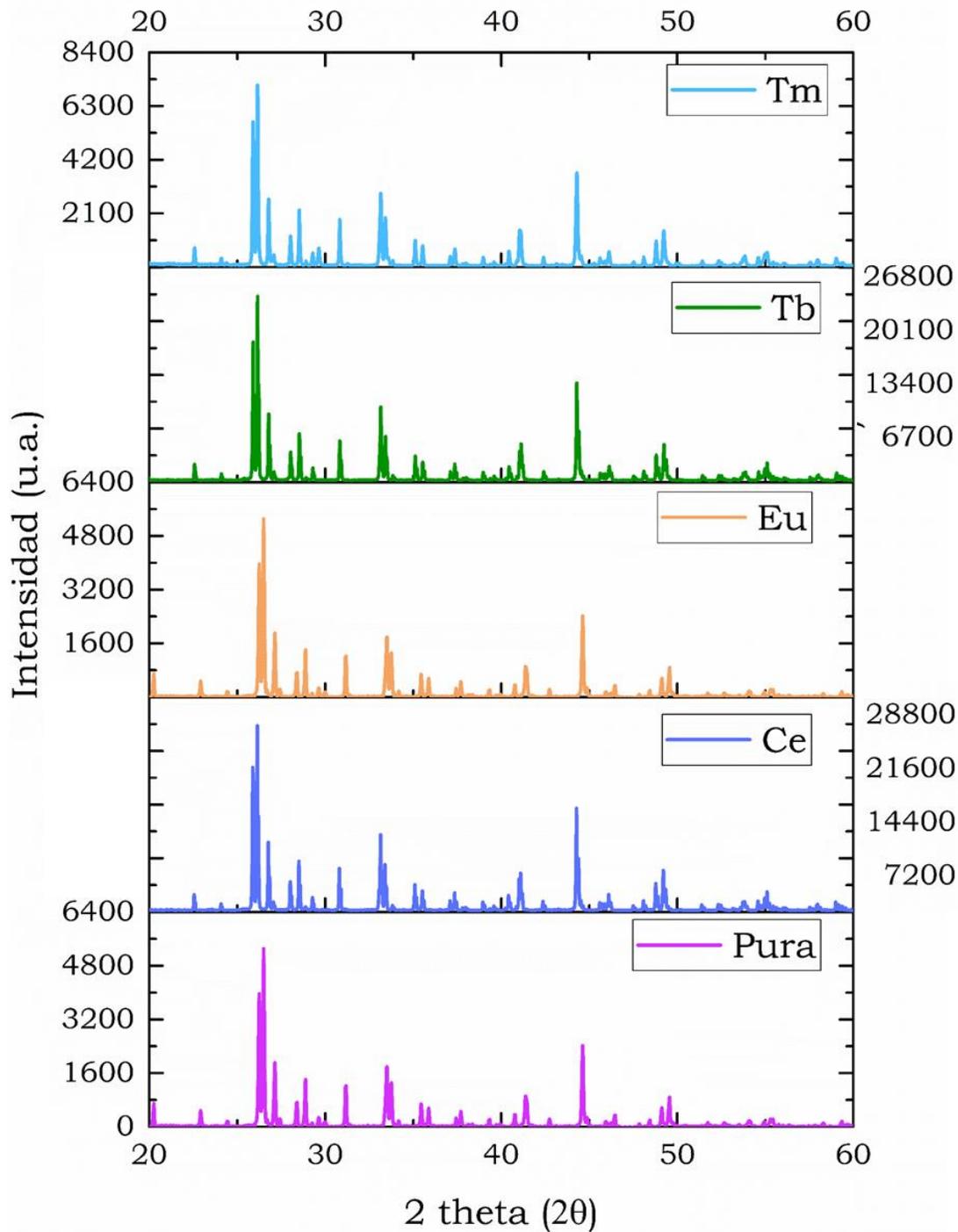
En este capítulo se discuten los resultados más relevantes en la investigación sobre  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ).

## 4.1 Caracterización morfológica y estructural

Los materiales fueron caracterizados estructuralmente a través de difracción de rayos X, se realizó la indexación de los difractogramas obtenidos. Para obtener información sobre la morfología del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de barrido, este mismo equipo permitió el estudio del análisis composicional de los compuestos y su correspondiente mapeo elemental.

### 4.1.1 Difracción de rayos X

Los polvos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro, impurificados al 1.0 % con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  y calcinados a 900 °C durante 18 horas se estudiaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker modelo D8 ECO, esto debido a que fueron los que presentaron las características luminiscentes (TL y OSL) más promisorias. La Figura 4.1 muestra los difractogramas de los compuestos. Las reflexiones del compuesto puro se compararon contra las publicadas con la Tarjeta 00-024-1011 del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) (Ver anexos) correspondientes al  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sistema ortorrómbico con grupo espacial 62 ( $\text{P}_{nma}$ ), se observa una correspondencia en la posición de las reflexiones, la intensidad crece considerablemente con las impurezas de Ce y Tb intensidad lo que indica un mayor grado de cristalinidad.



**Figura 4.1** Difractogramas del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro y con impurezas de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  al 1.0 % mol.

Se realizó la indexación de los difractogramas de cada compuesto impurificado, la Tabla 4.1 hace una comparación entre los ángulos  $2\Theta$  para la reflexión con  $I_{\max}$  en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro con respecto a las muestras impurificadas. Los materiales con impureza al 1.0 % mol de Ce, Tb y Tm tuvieron un desplazamiento hacia menores valores de  $2\Theta$ , de acuerdo con la ley de Bragg hubo un cambio en la red por introducción de las impurezas, mismas que no difieren en un radio iónico en más de un 10 % con respecto al  $\text{Sr}^{2+}$  (Radio iónico con número de coordinación 9  $\text{Ce}^{3+}$ : 1.32 Å,  $\text{Eu}^{3+}$ : 1.45 Å,  $\text{Tb}^{3+}$ :1.42 Å,  $\text{Tm}^{3+}$ :1.19 Å y  $\text{Sr}^{2+}$ : 1.31 Å). Las diferencias entre el tamaño de las impurezas y el catión original provocan que las distancias originales de la red se modifiquen y por ello hay un corrimiento en el ángulo al cual se observa la reflexión con respecto al material sin impurificar.

**Tabla 4.1** Comparación entre las reflexiones de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro e impurificado.

$(hkl)$	Pura ( $2\Theta$ )	$\text{Ce}^{3+}$ ( $2\Theta$ )	$\text{Eu}^{3+}$ ( $2\Theta$ )	$\text{Tb}^{3+}$ ( $2\Theta$ )	$\text{Tm}^{3+}$ ( $2\Theta$ )
(031)	26.53	26.13	23.53	26.16	26.16

Finalmente utilizando los datos correspondientes a la difracción de rayos X, se calculó el tamaño de los cristales a partir de la ecuación de Scherrer [Patterson, 1939]:

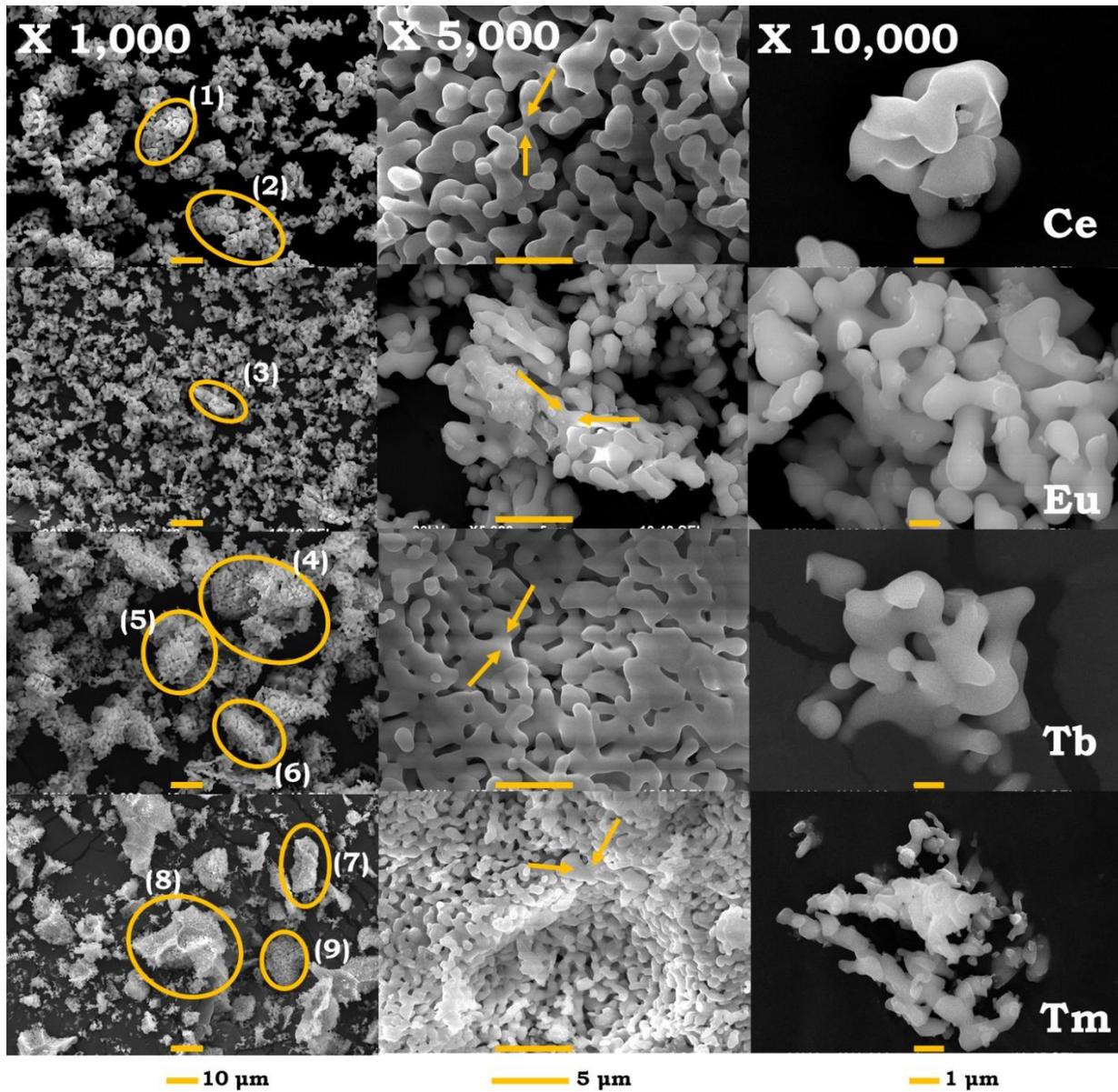
$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta} \dots\dots\dots(3.1)$$

donde  $t$  es el tamaño del cristal en nm,  $K$  es una constante relacionada con la forma del cristal que normalmente toma el valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz utilizado en la difracción en Å (en este caso toma un valor de 1.5406 Å),  $\Theta$  es el ángulo donde se encuentra el pico más intenso y  $B$  es el ancho a la mitad de la altura del pico en ° (grados). El valor de  $t$  representa el tamaño mínimo de un cristalito en un policristal, este parámetro es importante porque las propiedades de un material dependen de los tamaños de los cristalitos [Muniz, *et. al.*, 2016]. En el caso de los pirofosfatos estudiados se estimó un tamaño de cristalito de 85.3, 86.0, 85.3, 82.0 y 85.2 nm para el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro y 1.0 % mol de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  respectivamente, no se observa un cambio significativo en el tamaño del cristalito por adición de la impureza. En 2013, Solanki y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  utilizando tensoactivos y estudiaron el tamaño del cristalito mediante microscopía electrónica de transmisión, encontraron tamaños de cristalito de 22-50 nm; una aparente ventaja del método de síntesis utilizado en el desarrollo de esta tesis,

es que permite la obtención de tamaños de cristalito mayores (82-86 nm) que a su vez permiten la formación de policristales de mayor tamaño, propiedad que podría influir en las propiedades luminiscentes TL y RL del material.

#### 4.1.2 Microscopia electrónica de barrido

La Figura 4.2 muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido, obtenidas con electrones secundarios, de las muestras impurificadas con TR<sup>3+</sup> al 1.0 % mol; las imágenes se adquirieron con ampliaciones de 1,000X, 5,000X y 10,000X. Las muestras emiten electrones secundarios en diferente medida y consecuentemente se obtiene un gráfico de zonas que van del claro al oscuro [Gasga, *et. al.*, 1995], porque las diferentes áreas de la muestra dispersan de diferente manera electrones provenientes de la superficie, esto permite apreciar su morfología superficial. Los materiales impurificados de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formaron granos alargados de diferente forma y tamaño, esto debido a que la fase alfa del compuesto se obtiene a 780 °C [Ropp, 2012] pero a la temperatura de síntesis de 900 °C (18 h) se favoreció su crecimiento, en las micrografías se aprecia cómo estos granos se fueron uniendo unos con otros (flechas amarillas) hasta formar aglomerados más grandes.

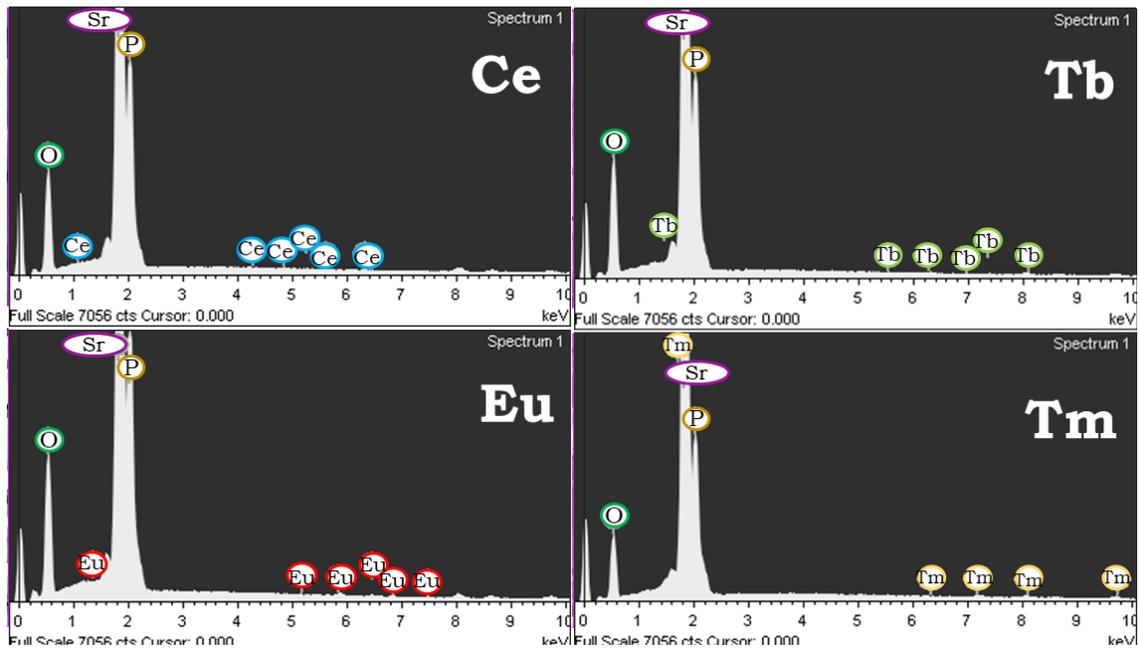


**Figura 4.2** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras impurificadas al 1.0 % mol de  $TR^{3+}$ . Las flechas señalan la unión de algunas partículas debido a la temperatura de síntesis. Los óvalos señalan algunos aglomerados de los polvos con tamaños de (1) 28.5, (2) 14.0, (3) 1.7, (4) 31.6, (5) 26.0, (6) 14.8, (7) 25.0, (8) 32.5 y (9) 16.7  $\mu\text{m}$ .

La técnica permite apreciar que los materiales impurificados con  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  tienden a formar aglomerados más grandes de las partículas que el material impurificado con  $Eu^{3+}$ , este crecimiento del material podría explicar la mayor luminiscencia de estos materiales en la técnica de termoluminiscencia. Una morfología y la tendencia similar del material de formar conglomerados ya se había observado en la síntesis de este material impurificado con iones de Eu, Ce y Mn usando el método de coprecipitación por Yu (2017), Xu (2013) y sus colaboradores.

#### 4.1.2.1 Análisis elemental por EDS

Este análisis se hace a la par de la microscopía electrónica de barrido, cuando el haz electrónico interacciona con la muestra provoca el desprendimiento de electrones de capas internas de los átomos, en consecuencia, un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco situado en la capa interna emitiendo un fotón de rayos X, esta emisión de fotones de rayos X característicos permite identificar los átomos presentes en una muestra. La Figura 4.3 muestra el análisis de la emisión de rayos X característicos en la región espectral de 0 a 10 KeV. La Tabla 4.2 contiene la identificación de algunas las emisiones características observadas en los espectros para los rayos X tipo K, L y M. Esta clasificación se hace de acuerdo con el tipo de transición, por ejemplo, los rayos X tipo K son resultado de una transición electrónica hacia el nivel K.



**Figura 4.3** Análisis elemental por la emisión de rayos X de muestras impurificadas al 1.0 % mol de  $TR^{3+}$ .

**Tabla 4.2** Energías (KeV) y asignación de algunos rayos X del análisis EDS.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr	P	O	TR <sup>3+</sup>
Ce <sup>3+</sup>				<i>L<sub>α1</sub></i> 4.285
				<i>L<sub>β1</sub></i> 4.616
Eu <sup>3+</sup>				<i>L<sub>α1</sub></i> 5.633
				<i>L<sub>β1</sub></i> 6.2
Tb <sup>3+</sup>	<i>L<sub>α1</sub></i> 1.806	<i>K<sub>α1</sub></i> 2.010	<i>K<sub>α1</sub></i> 0.525	<i>M<sub>α1</sub></i> 1.240
				<i>M<sub>β1</sub></i> 1.269
	<i>L<sub>β1</sub></i> 1.871	<i>L<sub>α1</sub></i> 6.273		
	<i>L<sub>β1</sub></i> 2.139	<i>L<sub>β1</sub></i> 6.975		
Tm <sup>3+</sup>				<i>M<sub>α1</sub></i> 1.462
				<i>M<sub>β1</sub></i> 1.503
				<i>L<sub>α1</sub></i> 7.416
				<i>L<sub>β1</sub></i> 8.710

Durante el análisis cuantitativo, se comparó la razón de conteo de rayos X de cada elemento a partir de diferentes áreas de la muestra, y se compararon con respecto a un estándar de composición conocida (para consultar los estándares utilizados véase sección Anexos A.5), el cociente de las intensidades es proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra. Se estableció el % atómico y % peso para los átomos en Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>, la tabla 4.3 muestra los porcentajes promedio de dos diferentes zonas de los materiales, estos estimados se comparan con respecto los esperados teóricamente de acuerdo con las cantidades utilizadas de los precursores durante el método de síntesis.

**Tabla 4.3** Comparación entre el % en peso y atómico experimental y teórico para cada elemento presente en el Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> al 1.0 % mol.

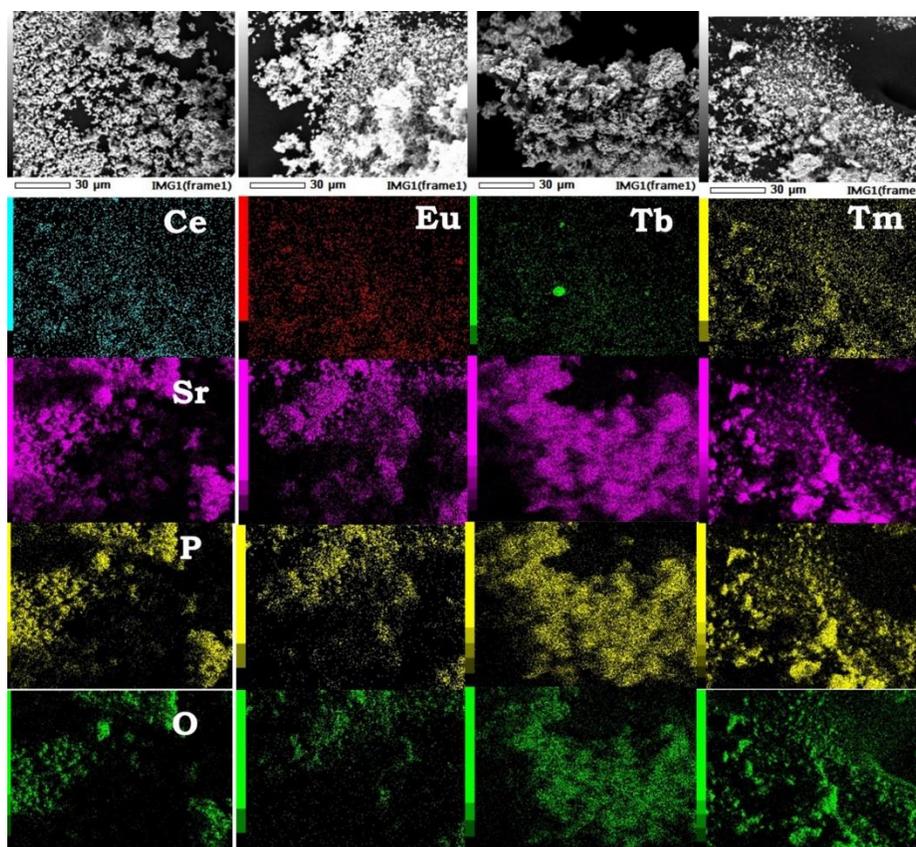
% teórico	Sr	P	O	TR
	49.18 % peso ----- 18.09 % atómico	17.74 % peso ----- 17.59 % atómico	32.08% peso ----- 63.63% atómico	1.00% peso ----- 0.69 % atómico
Ce	47.34 -----	16.22 -----	35.66 -----	0.78 -----
	16.44	15.87	67.62	0.07
Eu	47.42 -----	16.12 -----	35.55 -----	0.91 -----
	16.26	15.90	67.64	0.20
Tb	47.11 -----	16.18 -----	36.43 -----	0.28 -----
	16.44	15.80	67.60	0.16
Tm	54.96 -----	14.57 -----	28.13 -----	2.34 -----
	16.23	15.80	67.58	0.39

Este análisis es una confirmación de la presencia de los elementos en las muestras y sus cantidades, aparentemente, hay una menor cantidad del ion Sr a la esperada en los materiales impurificados con Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>, este hecho podría sugerir la presencia de vacancias catiónicas en los materiales debidas a la introducción de la impureza. Sin embargo, el material impurificado con Tm<sup>3+</sup> parece tener una mayor cantidad de Sr y TR de los esperados, este hecho no es posible pero puede explicarse debido al traslape de las señales de los rayos X  $L_{\alpha 1}$  de Sr (1.806 KeV) y los rayos  $M_{\alpha 1}$  (1.462 KeV) y  $M_{\beta 1}$  (KeV) de Tulio: las energías de los rayos X característicos de estos dos elementos son muy cercanas y la eficiencia de producción de rayos X y la eficiencia de esta técnica (6%) son bajas [Gasga, *et. al.*, 1995], lo que provoca un falso positivo con respecto a la cantidad de Sr y Tm o bien podría deberse a la eficiencia de detección del equipo y la mala resolución. El análisis arroja cantidades menores de las TR, la intensidad de sus rayos X es mucho menor comparada con la de los demás elementos, lo que ocasiona que se subestime la cantidad de cada elemento presente en el compuesto, este hecho podría ser atribuible también a pérdidas en masa durante el proceso de síntesis. Si quisiera hacerse un análisis más fino podrían analizarse más zonas en cada muestra o bien recurrirse a la técnica de espectrometría de dispersión

de longitud de onda WDS (por sus siglas en inglés *wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) que tiene una mayor precisión y resolución que la técnica EDS.

#### 4.1.2.2 Mapeo elemental

Esta técnica detecta, al igual que la anterior, rayos X característicos emitidos por la muestra y los asocia a algún elemento. La Figura 4.4, muestra la imagen de la zona donde se realizó el mapeo para cada uno de los compuestos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ . Se observa una distribución homogénea de los átomos de Sr, P, O, Ce, Eu, Tb y Tm sobre toda la superficie de los materiales, indicando una buena difusión de las impurezas durante la síntesis de los compuestos.



**Figura 4.4** Mapeo elemental de las muestras impurificadas al 1.0 % mol de  $\text{TR}^{3+}$ .

#### 4.2 Análisis luminiscente

Se estudiaron las propiedades de cátodo-, foto-, radio-, termo- luminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada. Se analizó el posible uso de las dos últimas propiedades en el ámbito de la dosimetría de radiación ionizante.

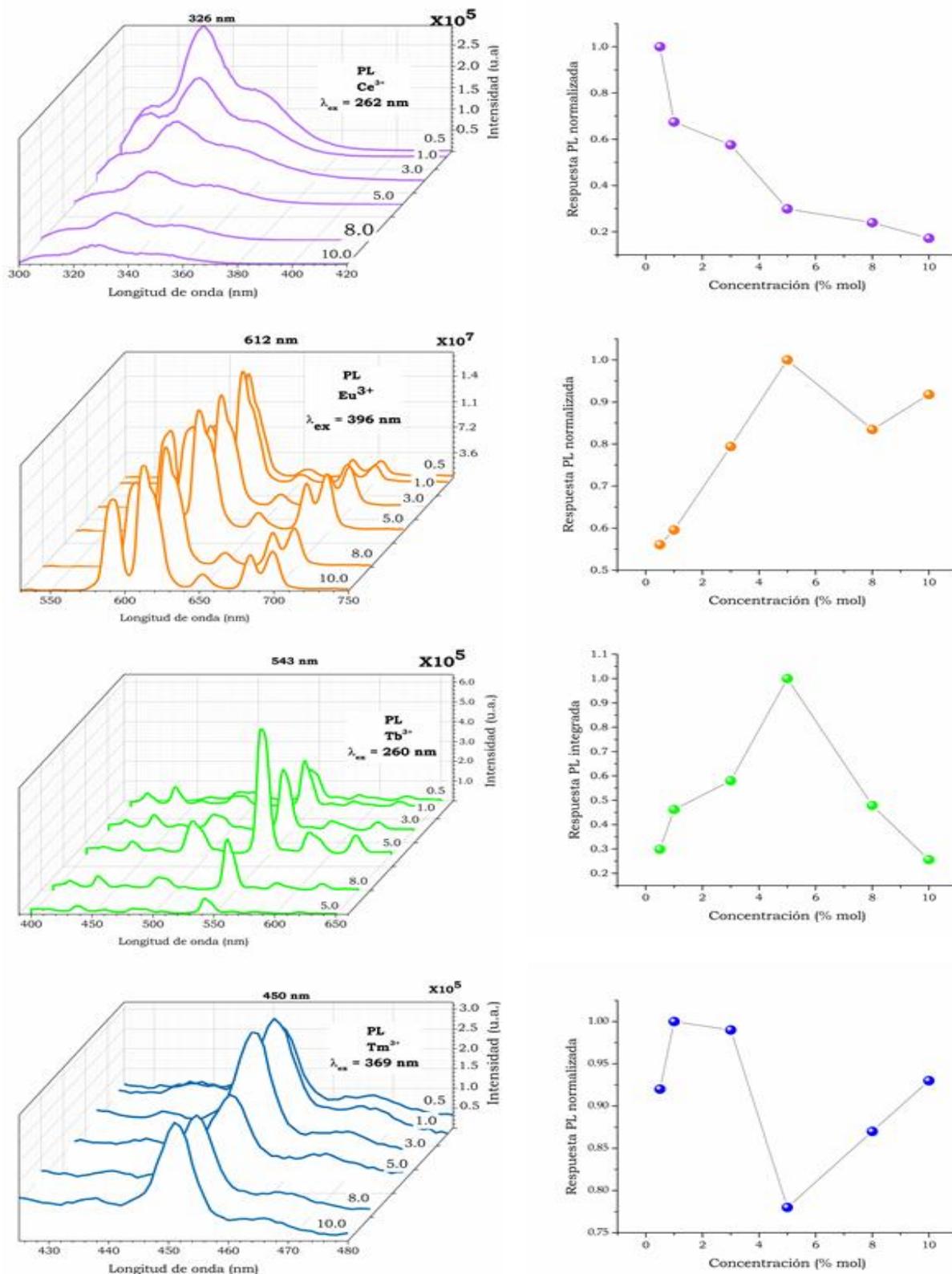
### 4.2.1 Fotoluminiscencia

#### *Espectros de emisión (PL)*

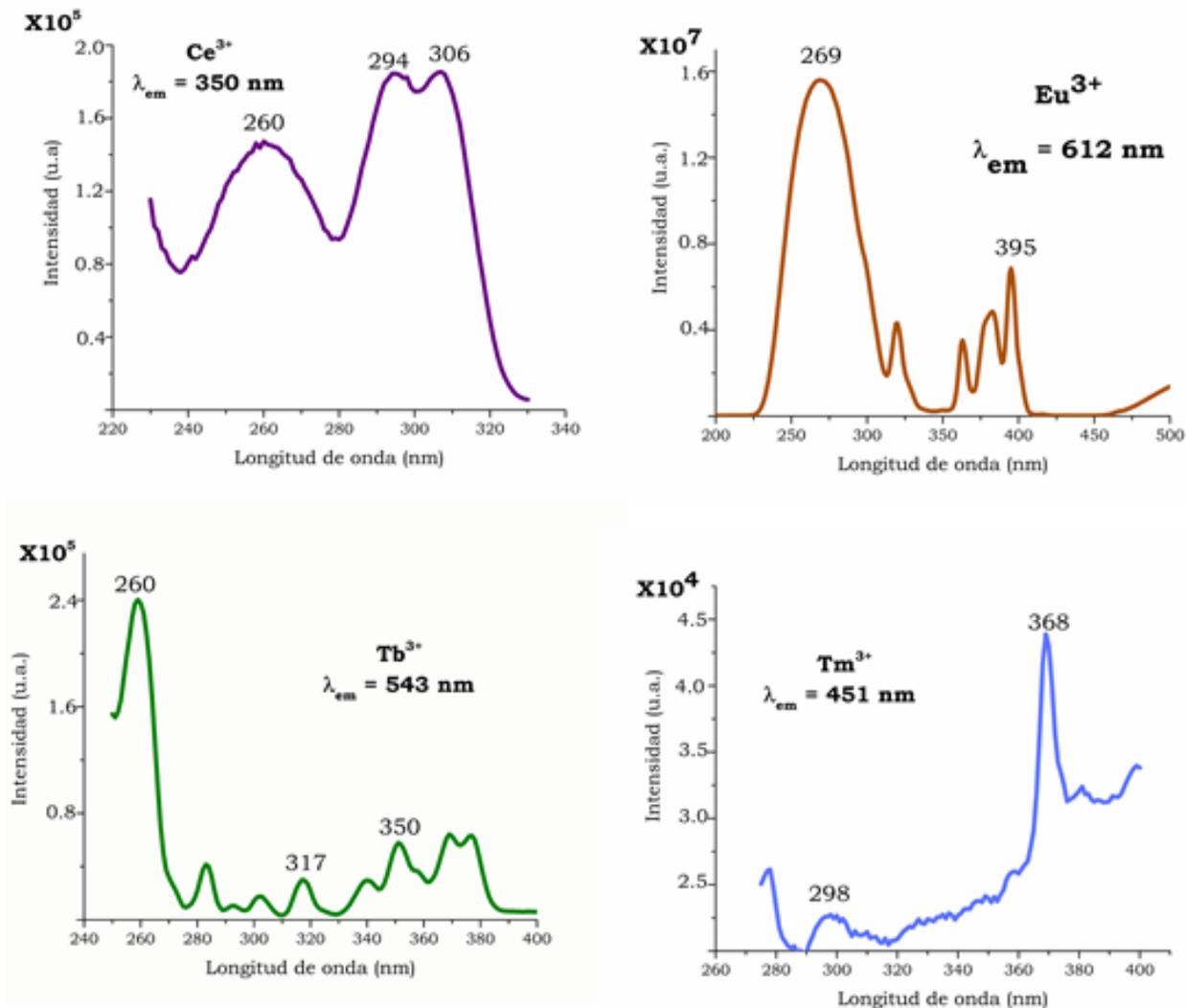
Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  se muestran en la Figura 4.5 (lado izquierdo), la intensidad PL se integró y normalizó con respecto al emisor más intenso para cada serie de compuestos, los gráficos muestran que hay un efecto de *quenching* o inhibición de la luminiscencia por la cantidad de impureza incorporada en la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (lado derecho Figura 4.5). A continuación, se describen los espectros PL obtenidos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  donde  $\text{TR}^{3+}$  es Ce, Eu, Tb y Tm con concentraciones de 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 y 10.0 % mol, las longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) utilizadas fueron de 262, 396, 260 y 369 nm, respectivamente. El espectro PL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  tiene máximos de emisión a 310, 326 y 350 nm ocasionados por la transición entre los niveles  ${}^2\text{D} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ . En el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  la emisión más intensa del espectro se ubica en 615 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) y se encuentra acompañada por otras emisiones a 590 ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), 652 ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ), 683 y 698 ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ) nm, los cuales son asociados a las transiciones electrónicas entre los niveles  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  indicadas entre paréntesis. El espectro PL del material impurificado con  $\text{Tb}^{3+}$  contiene emisiones en 439 ( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ), 487 ( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ), 542 ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ), 582 ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ) y 621 ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) nm, siendo la emisión más intensa la ubicada a 542 nm. El material impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$  emitió a 437 ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ), 450 y 467 ( ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) nm, el máximo de emisión está centrado en 450 nm.

#### *Espectros de excitación (PLE)*

La Figura 4.6 muestra los espectros PLE de las muestras impurificadas que presentaron la PL más intensa, el comportamiento de intensidad PLE registrada sigue el mismo comportamiento que el mostrado en la Figura 4.5. En los espectros PLE se indican algunas longitudes de onda características de las emisiones de los iones de tierras raras, hacia menores longitudes de onda en los espectros PLE de Ce, Tb y Eu se observó una banda ancha ubicada en 260 nm. Para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  la banda se debe a una transferencia de carga entre los iones  $\text{O}^{2-}$  del pirofosfato y la impureza trivalente de Eu. En el caso del material con  $\text{Ce}^{3+}$  la banda a 260 nm es originada por las transiciones características de los niveles 5d tercero y segundo. Para el compuesto con  $\text{Tb}^{3+}$  la banda a 260 nm está relacionada con la transición  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ , la cual es prohibida por spin. Esta banda no se observó en el material impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$ .



**Figura 4.5** Espectros PL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  en función de la concentración (izquierda) y respuesta PL integrada y normalizada (derecha).

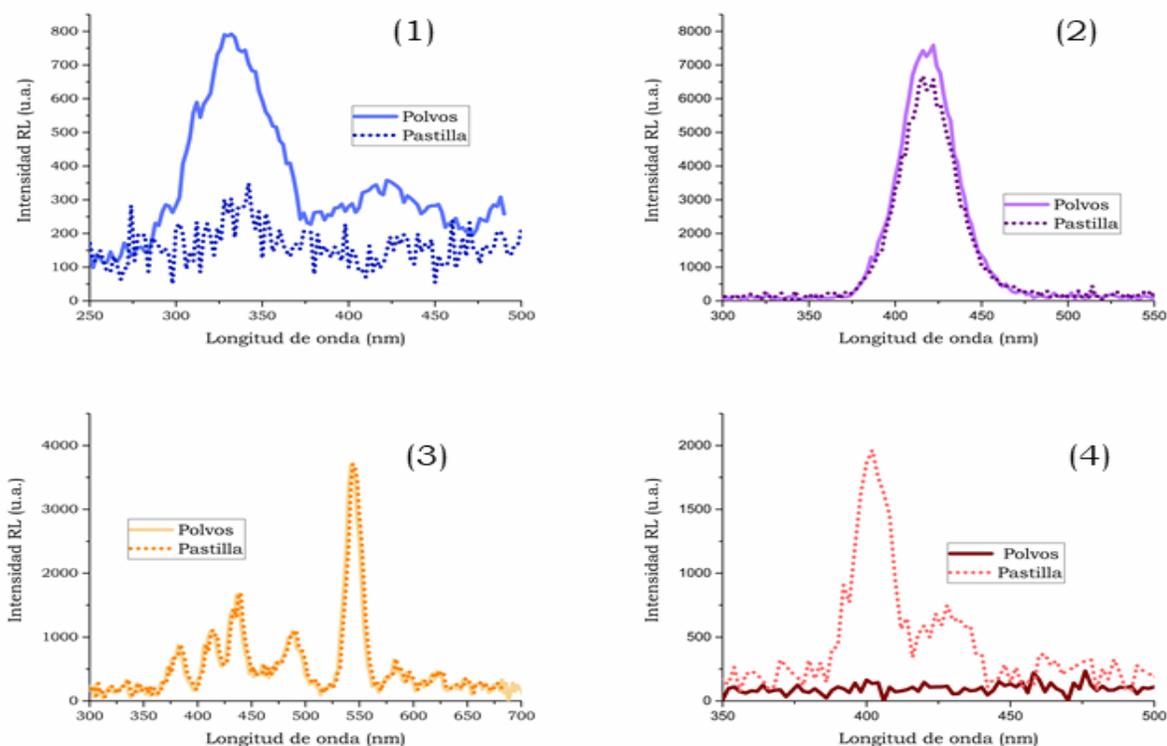


**Figura 4.6** Espectros PLE de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$  (Ce 0.5, Eu 5.0, Tb 5.0 y Tm 1.0 % mol).

#### 4.2.2 Radioluminiscencia

Este tipo de luminiscencia sólo ha sido reportada en el material  $Sr_2P_2O_7$  sintetizado vía una reacción en estado sólido usando iones de  $Bi^{2+}$  como impureza por Li y colaboradores en 2015, con este ion impureza el material emite en 700 nm. En este sentido, una contribución novedosa de esta tesis es el estudio de las emisiones de radioluminiscencia (RL) de materiales de  $Sr_2P_2O_7$  impurificados con  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ , y sintetizados vía evaporación del disolvente. Se observaron emisiones intensas de luz en 330, 416, 550 y 400 nm características de las impurezas de  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  incorporadas en la matriz de  $Sr_2P_2O_7$ .

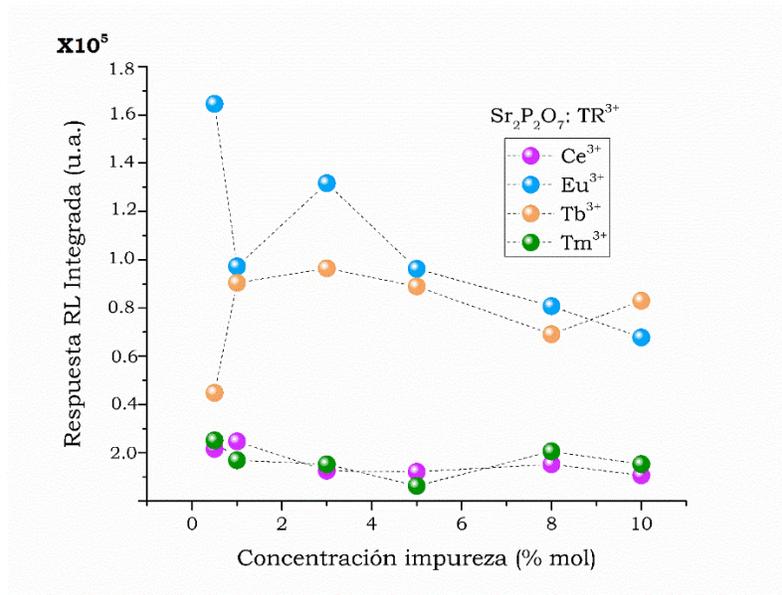
Durante los experimentos se comparó la respuesta de 30 mg de cada material en polvos y pastilla, la Figura 4.7 muestra que el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  la respuesta es más intensa con polvos, el material impurificado con  $\text{Tb}^{3+}$  no presenta una diferencia significativa entre los polvos y la pastilla en su respuesta radioluminiscente y el material con  $\text{Tm}^{3+}$  emite sólo en pastilla. La respuesta observada depende del grado de ionización y excitación logrados en los materiales al ser expuestos a partículas  $\beta$ , las cuales son poco penetrantes (algunos micrómetros) en la materia y se esperaría que el material en forma de polvo tuviera una mayor respuesta radioluminiscente respecto a la forma de pastillas porque en las pastillas sólo se lograría la estimulación en la superficie del material, hecho que sólo se cumple en los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Los resultados obtenidos permiten sugerir que la radioluminiscencia observada con el material impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$  está en función del grado de compactación de la muestra. El  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  puro también se estimuló con la fuente de partículas beta, pero el material no presentó radioluminiscencia.



**Figura 4.7** Comparación en la respuesta RL de los materiales en polvo y pastilla de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con: 0.5 % mol Ce (1), 0.5 % mol Eu (2), 3.0 % mol Tb (3) y 1.0 % mol Tm (4). Los espectros mostrados corresponden a la concentración que emitió una mayor radioluminiscencia.

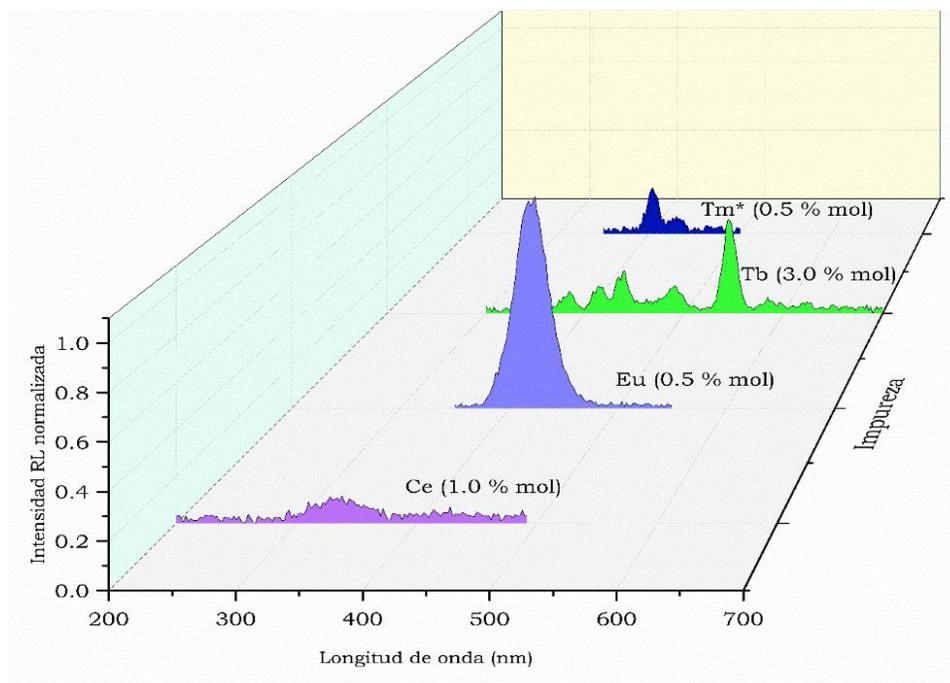
La repuesta de radioluminiscencia en  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  se estudió posteriormente en función de la concentración de la impureza ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ), la Figura 5.8 muestra la

respuesta RL integrada de los materiales, de manera general se observa una disminución de la radioluminiscencia altas concentraciones de la impureza posiblemente por la producción de agregados de la tierra rara que provocarían una transferencia de energía sólo entre estos centros luminiscentes.



**Figura 4.8** Respuesta RL integrada de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en función de la concentración de la impureza.

Para comparar la respuesta RL entre los materiales, se normalizó la emisión del Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> impurificado con: 0.5 % mol Ce<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Eu<sup>3+</sup>, 3.0 % mol Tb<sup>3+</sup> (en polvos) y 1.0 % mol Tm<sup>3+</sup> (en pastilla), estos fueron los materiales que tuvieron la respuesta RL más intensa. La Figura 4.9 muestra los espectros RL normalizados, el mejor emisor RL es el material impurificado con iones de Eu<sup>3+</sup>, seguido Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>.



**Figura 4.9** Señal normalizada de RL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ .

La transición energética entre el nivel más bajo en energía y el excitado (Ver diagrama de energía en sección de anexos A.6) es mayor en  $\text{Tb}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Eu}^{2+} > \text{Ce}^{3+}$ , en  $\text{Eu}^{2+}$  no hay un cambio en la multiplicidad, la transición es rápida y sin pérdida de energía; las transiciones del  $\text{Tb}^{3+}$  pasan por procesos de relajación en los que se pierde energía, esto ocurre de forma similar en el  $\text{Tm}^{3+}$ , finalmente el  $\text{Ce}^{3+}$  sufre un cambio en la multiplicidad y la diferencia energética entre los estados excitados y el basales no es tan grande. En la Tabla 4.4 se enlistan los máximos de emisión de cada espectro RL y la identificación de las transiciones ocurridas durante la estimulación del material con la fuente de partículas  $\beta$ .

**Tabla 4.4** Transiciones observadas en las impurezas durante la irradiación con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  de 5 mCi.

Ion activador	Emisiones identificadas ( $\lambda$ (nm); transición)
Ce <sup>3+</sup>	335; $^2\text{D} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$
Eu <sup>2+</sup>	416; $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$
Tb <sup>3+</sup>	379; $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ; 413; $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ; 438; $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; 490; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ; 542; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ; 585; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; 618; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$
Tm <sup>3+</sup>	400; $1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ; 430; $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$

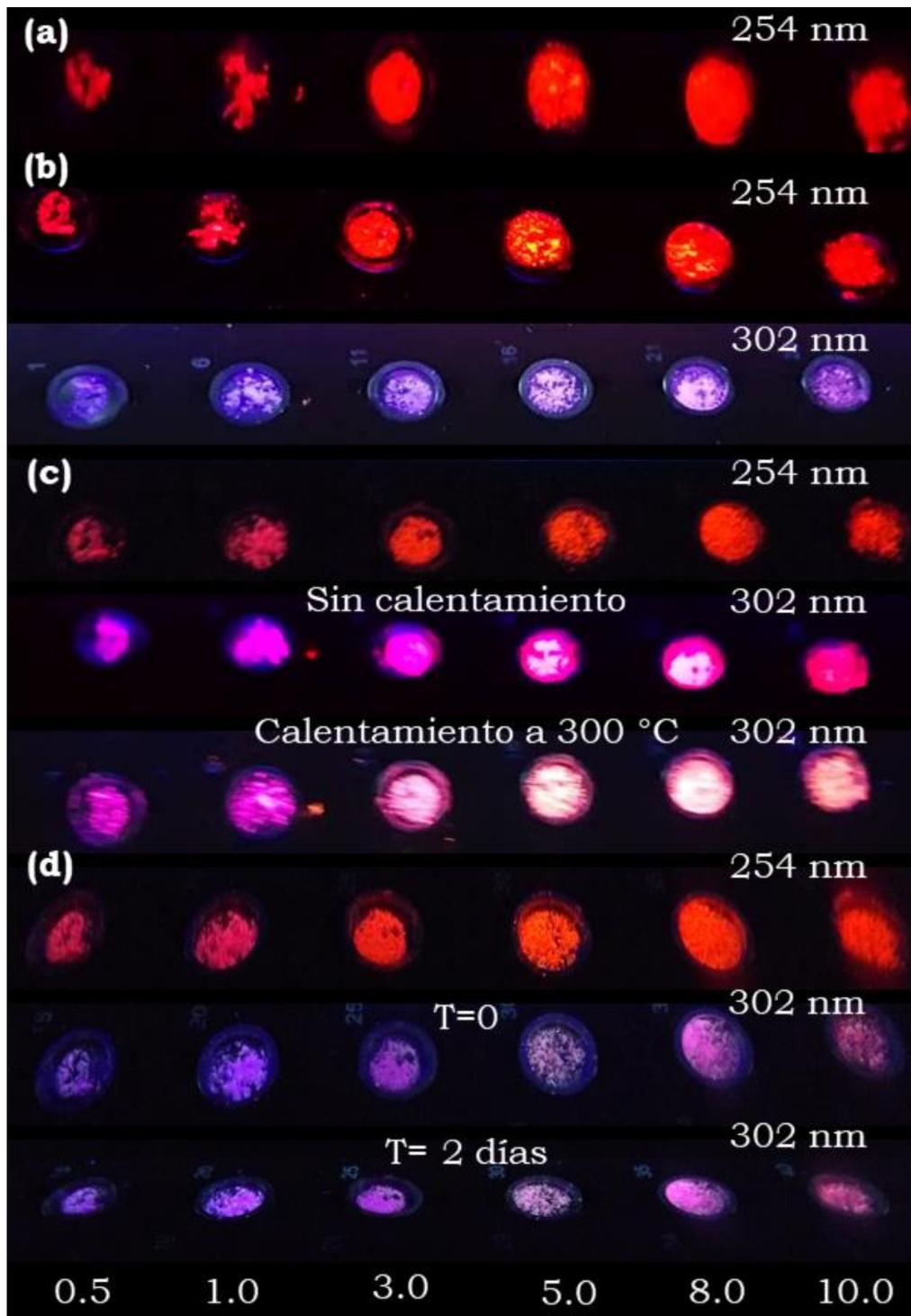
Un rasgo interesante en los espectros RL es la aparición de la señal característica del ion  $\text{Eu}^{2+}$ , en lugar de las emisiones asociadas al ion  $\text{Eu}^{3+}$ , durante la irradiación del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (ver Figura 4 .9). Los resultados de los espectros PL y PLE muestran que antes de la irradiación del material la impureza se encuentra con una valencia trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) incorporada en la matriz, sin embargo, los espectros de RL evidencian que durante la irradiación predominan las transiciones del  $\text{Eu}^{2+}$  y no se observan las transiciones del  $\text{Eu}^{3+}$ . Las transiciones de estos iones no son confundibles entre sí, el ion  $\text{Eu}^{2+}$  tiene una transición electrónica entre los niveles  $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7$  en la región de -420 nm, sus espectros son amplios y con una vida útil muy corta del orden de nanosegundos a microsegundos [Blasse, 1994; Nogami, 1998]. Por el contrario, el ion  $\text{Eu}^{3+}$  tiene emisiones características en la región de 570-725 nm, correspondientes a las transiciones entre los niveles  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$ , con una vida media mayor al orden de milisegundos.

Las reducciones de iones de  $\text{TR}^{3+}$  a  $\text{TR}^{2+}$  están reportadas en diferentes condiciones, se ha observado que ocurren cuando se cumplen las siguientes condiciones: no hay la presencia de iones con propiedades oxidantes en la red huésped, el radio iónico de  $\text{TR}^{2+}$  y  $\text{TR}^{3+}$  son similares y un ion puede sustituir fácilmente al otro [Pei, *et. al.*, 1993]. Adicionalmente, la reducción se ve favorecida cuando la matriz tiene una estructura rígida con grupos aniónicos tetraédricos como ( $\text{BO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ , o  $\text{AlO}_4$ ) [Pei, *et. al.*, 1999; Pei, *et. al.*, 2000; Peng, *et. al.*, 2007; Liang, 2007, Xie, *et. al.*, 2013]. Durante la irradiación de un material ocurren procesos de excitación y ionización, es decir se producen electrones libres que podrían ser captados por vacancias o centros luminiscentes produciéndose la reducción de  $\text{TR}^{3+}$  a  $\text{TR}^{2+}$ . En el caso del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  se cumplen las condiciones antes mencionadas

para que ocurra la reducción del ion  $\text{Eu}^{3+}$  por lo que se explica que, con determinado estímulo, en este caso radiación ionizante, ocurra la reducción de la impureza: la red huésped no tiene iones oxidantes, sus radios son similares (el radio de  $\text{Eu}^{2+}$  es 0.9 veces el de  $\text{Eu}^{3+}$ ) y en el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  el grupo aniónico pirofosfato forma estructuras tetraédricas al interior de la red cristalina ortorrómbica. En ella se forman dos tipos de tetraedros con el grupo  $\text{PO}_4$  que comparten un vértice de los tetraedros, donde cada estroncio está coordinado con nueve átomos de oxígeno terminales de cinco grupos  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  proporcionando rigidez a las impurezas colocadas en posiciones que originalmente ocupan los iones de  $\text{Sr}^{2+}$  y se favorece la reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz de  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

En otros estudios sobre  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Eu}^{3+}$  ya se había observado la reducción de este centro luminiscente durante el proceso de síntesis: Pang y colaboradores (2008) sintetizaron al material vía estado sólido y obtuvieron un fósforo azul, los estudios de fluorescencia que realizaron evidenciaron la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz luego de someterla durante la síntesis a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por tres horas. Para el compuesto estudiado en esta tesis la reducción no ocurre en la síntesis sino durante la irradiación del material, esto permite sugerir la síntesis del material vía evaporación del disolvente para obtener un fósforo emisor naranja porque el ion de Eu se encuentra en su forma  $3+$ , y porque el método de síntesis propuesto tiene condiciones más suaves ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) que provocan una estabilidad en la impureza para que no se reduzca.

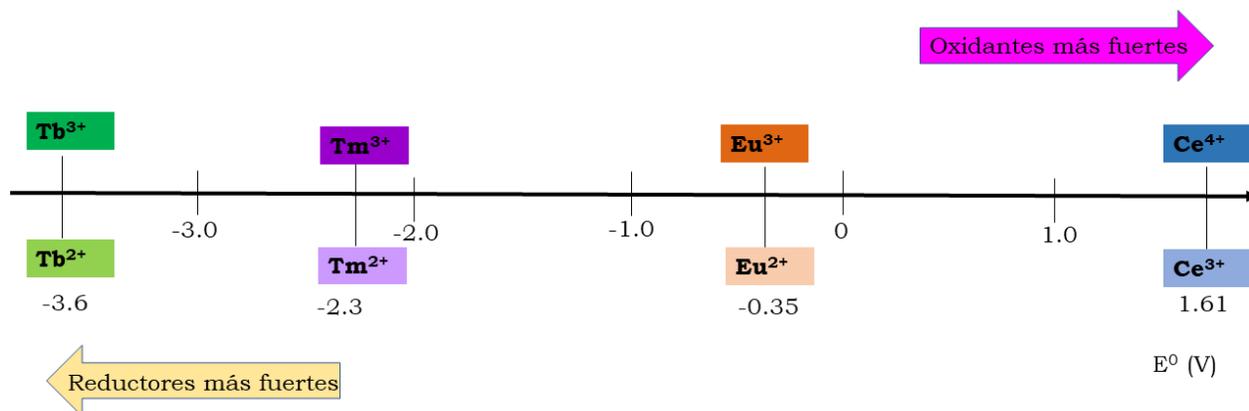
La formación de  $\text{Eu}^{2+}$  fue observada en el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  durante la obtención de los espectros de radioluminiscencia. Para conocer si el ion  $\text{Eu}^{2+}$  solo se forma durante el proceso de irradiación o bien puede permanecer aun después de ésta se realizaron los siguientes experimentos (Figura 4.10): i) se utilizó una lámpara de luz UV con longitudes de onda de 254, 302 y 366 nm para observar la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  antes de la irradiación del material (Figura 4.10a), ii) posterior a la estimulación del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  con la fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (actividad de 4.81 mCi al 17 de mayo de 2018) se utilizó la lámpara de luz UV para observar la emisión del Eu en sus estados de oxidación  $2+$  y  $3+$ ; con un tiempo de estimulación de 5 minutos con la fuente de partículas beta sólo se apreció una luminiscencia naranja característica del  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 4.10b), esto indica que la cantidad formada de  $\text{Eu}^{2+}$  es mucho menor a la del ion trivalente para poder ser observada bajo la lampara UV. Por consiguiente, el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  se expuso a dosis altas de 1 y 5 kGy suministradas por las fuentes de radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$  respectivamente, después de las irradiaciones nuevamente los materiales se colocaron bajo la luz de la lámpara UV y se corroboró la presencia de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  al observar las emisiones combinadas de ambos iones (Figura 4.10 c y d).



**Figura 4.10**  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  visto bajo luz UV de 254 y 302 nm antes y después de la irradiación. Sin irradiar (a); irradiado con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (b), irradiado con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  a 1 kGy (c), irradiado con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  a 5 kGy (d).

El experimento anterior evidencia la presencia de los iones di y trivalentes posterior a la irradiación, como ya se mencionó el  $\text{Eu}^{2+}$  no fue perceptible a la vista al utilizar una fuente de partículas beta debido a la baja actividad que solo logra la formación de algunos centros  $\text{Eu}^{2+}$ , mientras que a 1 y 5 kGy se ha proporcionado la energía suficiente para producir una mayor ionización en el material y con ello una formación de  $\text{Eu}^{2+}$  más elevada. También se estudió el efecto que ocasiona la temperatura y el tiempo de almacenamiento en la emisión de las muestras irradiadas, Figura 4.10 (c) y (d). En la matriz del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , dado el entorno que tiene la impureza, se alcanza la estabilidad del ion en su forma divalente y permanece así incluso después de un calentamiento a 300 °C y del paso del tiempo, se observó un efecto en la concentración de la impureza  $\text{Eu}^{3+}$  con respecto a la cantidad de  $\text{Eu}^{2+}$  formada: las muestras al 0.5, 1.0 y 3.0 tienen una coloración violeta más intensa. La Figura 5.13d muestra que el  $\text{Eu}^{2+}$  permanece en el material después de dos días posteriores a la irradiación y disminuye aparentemente su cantidad con un calentamiento desde 35 a 300 °C, similar al suministrado en las muestras durante los estudios de termoluminiscencia. Es decir, durante el proceso de síntesis el ion Eu entra en la red cristalina en su forma trivalente y permanece así hasta el estímulo de la radiación ionizante que provoca indirectamente la reducción a  $\text{Eu}^{2+}$  y ambos iones coexisten en la red cristalina. Este proceso parece ser reversible por el calentamiento de la muestra de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . Una ventaja importante del material es que con una misma impureza puede emitir en la zona del naranja o bien del violeta-azul dependiendo de la fuente de estimulación.

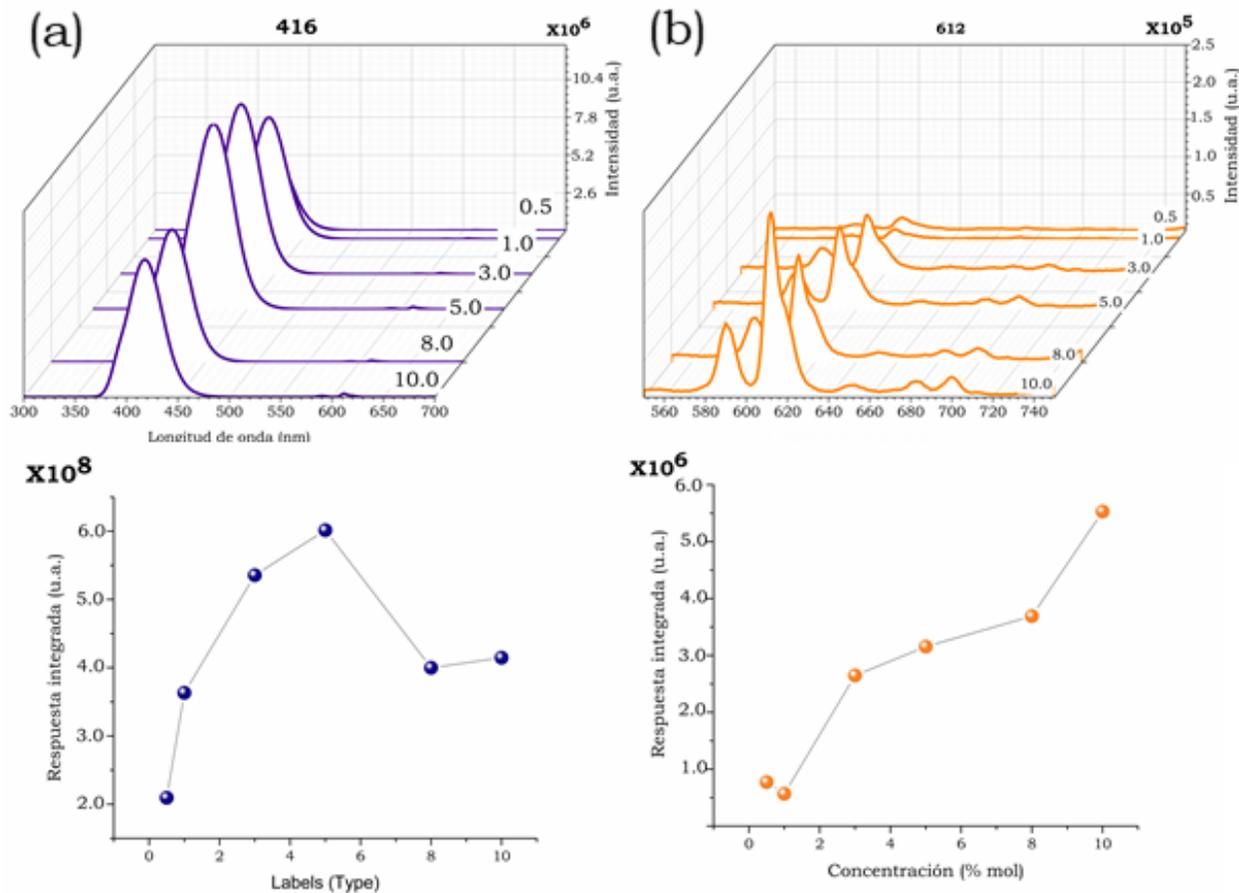
En los espectros de radioluminiscencia sólo se aprecia la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  por la eficiencia de la transición entre el nivel  $4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ , mismo que da origen a una transición muy intensa. El entorno del resto de las impurezas que ocupan las posiciones de  $\text{Sr}^{2+}$  en la red es el mismo, sin embargo, sólo el  $\text{Eu}^{3+}$  sufre de una reducción durante el proceso de irradiación. Esto puede explicarse si se consideran las propiedades de las impurezas de oxido-reducción, en la Figura 4.11 están colocadas las impurezas en una escala de potencial de reducción estándar ( $E^0$ ). De las impurezas estudiadas el  $\text{Eu}^{3+}$  es el oxidante más fuerte, es decir fácilmente se puede reducir tal y como se observó con la fuente de partículas beta, el  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  son oxidantes débiles y se requiere una mayor energía para observar su reducción o bien un oxidante muy fuerte en el medio, ninguna de estas condiciones se cumple en el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  por ello la impureza permanece en su forma trivalente (3+). Finalmente, el ion  $\text{Ce}^{3+}$  tiene propiedades reductoras, es decir que es susceptible de oxidarse y no se ve afectado por la producción de electrones libres ocurrida durante la irradiación.



**Figura 4.11** Impurezas incorporadas en el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  colocadas en una escala de potencial de reducción.

### 4.2.3 Cátodoluminiscencia

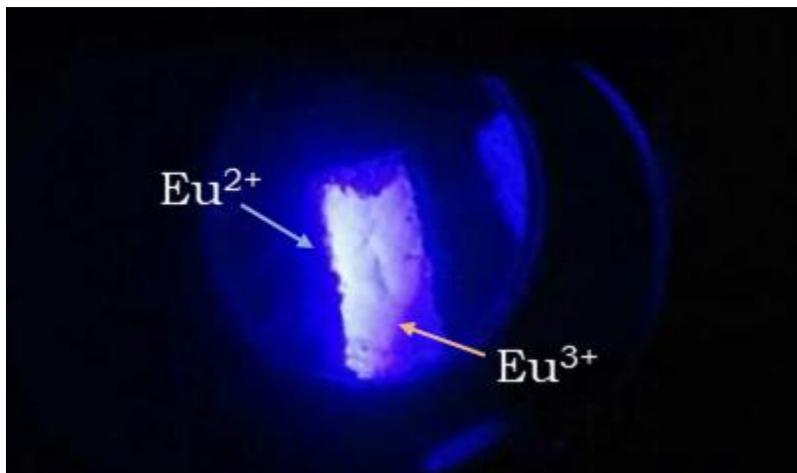
Debido a la formación de iones de  $\text{Eu}^{2+}$  durante el proceso de irradiación del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  se analizó el material con otra fuente de estimulación, similar a las partículas beta, para observar su emisión luminiscente y confirmar la reducción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ . Por lo tanto, el material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  fue estimulado con electrones acelerados a una diferencia de potencial de 2.5 kV y una corriente de 0.1 mA para obtener el espectro cátodoluminiscente, Figura 4.12 (a). Se observó una fuerte emisión azul en la región de 465 nm atribuida a la emisión característica del ion  $\text{Eu}^{2+}$  correspondiente a la transición entre los estados  $4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ , también fue posible apreciar otras emisiones de menor intensidad en la región de 625-780 (naranja-rojo) atribuibles a las emisiones características del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , estas emisiones se encuentran ubicadas en 640, 661, 700, 730 y 750 nm y están asociadas a las transiciones electrónicas entre los niveles  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , Figura 4.12 (b). Los espectros de fotoluminiscencia del compuesto muestran que el ion Eu se introduce en la matriz de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en su forma trivalente pero los espectros de cátodoluminiscencia indican la presencia de iones con valencia 3+ y 2+ y la cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$  se incrementa en función de la concentración. La Figura 4.13 muestra la imagen del material impurificado al 3.0 %, el color en el material es principalmente azul por el ion  $\text{Eu}^{2+}$ , sin embargo, hay algunas zonas donde se puede ver una ligera emisión naranja debida a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 4.12** Espectros de cátodoluminiscencia del compuesto  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 y 10.0 mol%) (a) y acercamiento a la zona de 600-780 nm de los espectros de cátodoluminiscencia (b).

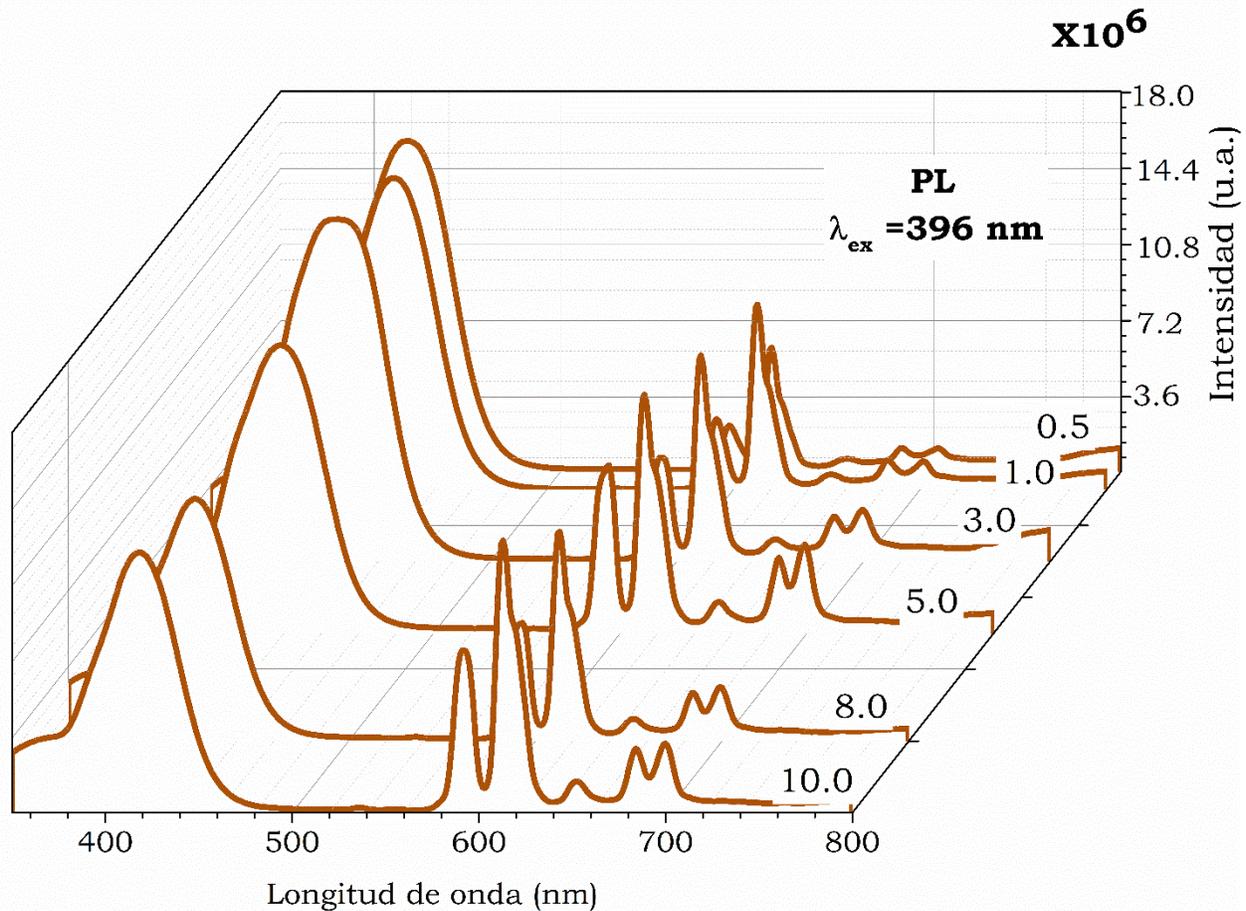
Los espectros de cátodoluminiscencia indican que la proporción entre los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  emitiendo durante la cátodoluminiscencia es de 0.001, 0.01, 0.004 y 0.04 en el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  impurificado al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % mol, aparentemente a mayor cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$  incorporada durante el proceso de síntesis, la cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$  oxidado disminuye. Zavala y colaboradores (2015) reportaron en su estudio sobre la cátodoluminiscencia en hidroxiapatita impurificada con  $\text{Eu}^{3+}$  la presencia de iones  $3+$  y  $2+$ , pero no se ha observado en otros compuestos tales como  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [Park y Moon, 2000]. Esta reducción de  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  observada en materiales como la hidroxiapatita y el pirofosfato de estroncio está fuertemente favorecida por la presencia de grupos fosfato y la rigidez de la red como ya se discutió. Es posible que la oxidación esté ocurriendo debido a la alta concentración de electrones presente en los alrededores del material, por lo tanto, el  $\text{Eu}^{3+}$  está capturando un electrón y se convierte en  $\text{Eu}^{2+}$ . El fósforo de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  podría tener una aplicación en

pantallas de emisión de campo que operan a un voltaje bajo donde el fosforo actuaría como un transductor de energía de electrones a luz visible con longitud de onda de 416 nm.



**Figura 4.13** Cátodoluminiscencia en Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> (3.0 % mol).

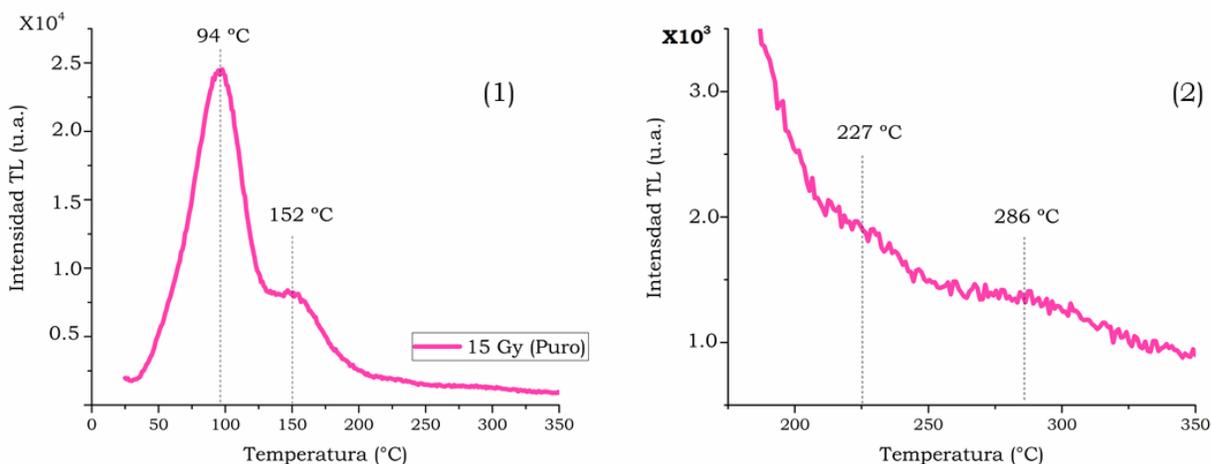
Posterior a la adquisición del espectro de cátodoluminiscencia se obtuvo un espectro de PL (Figura 4.14) y se observaron las emisiones características de presencia de ambos iones (Eu<sup>3+</sup> y Eu<sup>2+</sup>), a diferencia del espectro de la Figura 4.12 (a) la intensidad de las emisiones del Eu<sup>3+</sup> es mayor, lo cual indica que después del análisis por cátodoluminiscencia el Eu<sup>2+</sup> se oxida lentamente durante la relajación del material, esto confirma una reversibilidad del proceso de reducción del ion Eu<sup>3+</sup> en la matriz de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Figura 4.14** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos después de la cátodoluminiscencia.

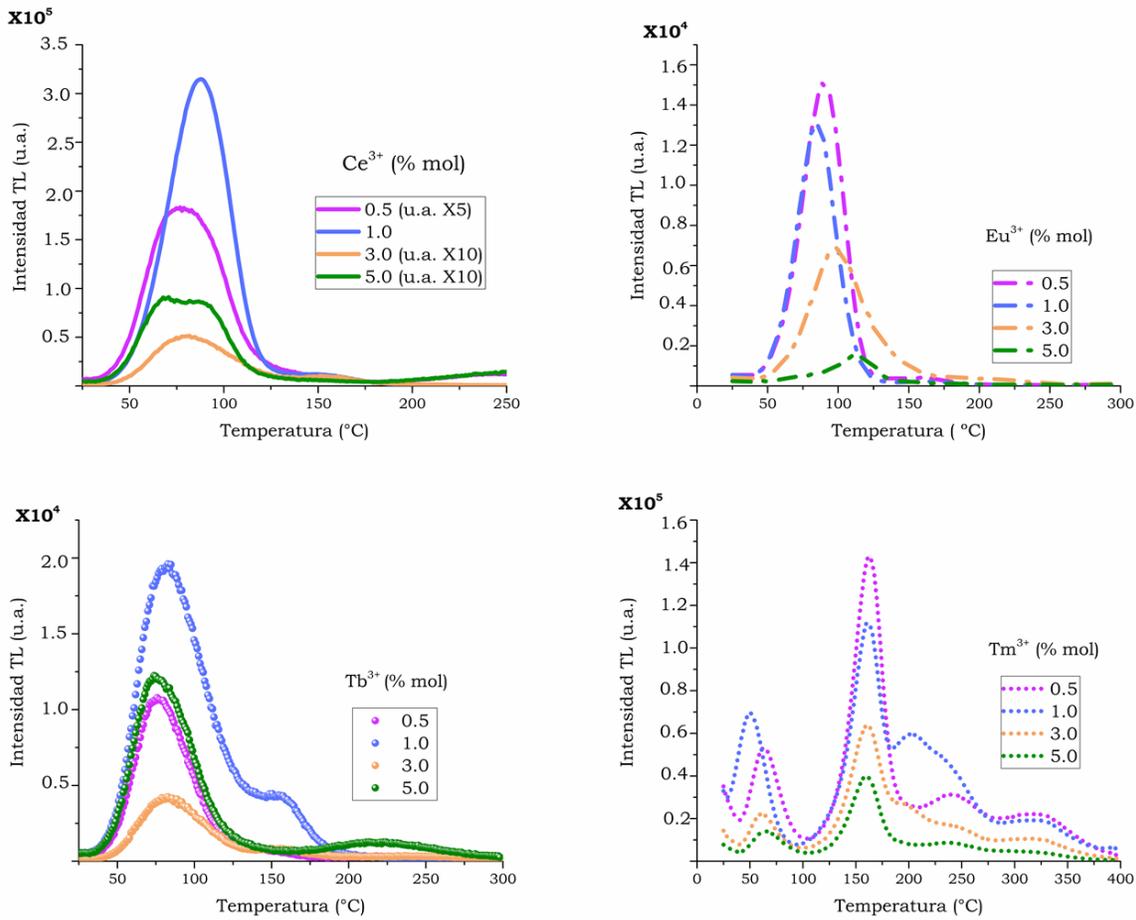
#### 4.2.4 Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada

El material puro ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) fue expuesto entre 1-15 Gy a radiación beta de  $^{90}\text{Sr}$  y presentó una respuesta termoluminiscente con los filtros de detección centrados en 410 nm. La curva TL de brillo, Figura 4.15 está compuesta por al menos 4 picos localizados en 92, 151, 227 y 286 °C que indican la presencia de al menos cuatro diferentes trampas, para electrones y huecos, localizadas a diferentes energías en la brecha prohibida del material (5.113 eV), estas trampas son generadas por los defectos intrínsecos del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  como vacancias de  $\text{Sr}^{2+}$  [Ropp, 1993].



**Figura 4.15** Curva TL de brillo del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  medida a una dosis de 15 Gy de partículas beta de  $^{90}\text{Sr}$  (1), en (2) hay un acercamiento a la curva en la zona de 200-350 °C, donde puede observarse la formación de otros dos picos TL de muy baja intensidad a 227 y 286 °C.

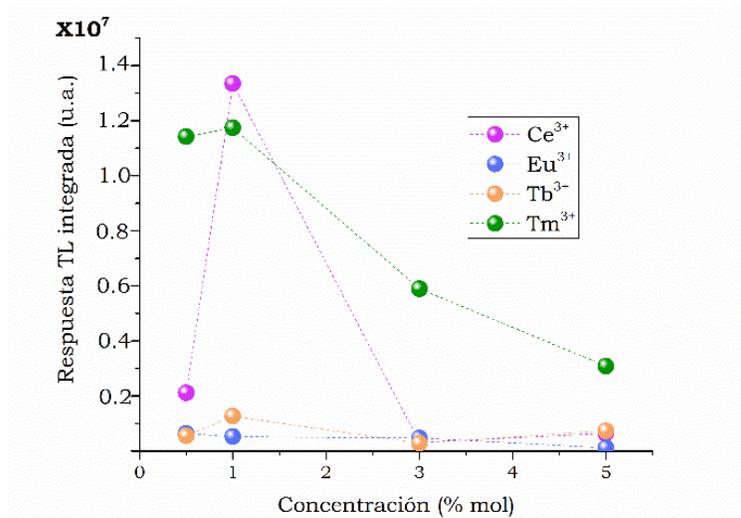
Al incorporar las impurezas trivalentes (Ce, Eu, Tb y Tm) en los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  se observó una mayor intensidad termoluminiscente con respecto al compuesto puro, los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 mol% de concentración  $\text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+}=\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) fueron irradiados a una dosis de prueba para conocer la concentración de impurezas con la mayor respuesta TL. La respuesta TL de los compuestos de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  impurificados con Ce, Tb y Tm fue analizada a través de un arreglo de filtros ópticos centrados en 365 nm, mientras que la respuesta TL del material impurificado con  $\text{Eu}^{3+}$  se analizó con filtros centrados en 410 nm. La Figura 4.16 muestra las curvas TL de brillo de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  impurificados con diferentes concentraciones y la Figura 4.17 exhibe la respuesta TL integrada, la cual representa el área bajo la curva, en estos gráficos se aprecia el efecto ocasionado por la concentración de la impureza en la respuesta TL de los materiales. Se observa una variación en la forma de la curva TL de brillo porque la concentración de impurezas activa trampas localizadas a diferentes profundidades en la banda prohibida del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , lo cual se aprecia mejor en el material con iones de  $\text{Tm}^{3+}$  donde la curva de brillo al 1.0 mol% tiene máximos en 63, 163, 203, y 323 °C. Además, a concentraciones mayores al 1.0 % mol se observa una disminución de la luminiscencia por efecto de la concentración de las impurezas. Por lo tanto, se seleccionaron los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  con una concentración de 1 mol% para continuar con el análisis de las propiedades dosimétricas de dosis-respuesta, repetibilidad, desvanecimiento de la curva TL y blanqueo térmico.



**Figura 4.16** Curvas de brillo de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> con impureza al 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 % mol. Dosis de prueba: 5 Gy (Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>) y 0.5 Gy (Tm<sup>3+</sup>) de partículas beta de <sup>90</sup>Sr.

Este comportamiento de la respuesta TL puede ser explicado a partir de que las evidencias experimentales no muestran cambios en el material por efecto de la impureza, por ejemplo, los análisis de rayos X indican la formación de la misma fase independientemente del ion luminiscente usado para activar la matriz de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y parámetros como el tamaño de grano no cambiaron significativamente para observar una modificación en la respuesta TL del material. La microscopía electrónica tampoco indicó la formación de otras fases, porque se formaron soluciones sólidas y homogéneas de las impurezas en el pirofosfato de estroncio de la forma Sr<sub>2-x</sub>TR<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con un mecanismo de sustitución de 3 átomos de Sr<sup>2+</sup> por cada 2 iones de TR<sup>3+</sup>. Por otra parte, el análisis elemental por EDS sugiere que con la impureza de Tm<sup>3+</sup>, aparentemente, se forma una mayor cantidad de vacancias de Sr<sup>2+</sup>, lo que ocasiona una mayor concentración de defectos en el material.

Asimismo, el  $Tm^{3+}$  tiene el menor radio iónico que el resto de las impurezas provocando la contracción de la red cristalina del material y en consecuencia modificando la energía de activación de las trampas contenidas en la banda prohibida del  $Sr_2P_2O_7$ .



**Figura 4.17** Respuesta TL integrada de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$ .

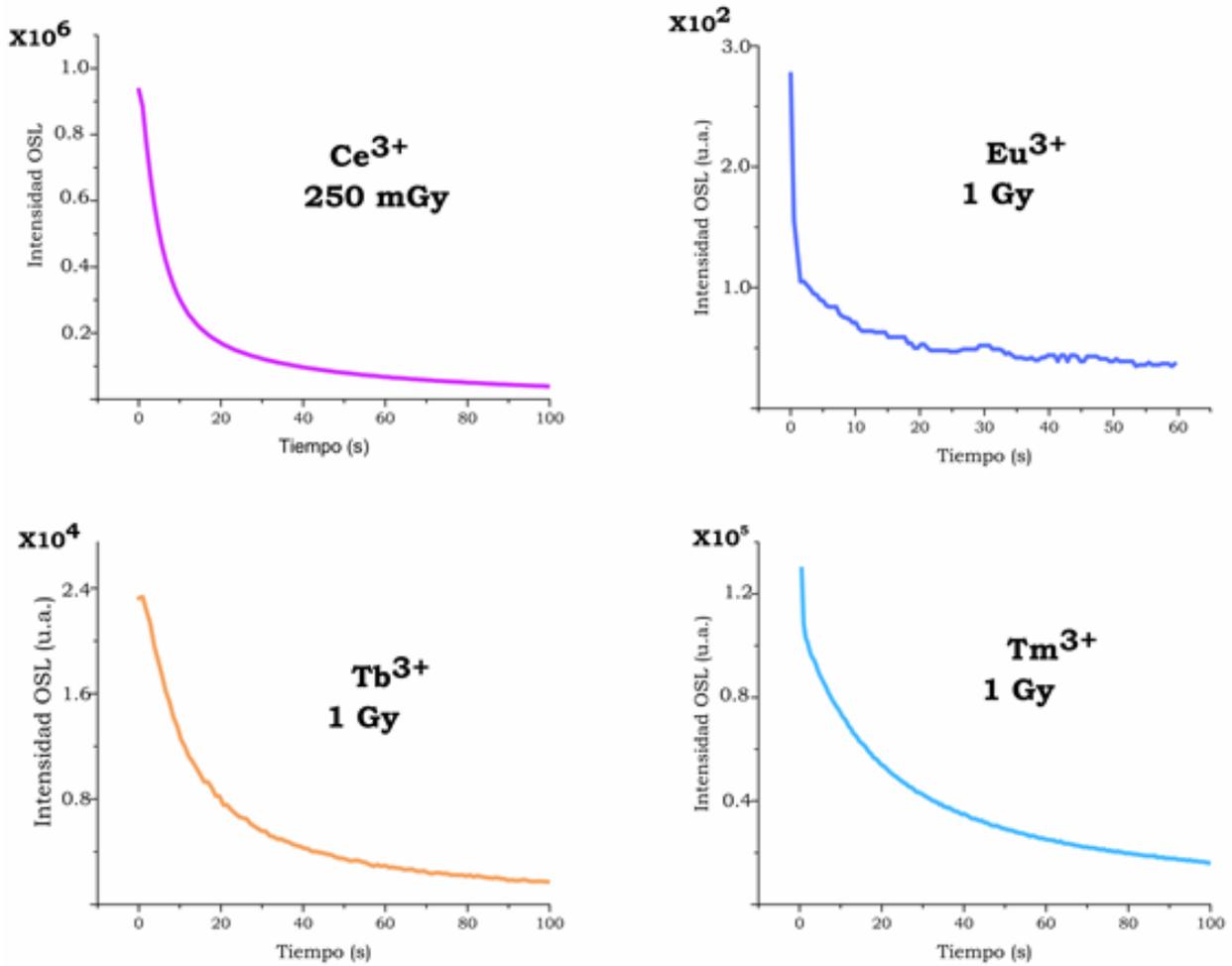
En materiales con una estructura similar al  $Sr_2P_2O_7$ , como algunos tipos de cuarzo, se han reportado picos TL localizados a temperaturas de 60, 80, 100-110, 130, 180, 200-210, 230, 310 y 350 °C [Basun, 2003], esto se debe a la presencia de impurezas que introducen o activan diferentes niveles metaestables de energía en la banda prohibida de la matriz. En este sentido, la mayoría de los estudios TL previos sobre el pirofosfato de estroncio impurificado con iones de tierras raras, como  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  y  $Tb^{3+}$ , o iones de transición, como  $Cu^{2+}$  o  $Bi^{2+}$ , reportan la presencia de picos a 90 y 150 °C, siendo el primero de mayor intensidad en la curva [Yazici, 2010; Pattel, 2014; Pattel, 2016]. Una ventaja del método de síntesis vía evaporación del disolvente y la incorporación de la impureza de  $Tm^{3+}$  en la matriz de  $Sr_2P_2O_7$  es la mejora de la intensidad del pico TL a 150 °C, el cual es de interés dosimétrico por la temperatura de aparición [McKeever, 1983] y la estabilidad térmica que representa, además se formaron picos TL a mayor temperatura y una alta intensidad.

Otra contribución importante de esta tesis es el estudio de la respuesta ópticamente estimulada, con longitud de onda continua (CW-OSL), de los compuestos de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$  debido a que hasta el momento no ha sido reportada en ningún trabajo previo. La respuesta CW-OSL se estudió con los mismos filtros ópticos utilizados para la detección en el análisis TL de los materiales de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$ , esto indica que los fotones emitidos por las muestras

se encuentran en la misma longitud de onda, independientemente de la estimulación utilizada, en este caso luz verde, azul o infrarroja.

Dependiendo del material a estudiar mediante CW-OSL se utilizaron diferentes tipos de luz de estimulación óptica, para el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se usó luz verde (525 nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>), el impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$  fue estimulado con luz azul (458nm, 50 mW/cm<sup>2</sup>) y para el impurificado con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  se ocupó luz infrarroja (850nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>). Intentando optimizar las condiciones de lectura CW-OSL a los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  se les proporcionó un tratamiento térmico a 130 °C posterior a la irradiación y previo a la estimulación con la luz indicada y finalmente se obtuvieron las curvas de brillo TL para corroborar que efectivamente los electrones atrapados en las trampas asociadas con el pico TL a 150 °C son los responsables de la emisión CW-OSL de los materiales con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Sin embargo, la respuesta TL, obtenida después del análisis CW-OSL, de los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  presentó la recuperación del primer pico TL (81 °C) aun cuando éste fue borrado térmicamente antes del análisis CW-OSL esto indica que estos materiales estimulados ópticamente con luz azul son afectados por la foto-transferencia de electrones, liberados de trampas TL más profundas (asociadas al pico TL a 150 °C), hacia trampas superficiales. Para evitar posibles interferencias del pico TL a baja temperatura (81 °C), recuperado por foto-transferencia, en la respuesta CW-OSL las lecturas subsecuentes de los materiales se realizaron con un calentamiento continuo a 130 °C durante la estimulación luminosa con luz azul. Para el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$  se determinó que la mejor respuesta CW-OSL se obtiene con un tratamiento térmico previo a la irradiación de 300 °C por 10 minutos.

Los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  mostraron diferentes intensidades con curvas de decaimiento CW-OSL similares, la intensidad CW-OSL se comporta tiene el comportamiento:  $\text{Ce}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ . La curva CW-OSL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  tiene un decaimiento más rápido, los pirofosfatos con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  decaen de forma similar y con iones de  $\text{Tm}^{3+}$  el decaimiento es más lento. En la Figura 4.18 se comparan las curvas CW-OSL de los materiales irradiados a 250 mGy ( $\text{Ce}^{3+}$ ) y 1 Gy ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ).



**Figura 4.18** Curvas de decaimiento CW-OSL de los compuestos de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>.

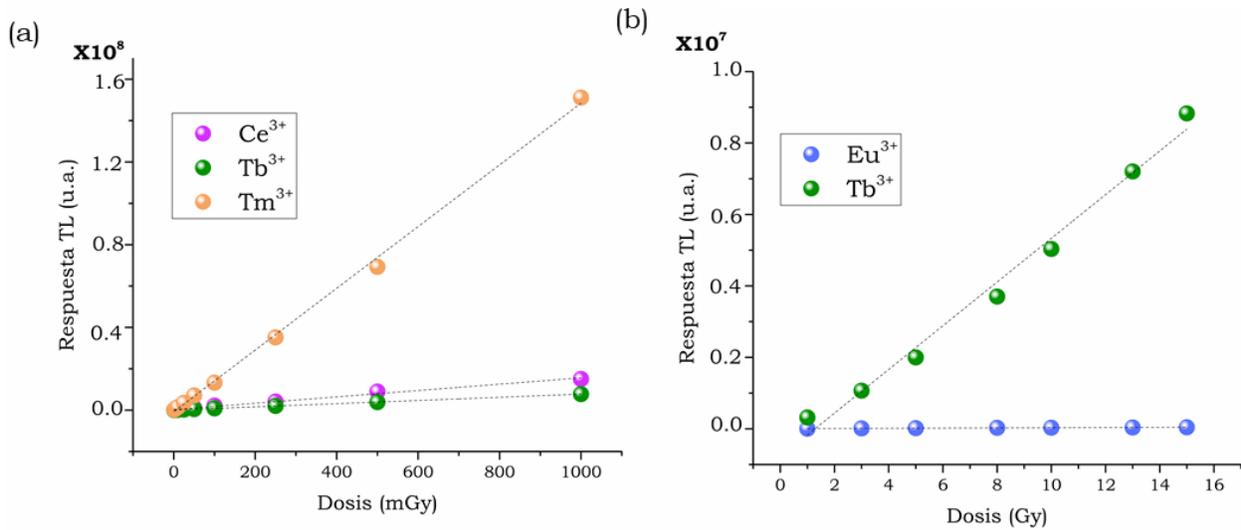
A continuación, se presentan los resultados de las propiedades dosimétricas de los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> (Ce, Tb, Eu y Tm) obtenidos por termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (CW-OSL).

### 4.3 Estudio de las propiedades dosimétricas del Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>

#### 4.3.1 Dosis respuesta

Los materiales impurificados con 1.0 % mol de TR<sup>3+</sup> (Ce, Tb, Tm y Eu) fueron estimulados, dependiendo de su sensibilidad a la radiación ionizante, con una fuente de referencia de partículas β<sup>-</sup> de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, con razón de dosis de 0.114 mGy/s, en un rango de dosis entre 1 y 1000 mGy y con una fuente de <sup>90</sup>Sr (integrada en el equipo Lexsyg Research) entre 1 y 15 Gy y con razón de dosis de 0.11 Gy/s. En la Figura 5.16 se mostró que la curva TL de brillo

de los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  está compuesta por un pico TL intenso a aproximadamente  $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ , este pico TL de baja temperatura tiene un desvanecimiento de la intensidad muy alto, es decir se desvanece a temperatura ambiente y por lo tanto no es de interés en el área de dosimetría de radiaciones. Sin embargo, la curva de brillo TL también presenta un pico menos intenso a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cual tiene una mayor estabilidad térmica. Por esta razón el análisis de dosis respuesta en los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se realizó en el segundo pico a través de un precalentamiento térmico a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  para borrar el primer pico de la curva TL, este precalentamiento no se hizo para los materiales impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$  debido a la baja intensidad TL observada en el segundo pico TL. La Figura 4.19(a) muestra el gráfico de dosis-respuesta de los materiales irradiados a bajas dosis (1-1000 mGy), la Figura 4.19(b) exhibe la respuesta a mayores dosis (1-15 Gy) y la Tabla 4.5, enlista los resultados de la regresión lineal llevada a cabo en cada material. Los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  sólo se irradiaron a dosis bajas de radiación beta debido a su alta sensibilidad y a dosis mayores a 3 Gy la respuesta TL saturaba el detector. Los resultados de dosis respuesta indican que los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ ,  $\text{Tb}$  y  $\text{Tm}$  pueden ser utilizados en áreas donde se utilicen fuentes de radiación ionizante de baja intensidad.



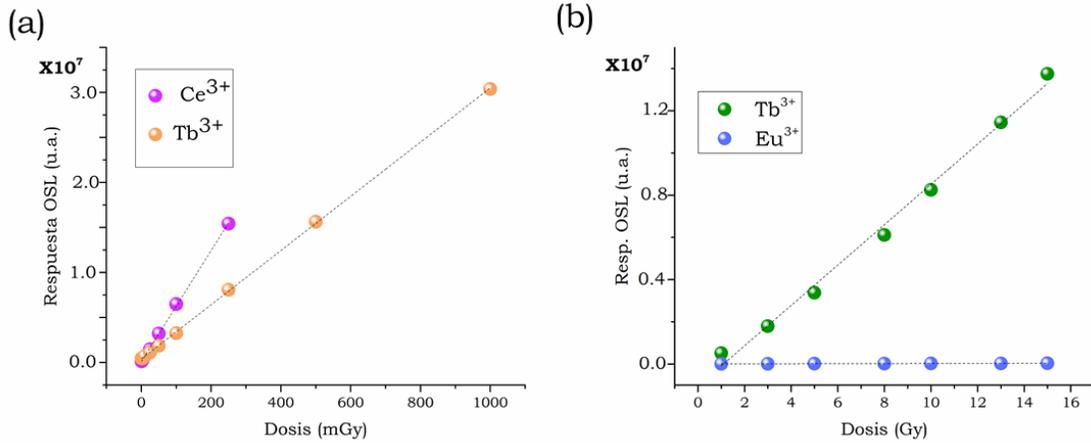
**Figura 4.19** Dosis respuesta-TL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  analizada a: 1-1000 mGy de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (a) y 1-15 Gy de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$  (b). Los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  recibieron un precalentamiento a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  previo a su lectura TL.

Los resultados de la regresión lineal muestran una tendencia lineal en los intervalos de dosis analizados para todos los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ . Los materiales exhiben un comportamiento que puede ser predecible linealmente cuando sean expuestos a campos de radiación ionizante en el área de dosimetría de las radiaciones.

**Tabla 4.5** Resultados de la regresión lineal de la respuesta TL en función de la dosis, y representa la intensidad TL y x la pendiente de la regresión.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1-1000 mGy	1-15 Gy
$\text{Ce}^{3+}$	$y = 15366.49x + 280176$ $r^2 = 0.991$	
$\text{Eu}^{3+}$		$y = 101.38x + 28266$ $r^2 = 0.991$
$\text{Tb}^{3+}$	$y = 7720.52 + 53326$ $r^2 = 0.999$	$y = 2750.77x - 783123$ $r^2 = 0.989$
$\text{Tm}^{3+}$	$y = 149221.15xx - 759525$ $r^2 = 0.998$	

La Figura 4.20 muestra los resultados de dosis-respuesta CW-OSL de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ . Se observa una tendencia lineal de los datos para todos los materiales y además el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  solo se analizó hasta 250 mGy debido a la alta luminiscencia emitida por el material. A partir de la tendencia lineal de la respuesta CW-OSL de los materiales es posible estimar dosis de radiación ionizante dentro del intervalo estudiado. La tabla 4.6 resume los intervalos de linealidad para cada material de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  y muestra la ecuación de la recta correspondiente a la regresión lineal de la dosis-respuesta observada en la Figura 4.20 para cada material. Los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  presentaron una tendencia lineal muy alta con valores de  $r^2$  (0.999) muy cercanos a 1 y por lo tanto la estimación de la dosis absorbida de estos materiales presentará una baja incertidumbre.



**Figura 4.20** Dosis respuesta CW-OSL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ : 1-250 mGy ( $\text{Ce}^{3+}$ ) y 1-1000 mGy ( $\text{Tm}^{3+}$ ) partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , razón de dosis 0.114 mGy/s (a) y 1-1000 mGy partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$ , razón de dosis 0.11 Gy/s (b). Los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  recibieron un blanqueamiento térmico a 130 °C durante la lectura de su respuesta OSL.

**Tabla 4.6** Resultados de la regresión lineal de la respuesta CW-OSL en función de la dosis, y representa la intensidad CW-OSL y x la pendiente de la regresión.

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1-1000 mGy	1-15 Gy
$\text{Ce}^{3+}$	$y = 61744.92x + 78230$ $r^2 = 0.999$ (1-250 mGy)	
$\text{Eu}^{3+}$		$y = 1007.14x + 1320$ $r^2 = 0.999$
$\text{Tb}^{3+}$		$y = 955915.15x - 1047980$ $r^2 = 0.992$
$\text{Tm}^{3+}$	$y = 30099.67x - 399759$ $r^2 = 0.998$	

### 4.3.2 Repetibilidad

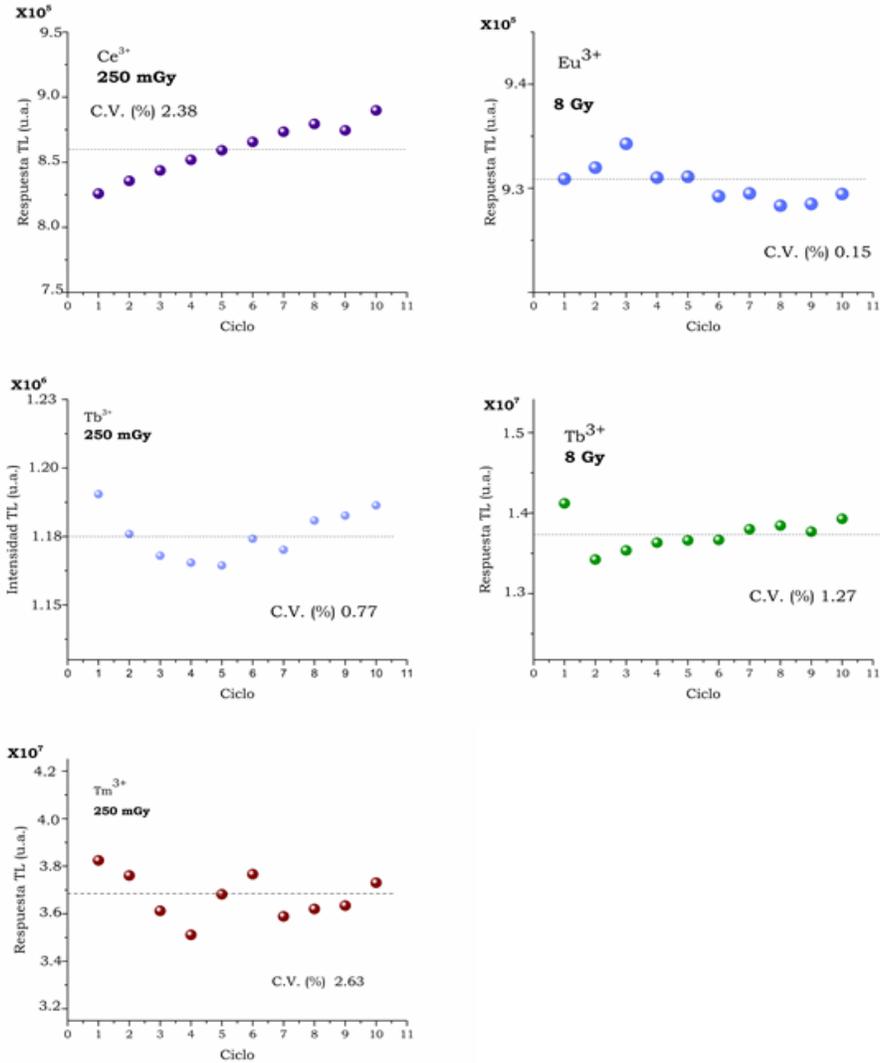
Para fines de dosimetría la repetibilidad de la respuesta TL y CW-OSL es un parámetro importante porque da confiabilidad a las mediciones de dosis realizadas con un determinado material, llamado también como dosímetro. La forma de evaluar la repetibilidad consiste en efectuar varias irradiaciones y lecturas TL o CW-OSL bajo las mismas condiciones experimentales, es decir se utiliza la misma fuente de radiación y el mismo equipo para medir

la respuesta TL o CW-OSL, si las respuestas TL o CW-OSL del material después de varios ciclos de irradiación y lectura tienen un coeficiente de variación menor al 5%, entonces la respuesta del material es considerada como repetible [Fureta, 2003; Webster y Eren, 2014]. Con el objetivo de estudiar la repetibilidad los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ , y plantear su posible aplicación como dosímetros, fueron irradiados e inmediatamente leídos, esto se realizó durante 10 ciclos. El estudio de repetibilidad se realizó para la respuesta TL y CW-OSL de los materiales.

Basados en los intervalos de linealidad determinados en los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  y en las características propias de la lectura TL de cada material se seleccionaron las dosis a utilizar en el experimento de repetibilidad. Para los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  se estudió la respuesta a bajas dosis (50 mGy Ce y 250 mGy Tb y Tm), con un precalentamiento de la curva a 130 °C. En el caso de los materiales impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se evaluó su comportamiento a una dosis de 8 Gy. La Tabla 4.7 muestra la variación de la repetibilidad alrededor de la media a través del coeficiente de variación (CV) expresado en porcentaje (%). El  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  presentó la mejor repetibilidad de la respuesta TL con un CV de 0.77 %. En la Figura 4.21 se esquematiza la respuesta TL integrada de los materiales después de 10 ciclos de irradiación y lectura y la media de los datos obtenidos. Los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  (8 Gy) presentaron un incremento en la respuesta TL integrada cada vez que se analizaba un ciclo de irradiación y lectura, esto sugiere una sensibilización de los materiales debida a la re-irradiación y calentamiento de éstos en un tiempo relativamente corto. Para evitar este comportamiento y mejorar la repetibilidad de los materiales se sugiere determinar y realizar un tratamiento térmico de borrado previo a la re-irradiación. La repetibilidad de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificados con  $\text{Tb}^{3+}$  (250 mGy),  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  mostró variaciones normales de los datos por debajo y encima de la media sin una tendencia específica como en los materiales de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  (8 Gy).

**Tabla 4.7** Coeficiente de variación (CV) calculado después de 10 ciclos de re-irradiación y lectura TL de los materiales.

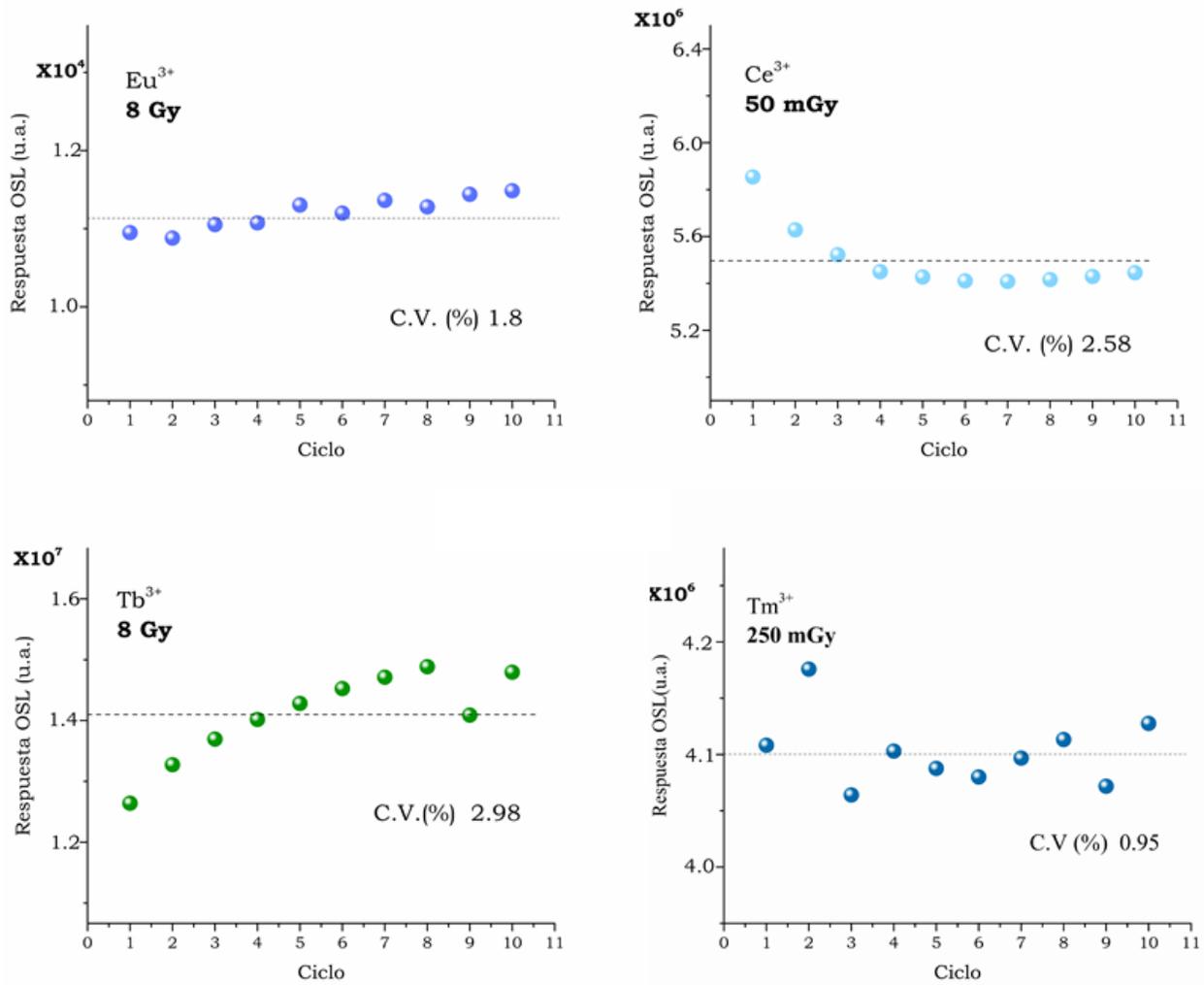
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ (1.0 % mol)	250 mGy C. V. (%)	8 Gy C. V. (%)
$\text{Ce}^{3+}$	2.38	
$\text{Eu}^{3+}$		0.15
$\text{Tb}^{3+}$	0.77	1.27
$\text{Tm}^{3+}$	2.63	



**Figura 4.21** Respuesta TL integrada de los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> después de 10 ciclos de irradiación-lectura. Los materiales con Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> recibieron un precalentamiento a 130 °C previo a la lectura TL.

La repetibilidad de la respuesta CW-OSL de los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> se esquematiza en la Figura 4.22. Los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con impurezas de Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> se irradiaron a una dosis de 8 Gy, el Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con Ce<sup>3+</sup> se irradió a 50 mGy y el pirofosfato con Tm<sup>3+</sup> a 250 mGy. En el caso de los materiales impurificados con Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> la respuesta CW-OSL se analizó con un calentamiento constante a 130 °C durante la lectura, esto por las razones ya discutidas anteriormente. La Tabla 4.8 resume los valores calculados del CV (%) y la Figura 4.22 muestra las variaciones de los datos alrededor de la media. La mejor repetibilidad CW-OSL con un CV de 0.95% fue observada en los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tm<sup>3+</sup>.

Al igual que en la repetibilidad TL la respuesta CW-OSL de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  (8 Gy) exhibió una sensibilidad debida a la re-irradiación y lectura, este efecto se presentó aun con las condiciones de calentamiento a 130 °C de las muestras, por lo tanto, confirma la necesidad de aplicar un tratamiento térmico de borrado en las muestras para mejorar la repetibilidad (CV= 2.98%) y evitar este efecto de sensibilización de la respuesta TL y CW-OSL. Un decremento en la respuesta CW-OSL integrada se observó en la repetibilidad del material de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  (Figura 4.22), efecto contrario al analizado en la repetibilidad TL. Este decremento de la respuesta CW-OSL puede estar relacionado con una sensibilización previa del material causada por su utilización en otros experimentos debido a que después de cinco ciclos de irradiación y lectura la respuesta CW-OSL presenta una intensidad integrada casi constante (ciclos 6-10). Las muestras impurificadas con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  presentaron una repetibilidad con variaciones normales de la respuesta CW-OSL integrada.



**Figura 4.22** Respuesta CW-OSL integrada de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>, los materiales con Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> recibieron un precalentamiento a 130 °C para borrar el primer pico TL.

**Tabla 4.8** C.V. (%) de 10 ciclos de re-irradiación y lectura de los materiales en la modalidad de CW-OSL.

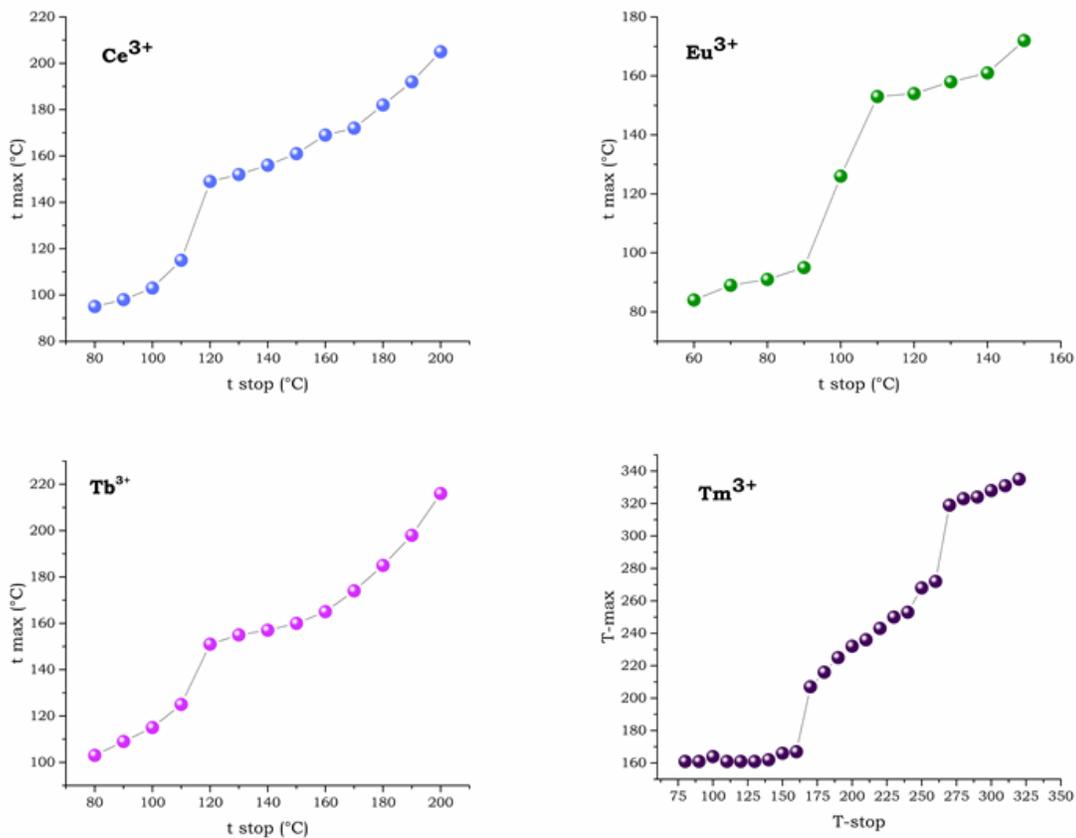
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> (1.0 % mol)	250 mGy C. V. (%)	8 Gy C. V. (%)
Ce <sup>3+</sup>	2.58	
Eu <sup>3+</sup>		1.80
Tb <sup>3+</sup>		2.98
Tm <sup>3+</sup>	0.95	

De acuerdo con el criterio de un C.V (%) menor del 5 % los materiales estimulados por TL y CW. OSL tienen una respuesta repetible y podrían utilizarse en el ámbito de la dosimetría.

### 4.3.3 Pre calentamiento térmico y cálculo de los parámetros cinéticos de la curva TL

Existen factores ambientales que pueden afectar la termoluminiscencia de un material irradiado como la temperatura ya que ésta puede provocar la liberación de electrones contenidos en las trampas más superficiales y como consecuencia una pérdida de la información en el material [Furetta y Weng, 1998]. Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la respuesta del material se recurre a un blanqueo térmico de la curva de brillo TL, este estudio permite también encontrar los parámetros cinéticos de factor frecuencia de escape del electrón ( $s$ ) y la energía de activación ( $E$ ) de las trampas contenidas en la banda prohibida del material, los componentes (picos TL sobrelapados) de la curva de brillo TL y proponer, en caso de ser necesario para los materiales, una temperatura de pre calentamiento para su lectura tal y como se hizo para los materiales impurificados con  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$ .

Para este experimento, se eligió una dosis dentro del intervalo lineal de la respuesta TL de cada material que permitiera la mejor definición de los picos TL en la curva, el  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$  se irradió, se sometió a un pre calentamiento gradual ( $t_{stop}$ ), con una rapidez de  $2\text{ }^{\circ}C/s$ , se analizó por TL y se enfrió hasta temperatura ambiente. Este proceso se repitió variando, con pasos de  $10^{\circ}C$ , la temperatura de pre calentamiento  $t_{stop}$  desde  $80\text{ }^{\circ}C$  hasta  $160\text{ }^{\circ}C$  para  $Eu^{3+}$ ,  $200\text{ }^{\circ}C$  para  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$ , y  $350\text{ }^{\circ}C$  para  $Tm^{3+}$ . Las curvas de brillo obtenidas en cada pre calentamiento se muestran en el anexo A.6. Los resultados de este experimento se utilizaron para generar los gráficos  $t_{max}-t_{stop}$ , donde  $t_{max}$  es la temperatura a la que se encuentra el máximo de intensidad TL, este método permite la resolución de los picos TL en una curva de brillo y fue propuesto por Mckeever (1980). Como resultado de este experimento la posición del máximo de intensidad ( $t_{max}$ ) se desplaza en la curva TL resultante, un cambio en la pendiente del gráfico  $t_{max}-t_{stop}$  permite encontrar a los componentes de las curvas TL. La Figura 4.23 muestra los gráficos de  $t_{max}-t_{stop}$ , para el caso del  $Sr_2P_2O_7$  impurificado con  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  indica la presencia de dos componentes en la curva de brillo, en el  $Sr_2P_2O_7:Tm^{3+}$  indica la existencia de al menos cinco componentes en la curva de brillo.



**Figura 4.23** Gráfico  $t_{\max}$ - $t_{\text{stop}}$  de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ .

El método  $t_{\max}$ - $t_{\text{stop}}$  es útil para identificar los componentes en la curva de brillo, para calcular los parámetros cinéticos de energía de activación ( $E$ ) y factor de frecuencia de escape de los electrones ( $s$ ) se recurre al método de levantamiento inicial (*Initial-Rise* en inglés). Este método utiliza la ecuación de Arrhenius y fue propuesto por Garlick y Gibson (1948). Una ventaja del método es la dependencia de la temperatura y por lo tanto es independiente del orden de cinética. Para la obtención de los parámetros cinéticos se utilizaron los primeros 15 datos del levantamiento inicial de cada curva de brillo TL obtenida en el precalentamiento térmico para generar un gráfico de  $\ln(I)$  como función de  $1/T$ . A través de la tendencia  $\ln(I)$  vs  $(1/T)$  se elaboraron gráficos de regresión lineal, donde la pendiente de la recta ajustada toma el valor de  $-E/k$ ;  $E$  es la energía de activación y  $k$  es la constante de Boltzman. La Tabla 4.9 resume los valores de los parámetros cinéticos estimados y asignados a las trampas en la banda prohibida del material, en el anexo A.7 se presenta la Tabla completa de los parámetros cinéticos para cada curva TL medida en el precalentamiento térmico, en ella se puede apreciar que los valores de  $E$  y  $s$  aumentan cerca de las temperaturas experimentales

de los picos TL y disminuyen una vez que las trampas son desocupadas por los electrones y huecos durante la recombinación.

Los resultados muestran que en todos los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  se forman las mismas trampas en la banda prohibida del material, pero en el caso de la impureza de  $\text{Tm}^{3+}$  se aprecia la introducción de más estados metaestables de energía en la banda prohibida del material, esto puede ser originado por una parte porque el  $\text{Tm}^{3+}$  tiene un menor tamaño y podría distorsionar mayoritariamente la red cristalina del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  generando defectos extrínsecos similares y diferentes a los observados en los materiales de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Los diversos estados introducidos por esta impureza sirven como centros de captura (trampas) para los electrones y huecos producidos durante la irradiación, un efecto de esta mayor cantidad de trampas disponibles es el incremento de la sensibilidad del material y la formación de picos TL a temperaturas más altas.

El factor de frecuencia de escape puede relacionarse con la intensidad observada en las curvas de brillo TL para cada material. En el material impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  el primer pico TL tiene asociado un factor de frecuencia de escape mayor con respecto al resto de la curva porque está localizado a una temperatura baja, donde los electrones pueden escapar de las trampas con mayor rapidez debido al valor del factor de frecuencia, lo mismo ocurre con las impurezas de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  (Tabla 4.9). Con la impureza de  $\text{Tm}^{3+}$  se logra la formación de trampas más profundas en la banda prohibida con una población de electrones atrapados comparable con las asociadas al primer pico TL.

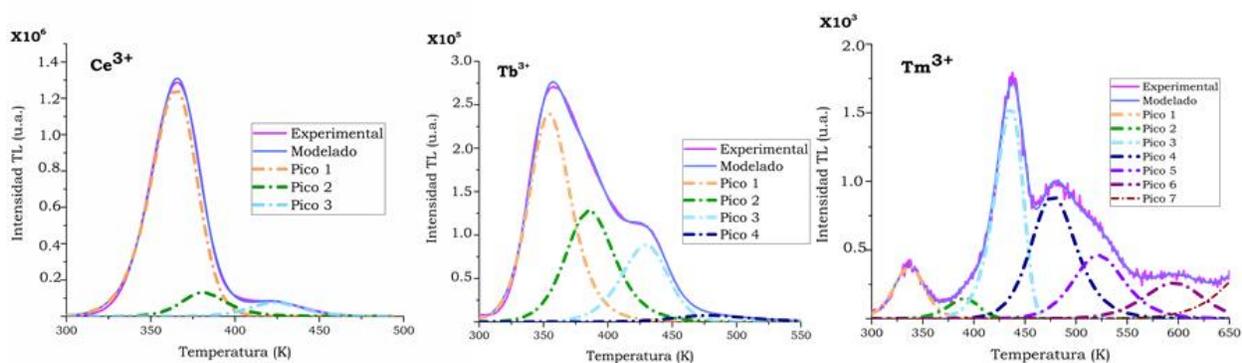
**Tabla 4.9** Valores de la energía de activación (E) y factor de frecuencia de escape (s) calculados con el método de *Initial Rise* o levantamiento inicial.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> (1.0 % mol)	Temperatura (°C)	E (eV)	s (s <sup>-1</sup> )
Ce <sup>3+</sup>	90	1.24	1.79X10 <sup>17</sup>
	120	1.05	2.83X10 <sup>13</sup>
	150	0.81	3.91X10 <sup>9</sup>
	180	0.55	1.43X10 <sup>6</sup>
Eu <sup>3+</sup>	90	1.08	1.09X10 <sup>15</sup>
	120	0.78	1.24X10 <sup>10</sup>
	150	0.79	2.38X10 <sup>9</sup>
Tb <sup>3+</sup>	90	1.25	2.97X10 <sup>14</sup>
	120	1.13	2.70X10 <sup>14</sup>
	160	1.24	2.70X10 <sup>14</sup>
	180	1.42	5.76X10 <sup>15</sup>
Tm <sup>3+</sup>	90	1.26	2.79X10 <sup>17</sup>
	130	1.34	6.69X10 <sup>16</sup>
	150	1.45	2.07X10 <sup>17</sup>
	170	1.47	5.21X10 <sup>16</sup>
	200	1.49	6.67X10 <sup>15</sup>
	230	1.54	2.63X10 <sup>16</sup>
	290	1.67	5.70X10 <sup>17</sup>
	310	1.80	1.93X10 <sup>19</sup>
330	1.81	1.46X10 <sup>19</sup>	

La Tabla 4.9 muestra resultados acordes con la teoría, para la impureza de Tm<sup>3+</sup> la energía de activación se incrementa gradualmente indicando que las trampas más profundas la banda prohibida del material requieren mayor temperatura (energía) para lograr la liberación de electrones y huecos. Con el resto de las impurezas (Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>) no se observa esta tendencia, posiblemente por la intensidad del primer pico TL, la cual se solapa con la intensidad del segundo pico TL provocando una mala estimación de los parámetros. En este sentido, cuando las curvas de brillo TL son complejas y no hay una perfecta definición de los picos TL se suele recurrir a un método alternativo de análisis como la deconvolución matemática para estimar sus parámetros cinéticos. Los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

impurificados con  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  fueron analizados con un programa diseñado para funcionar en Matlab y realizar la deconvolución matemática basada en un modelo de cinética de orden general. En la Figura 4.24 se compara la curva de brillo experimental y la modelada a partir de la sumatoria de los picos estimados en la deconvolución, la calidad de los ajustes se estimó mediante la Figura de Merito (*Figure of Merit*, FOM). Los valores de FOM para los materiales de  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  fueron 0.49, 0.11 y 0.24, respectivamente, e indican que los resultados experimentales se asemejan significativamente con los modelados. La curva de brillo TL del material  $Sr_2P_2O_7$  impurificado con  $Ce^{3+}$  fue ajustada con tres picos TL, la curva del material con  $Tb^{3+}$  se ajustó con cuatro picos y para la curva TL del material con  $Tm^{3+}$  se utilizaron seis picos TL.

La deconvolución de las curvas de brillo TL sugiere la superposición de los picos de la curva, debido a esto a una determinada temperatura de precalentamiento, por ejemplo 100 °C, se estarían liberando electrones relacionados con al menos dos trampas en la banda prohibida de los materiales, esto afecta los cálculos realizados en el método de *Initial Rise*, los cuales dependen del logaritmo natural de la intensidad luminosa  $\ln(I)$  inicial del pico TL. Sin embargo, representan una buena aproximación de los parámetros cinéticos experimentales y pueden ser utilizados para comprobar que el ajuste de las curvas por deconvolución sea el más apegado a los valores experimentales debido a que con este método de deconvolución existe una infinidad de valores con un bajo FOM. Una ventaja de la deconvolución matemática es la utilización de curvas de brillo TL completas y evita la necesidad de realizar un precalentamiento a los materiales e indica el orden de cinética de cada pico TL.



**Figura 4.24** Curvas de brillo experimentales comparadas con la curva modelada a partir de otras curvas propuestas en la deconvolución. FOM: 0.49, 0.11 y 0.24, respectivamente.

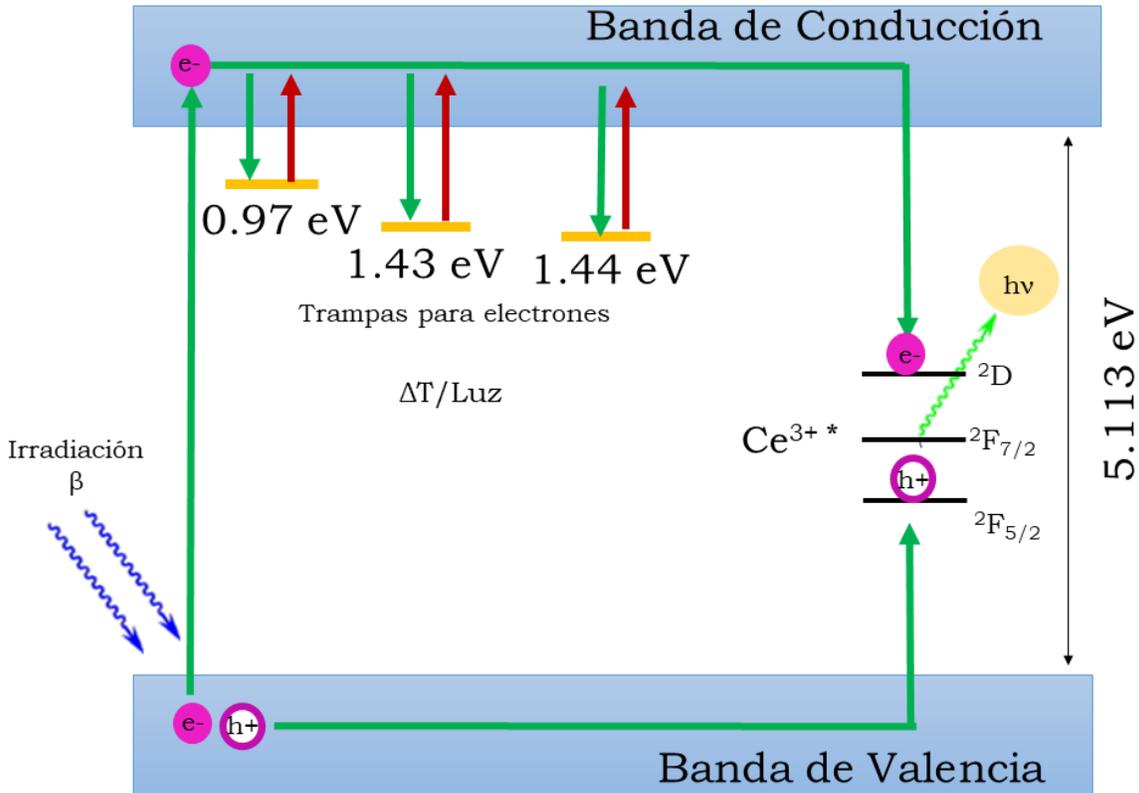
**Tabla 4.10** Resultados de la deconvolución matemática de las curvas de brillo TL mediante un modelo de cinética de orden general.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :TR <sup>3+</sup> (1.0 % mol)	Temperatura del pico TL (°C)	E (eV)	s (s <sup>-1</sup> )	Orden de cinética
Ce <sup>3+</sup>	9	0.97	4.33X10 <sup>12</sup>	1.35
	107	1.43	1.85X10 <sup>18</sup>	2.2
	151	1.44	2.68X10 <sup>10</sup>	2
Tb <sup>3+</sup>	81	0.94	3.95 X10 <sup>12</sup>	2
	113	0.95	4.10X10 <sup>11</sup>	2
	155	1.04	2.07X10 <sup>11</sup>	1.43
	215	2.50	1.25X10 <sup>10</sup>	2.50
Tm <sup>3+</sup>	63	0.85	8.77X10 <sup>11</sup>	1.68
	117	0.96	3.57X10 <sup>11</sup>	1.24
	163	1.24	3.34X10 <sup>13</sup>	1.08
	170	1.25	2.141X10 <sup>12</sup>	2
	203	1.29	3.25X10 <sup>11</sup>	1.91
	203	1.29	3.25X10 <sup>11</sup>	1.91
	323	1.31	9.09X10 <sup>9</sup>	1.53

La Tabla 4.10 indica el máximo de cada pico TL utilizado en la modelación de las curvas de brillo, los valores estimados de la energía de activación, el factor de frecuencia de escape electrónico y el orden de cinética de recombinación. Los resultados muestran un comportamiento similar en los valores de la energía a los reportados por Pattel y colaboradores (2016) del material Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> impurificado con Er<sup>3+</sup>, en ese caso la curva de brillo TL estaba formada por tres componentes con máximos de temperatura en 127, 157 y 191°C. Los resultados de la energía de activación del método de *Initial Raise* son mayores que los estimados con la deconvolución matemática.

La presencia de diferentes picos TL en la deconvolución matemática se relaciona con diferentes trampas en la banda prohibida de los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> impurificados con Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>. Al comparar la curva de brillo TL del material sin impurificar (ver Figura 4.1) con las de los materiales impurificados con Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> se observa que el pico más intenso es el ubicado a 90 °C el ion Tm<sup>3+</sup> por su menor tamaño posiblemente logra generar una mayor cantidad de vacancias de Sr<sup>2+</sup> como muestra el análisis por EDS, además se formaron trampas a diferentes profundidades en la banda prohibida del Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con respecto

al resto de los materiales. Finalmente, por simplicidad, a partir de los valores calculados de la energía de activación del material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  (1.0 % mol) se generó la Figura 4.25, la cual sugiere un mecanismo de emisión TL de acuerdo con la energía de las trampas en la banda prohibida estimada por la deconvolución matemática. El modelo es similar para el resto de las impurezas ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ), es decir, solo se debe agregar el número correspondiente de trampas localizadas a determinada energía en la banda prohibida.

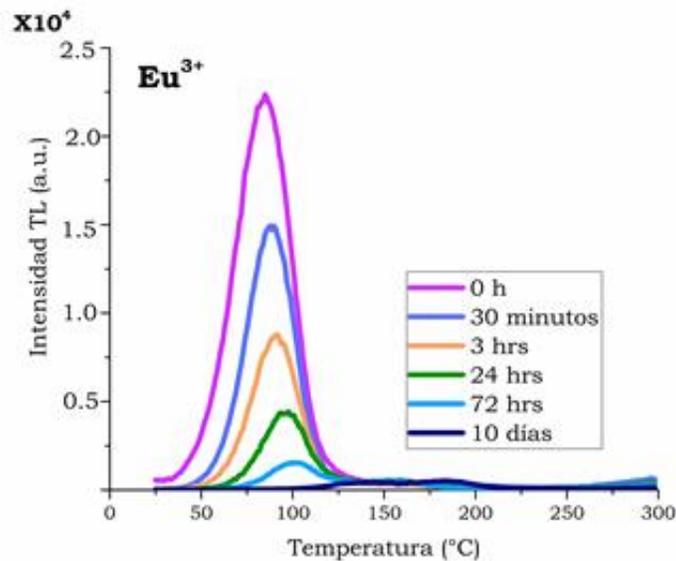


**Figura 4.25** Mecanismo de TL y diagrama de bandas de energía para el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  al 1.0% mol.

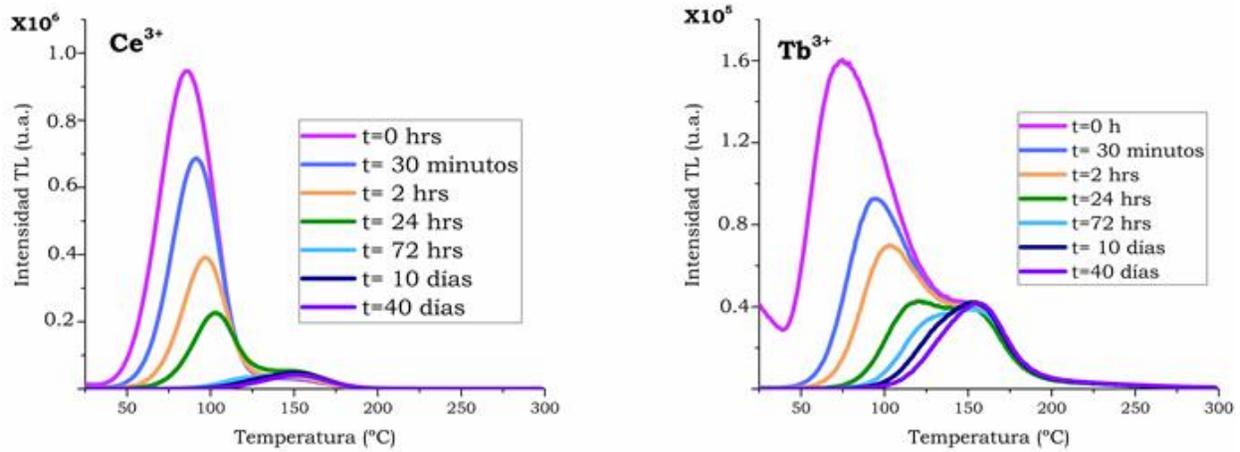
#### 4.3.4 Desvanecimiento de la señal (Fading)

La temperatura ambiente puede provocar la liberación de electrones contenidos en trampas superficiales de un material, es decir que se produce una pérdida de la información TL u OSL, este fenómeno se conoce como *fading* (en inglés) [Furetta y Weng, 1998]. En materiales que se utilizan como dosímetros se acepta que estos tengan pérdidas de un 15% por mes. El decaimiento de la señal TL se estudió en los materiales  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) y el decaimiento CW-OSL unicamente se analizó en el material impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$ .

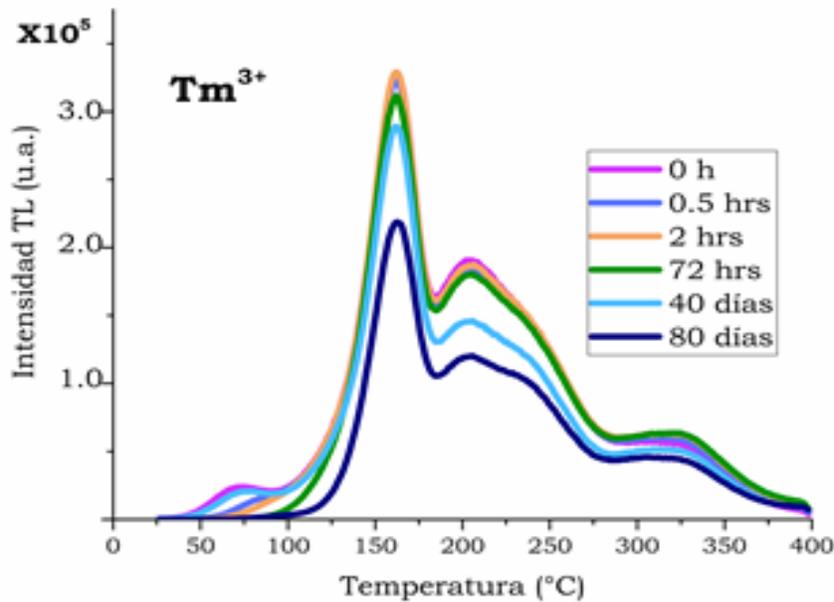
Las Figuras 4.26 y 4.27 muestran las curvas de brillo TL de los materiales impurificados con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Puede observarse que durante las primeras horas de almacenamiento, bajo condiciones de obscuridad, ocurre el desvanecimiento del pico ubicado en  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para un tiempo de 10 días el material con la impureza de  $\text{Eu}^{3+}$  prácticamente ha perdido toda la información TL, por esto y la baja sensibilidad que presentó respecto al resto de los materiales se descartó continuar con el decaimiento de su señal TL a tiempos mayores de 10 días. En los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  puede apreciarse que se mantiene constante la intensidad del pico TL ubicado a  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por esta razón se decidió estudiar el decaimiento de la señal TL realizando un precalentamiento a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La Figura 4.28 corresponde a las curvas de brillo TL del material impurificado con  $\text{Tm}^{3+}$ , este material conserva la forma de la curva de brillo TL y la señal no decae significativamente después de 80 días, esto es porque a diferencia de los otros materiales, el primer pico tiene una intensidad TL muy baja con respecto al resto de la curva y como mostró el experimento de precalentamiento hay trampas más profundas en la banda prohibida, las cuales son de mayor estabilidad térmica a temperatura ambiente.



**Figura 4.26** Curvas TL del desvanecimiento de la señal en el material  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . Dosis: 8 Gy de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$ .



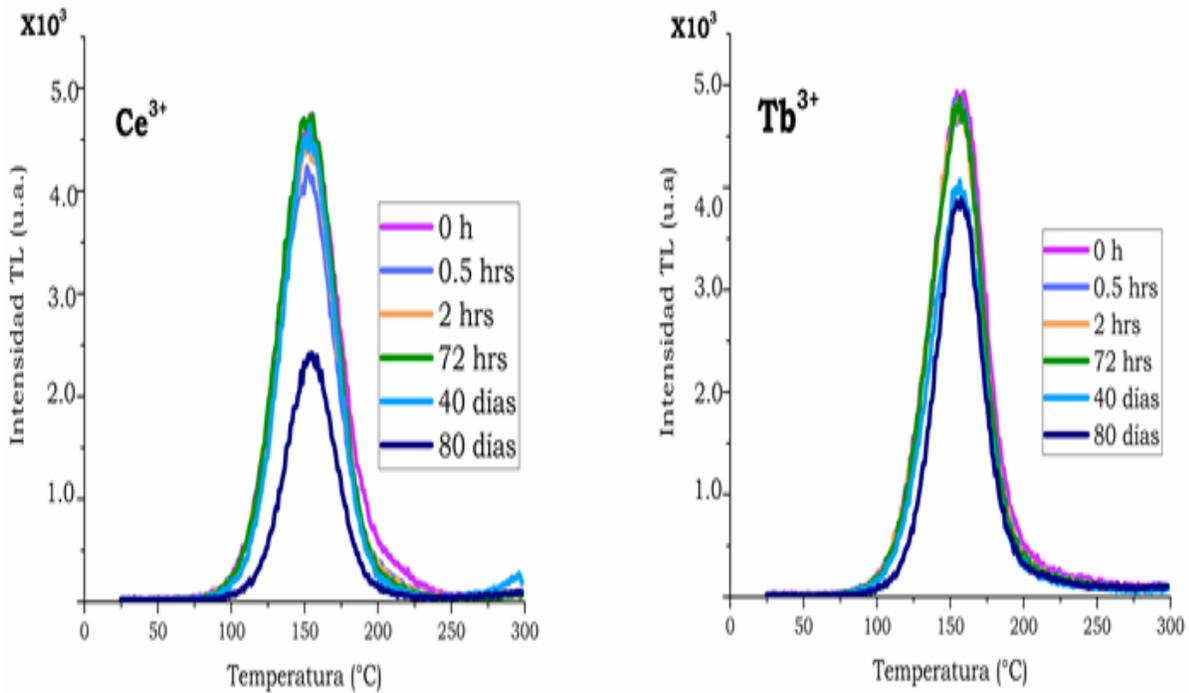
**Figura 4.27** Curvas de brillo TL del desvanecimiento de la señal en los materiales  $Sr_2P_2O_7:Ce^{3+}$  y  $Sr_2P_2O_7:Tb^{3+}$ . Dosis: 3 y 8 Gy de partículas  $\beta$  de  $^{90}Sr$ .



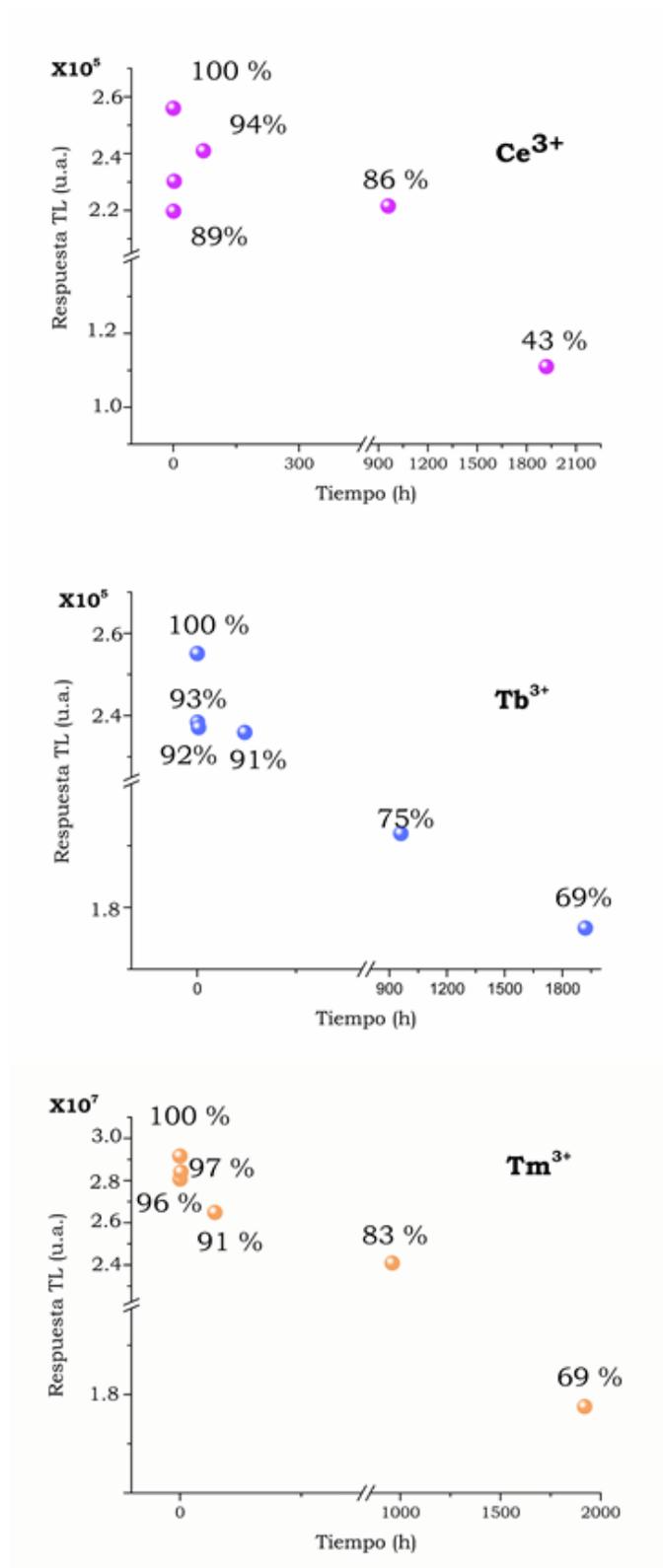
**Figura 4.28** Curvas de brillo TL del desvanecimiento de la señal de  $Sr_2P_2O_7:Tm^{3+}$ . Dosis: 250 mGy de partículas  $\beta$  de  $^{90}Sr/^{90}Y$ .

Realizando el precalentamiento del primer pico TL de los materiales impurificados con  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$ , posterior a la irradiación, se siguió el decaimiento de la señal TL, a una dosis de 250 mGy de partículas  $\beta$  de  $^{90}Sr/^{90}Y$ , en diferentes periodos de tiempo entre 0 y 80 días. La Figura 4.29 muestra las curvas de brillo TL del experimento de decaimiento del segundo pico

TL de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ . Se observa que hasta 80 días de almacenamiento los materiales exhibieron una buena respuesta TL, en el material con  $\text{Tb}^{3+}$  la respuesta en 80 días es muy similar a la observada en 40 días indicando que este material es más estable a temperatura ambiente en comparación con el impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$ . La Figura 4.30 muestra la respuesta TL integrada de las curvas de decaimiento a diferentes periodos de tiempo y el porcentaje (%) de señal residual con respecto a la inicial de cada material de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ . El material impurificado con  $\text{Ce}^{3+}$  presentó un fuerte decaimiento (57%) del segundo pico TL a un tiempo de 80 días, este comportamiento es muy diferente al mostrado a 40 días donde se tiene una baja pérdida (14%) de la señal TL. Además, se aprecia que con  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  hay una menor pérdida de la señal TL (31%) al tiempo de 80 días porque en estos materiales las trampas asociadas con el pico TL a 150 °C son térmicamente más estables, un comportamiento similar se observa en las trampas de los picos TL de mayor temperatura en el material con  $\text{Tm}^{3+}$ .

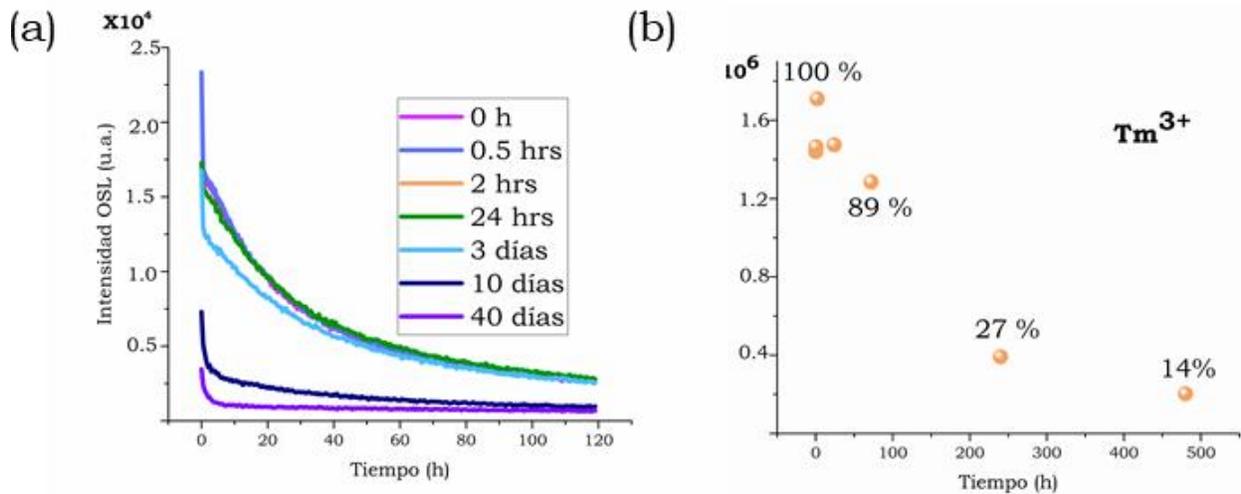


**Figura 4.29** Curvas de brillo TL de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  a diferentes tiempos de decaimiento. Dosis: 250 mGy de partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .



**Figura 4.30** Respuesta TL integrada para tiempos de decaimiento de 0, 0.5, 2 horas, 3, 40 y 80 días. Se indica el % de señal TL residual con respecto a la original.

En el caso del decaimiento de la señal CW-OSL solo se estudió para el material impurificado con  $Tm^{3+}$  porque el resto de los materiales requieren un calentamiento constante a 130 °C durante su lectura CW-OSL debido a una regeneración de los defectos electrónicos liberados a baja temperatura por efecto de la luz de estimulación óptica. Como muestra la Figura 4.31 este material, en la modalidad de CW-OSL, presenta un gran decaimiento de su señal a un tiempo de 40 días. Esto contradice el comportamiento del decaimiento en la señal TL de este material ( $Tm^{3+}$ ) y está relacionado con las trampas asociadas a la respuesta TL y CW-OSL, en un principio se supondría que las mismas trampas participan para formar ambas respuestas, sin embargo, basados en el decaimiento de la señal CW-OSL se puede suponer que sólo trampas localizadas a baja temperatura participan en la formación de la respuesta CW-OSL.



**Figura 4.31** Curvas de decaimiento CW-OSL a diferentes tiempos (a) y respuesta CW-OSL integrada y porcentaje residual con respecto a la original (b) para tiempos de 0, 0.5, 2 horas, 1, 3, 10, 40 y 80 días.

#### 4.4 Dosimetría personal

Dependiendo de los intervalos de linealidad de la dosis-respuesta, la repetibilidad y otras características como el desvanecimiento de la señal a los materiales se les pueden dar diferentes usos en dosimetría de radiaciones, a continuación, se mencionan los rubros donde tiene impacto la dosimetría de radiaciones y los intervalos en los que usualmente se busca estimar la dosis:

- i. Dosimetría personal: Se encarga de sensar la dosis de radiación que recibe el personal ocupacionalmente expuesto (POE), por ejemplo trabajadores en reactores

nucleares, en radioterapia, en radiodiagnóstico, etc. Las dosis que se miden en esta categoría son del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  Gy y se acepta que el dosímetro personal tenga una incertidumbre de la respuesta de  $\pm 10$ - $20\%$ .

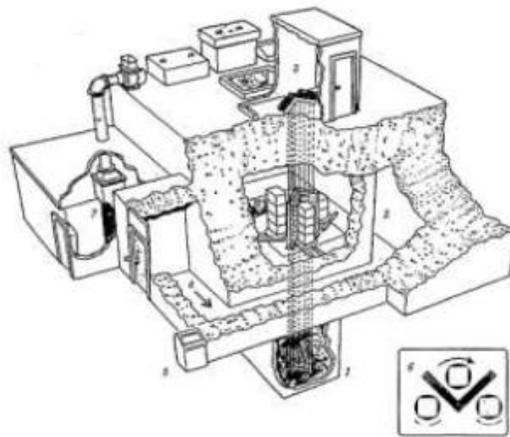
- ii. Dosimetría ambiental: En este tipo de dosimetría se mide el nivel de radiación en lugares cercanos a instalaciones nucleares. Las dosis medibles son del orden de  $10^{-5}$  Gy.
- iii. Dosimetría médica. Se aplica en pacientes que reciben radiación durante su diagnóstico o terapia. En este tipo de tratamientos por lo general se usan fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$  o  $^{137}\text{Cs}$  y electrones acelerados hasta 20 MeV. En radiología las dosis que se miden son del orden de  $10^{-5}$  a 1 Gy y en radioterapia hasta 10 Gy o mayores si se trata de irradiación a cuerpo entero del paciente. Los dosímetros de este tipo pueden tener una incertidumbre de  $\pm 3\%$ .
- iv. Dosimetría de altas dosis. Las dosis altas se usan para esterilizar alimentos o materiales de curación. Las dosis son del orden de  $10^2$ - $10^6$  Gy.

Por las características dosimétricas presentadas por los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ , éstos podrían tener una aplicación en el ámbito de la dosimetría personal, por ello se decidió hacer una prueba de campo con pastillas de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (embebidas en teflon para su fácil manejo y evitar pérdidas de masa) y comparar la dosis estimada por termoluminiscencia de estos materiales contra algún material comercial. En este caso en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM hay 7 personas acreditadas como POEs y por lo tanto se realiza la dosimetría personal mes con mes en un laboratorio acreditado y con dosímetros comerciales. El dosímetro Panasonic UD802AT, es utilizado por el personal ocupacionalmente expuesto del ICN. Para cada POE el ICN renta un TLD y la dosis absorbida es estimada en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). La renta de uno de estos TLDs tiene un costo de \$170 por mes, esto representa un gasto de \$14,828.00 anuales para el ICN. La Figura 4.32 muestra una imagen del dosímetro comercial Panasonic UD802AT y de los dosímetros de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (Ce, Tb y Tm).



**Figura 4.32** Dosímetro comercial UD802AT y pastillas de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>, donde TR<sup>3+</sup> puede ser Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> 1.0 % mol.

En la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, sitio donde se desarrolló esta tesis, hay tres POEs que se encuentran en contacto con diferentes fuentes de radiación ionizante, ya sea radiación gamma de <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, partículas β de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>90</sup>Sr o bien, con fuentes de neutrones, como parte de su trabajo diario. En la Unidad de Irradiación también se encuentra un trabajador auxiliar fuera de la cámara del irradiador semi-industrial Gamma Beam 651 PT, Figura 4.33, aun cuando él no es reconocido como POE se le asignó un dosímetro para estimar la dosis que recibe por trabajar allí. Finalmente se colocaron dosímetros testigo para estimar la radiación de fondo natural de la Unidad.



**Figura 4.33** Irradiador semi industrial GammaBeam 651 PT de alberca profunda utilizado para la irradiación de productos comerciales y de muestras para investigación.

Los sujetos de prueba y las posibles fuentes de exposición son las siguientes, además se mencionan las condiciones del espacio donde se colocaron los dosímetros testigos:

- i. POE 1: Dr. Jesús Román, investigador asociado al ICN, expuesto a radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .
- ii. POE 2: Físico Francisco García, operador del GammaBeam 651 PT, con exposición a radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ .
- iii. POE 3: M. en C. Benjamín Leal encargado de seguridad radiológica de la Unidad de Irradiación, operador del GammaBeam 651 PT y docente de la maestría en Física Medica, está en contacto con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Ce}$ , partículas  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y neutrones.
- iv. TRABAJADOR 1 (TRB 1): Francisco Isidoro, trabaja dentro y afuera de la cámara del irradiador GammaBeam 651 PT y tiene posible contacto con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ .
- v. TESTIGO: Área secretarial de la Unidad de Irradiación, colocado en el sitio asignado a los dosímetros TLD Panasonic UD802AT cuando no son utilizados por los POEs. Fuentes de radiación posibles: radiación de fondo natural.

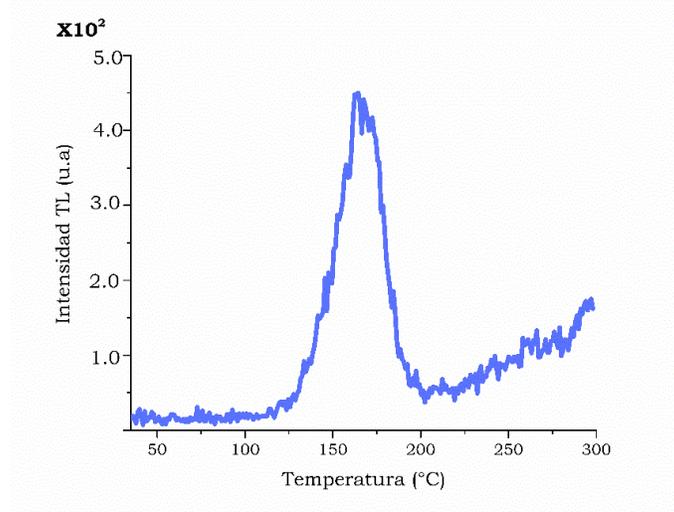
Como primera prueba se realizaron lotes de 10 pastillas para cada material, cada lote de pastillas se normalizó con respecto a su respuesta TL (calibración), los resultados de la normalización de los lotes se muestran en la Tabla 4.11. Este proceso es importante para asegurar que la dosis estimada sea independiente de la pastilla utilizada porque bastará con

multiplicar la respuesta de cada una por un factor asignado en el proceso de normalización de los lotes.

**Tabla 4.11** Factores de calibración de cada lote de pastillas.

Pastilla/ Lote	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ce <sup>3+</sup>	5.4	1.4	1.2	1.8	1.2	2.1	1.3	1.2	1.3	1.0
Tb <sup>3+</sup>	1.0	1.4	1.4	1.6	1.3	1.1	1.4	2.4	2.2	1.0
Tm <sup>3+</sup>	1.4	1.5	1.3	1.3	2.0	1.6	1.7	2.8	1.4	1.0

Por cada lote de material de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> (Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>) se entregaron a cada POE dos pastillas en un contenedor de acrílico sellado y etiquetado, la entrega y recolección se hizo coincidir con el cambio mensual de los TLD comerciales Panasonic UD802AT (en el anexo A.8 se presenta el diseño y los materiales de este dosímetro). El experimento se realizó en tres periodos diferentes correspondientes a los meses de Mayo (4 mayo-1 junio), Junio (1 junio-29 junio) y Julio (29 julio-14 agosto). Una vez recolectados los dosímetros, se leyó su respuesta TL en el equipo Lexsyg Research, se multiplicó por el correspondiente factor de calibración asignado en la normalización y por un factor de calidad de 1 para considerar una irradiación de cuerpo completo de cada individuo. La Figura 4.34 muestra una curva de brillo TL obtenida de una pastilla de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup> asignada al POE3. Es importante resaltar que para estimar las dosis de los materiales impurificados con Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> se recurrió a los resultados obtenidos en la regresión lineal dosis-respuesta luego de realizar el precalentamiento del primer pico en la curva de brillo TL, el cual presentó un alto decaimiento de la señal, por lo tanto, se analizó el pico de 150 °C.



**Figura 4.34** Curva de brillo TL obtenida para una pastilla de  $Sr_2P_2O_7:Tb^{3+}$  asignada al POE3 en el mes de junio de 2018.

La Tabla 4.12 muestra los resultados de equivalente dosis, en mSv, que recibieron los POEs de acuerdo con la dosimetría realizada por el ININ en los periodos de tiempo antes mencionados. La Tabla 4.13 enlista los equivalentes de dosis estimadas con los materiales experimentales de  $Sr_2P_2O_7:TR^{3+}$  para cada sujeto de prueba y el dosímetro testigo.

**Tabla 4.12** Equivalente de dosis (mSv) registradas por los TLD comerciales Panasonic UD802AT. (Fuente: ININ).

Mes	POE 1	POE 2	POE 3
Mayo	0.13	0.12	0.15
Junio	0.32	0.16	0.22
Julio	0.13	0.13	0.25

**Tabla 4.13** Equivalente de dosis (mSv) estimadas por los materiales experimentales

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ .

Mes	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$	POE 1	POE 2	POE 3	TRB 1	TESTIGO
Mayo	$\text{Ce}^{3+}$	0.75	0.21	1.56	0.09	0.06
	$\text{Tb}^{3+}$	1.40	2.94	1.88	0.10	0.11
	$\text{Tm}^{3+}$	0.17	0.41	0.42	0.03	0.05
Junio	$\text{Ce}^{3+}$	0.19	0.21	1.56	0.05	0.04
	$\text{Tb}^{3+}$	1.14	1.58	1.35	0.08	0.11
	$\text{Tm}^{3+}$	0.21	0.24	0.30	0.02	0.05
Julio	$\text{Ce}^{3+}$	0.23	0.37	0.29	0.09	0.07
	$\text{Tb}^{3+}$	1.50	1.91	2.13	0.10	0.10
	$\text{Tm}^{3+}$	0.87	0.75	0.60	0.03	0.04

Las dosis estimadas a partir de los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  son diferentes a las registradas por los TLD Panasonic UD802AT, en algunos casos son incluso mayores, esto puede deberse a la mayor sensibilidad de los materiales desarrollados en esta tesis. Las dosis estimadas por los materiales experimentales, si bien no concuerdan con las estimadas por los dosímetros comerciales utilizados oficialmente, presentan un comportamiento coherente de acuerdo con las condiciones de uso: los POEs tienen un periodo vacacional durante el mes de julio, si se compara con la dosis estimada en los dos meses anteriores se observa un descenso en el nivel de equivalente de dosis para el mes de julio. Para un mismo mes, por ejemplo: mayo, los TLD Panasonic UD802AT indican que dos de POEs recibieron una dosis mayor y los dosímetros de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  sugieren lo mismo. Por otra parte, los dosímetros testigo estimaron dosis mucho menores en comparación con los utilizados por los POEs. Los dosímetros experimentales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  sugieren que el trabajador auxiliar recibe niveles de radiación comparados con el fondo natural debido a que él no está en constante contacto con una fuente de radiación ionizante como el resto de los POEs, aun cuando se encuentra afuera de la cámara de irradiación se mantiene seguro por el grosor de las paredes del irradiador Gammabeam 651 PT y su diseño en forma de laberinto.

Estos resultados confirman la posible aplicación de los materiales estudiados en esta tesis, mediante las propiedades termoluminiscentes, en el área de dosimetría personal, sin embargo, es importante resaltar que son resultados preliminares y es necesario hacer un

estudio estadístico mucho más profundo, evaluar la dependencia con la energía de la fuente de radiación de los materiales experimentales y así como otros análisis TL/CW-OSL relacionados con la humedad y la dependencia angular.

Por otra parte, para aplicación en dosimetría personal en el ámbito de la radiología, además, de requerir una alta sensibilidad en el material, se requiere un material con número atómico equivalente al tejido del cuerpo humano [Furetta, 2003]. El parámetro utilizado para describir cuánto se aproxima un material a un tejido es el número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ), específicamente para dosimetría personal y médica se requiere que los fósforos tengan un  $Z_{\text{eff}}$  cercano a 7.4, el cual es el número atómico de varios tejidos en el cuerpo humano [Yukihara, 2012]. Algunos materiales usados en el área de la dosimetría tienen valores de  $Z_{\text{eff}}$  igual a: 6 (Diamante), 8.14 (LiF:Mg,Ti), 15.3 (CaSO<sub>4</sub>:Tm), 35.6 (ZrO<sub>2</sub>), etc. El cálculo del valor de  $Z_{\text{eff}}$  de un fósforo brinda información sobre las correcciones que se deben hacer sobre la dosis de radiación recibida por un sujeto irradiado, por ejemplo: un paciente. La Tabla 4.14 indica los valores de  $Z_{\text{eff}}$  de los materiales estudiados (los cálculos realizados se encuentran en el anexo A.9), el valor de  $Z_{\text{eff}}$  del Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> es de 23.6.

**Tabla 4.14**  $Z_{\text{eff}}$  de los materiales estudiados e impurificados al 1.0 % mol de TR<sup>3+</sup>.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tm <sup>3+</sup>
23.51	23.58	23.61	23.62	23.65

Adicionalmente, se calculó el costo de producción de los materiales, el precio por pastilla oscila entre \$0.73 y \$0.76 pesos mexicanos. Este valor es bajo comparado con el costo del TLD-100 de \$2.5 dólares americanos por pieza [Standford, dosimetry, LLC], es decir aproximadamente \$50 pesos mexicanos a octubre de 2018. En el anexo A.11 se incluyen los costos de cada reactivo químico utilizado para producir un 1 g de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>. Con un 1 g de este material se pueden fabricar 1000 pastillas, ya que se requiere solo 1 mg del material y 30 mg de teflón por pastilla.

**Tabla 4.15** Costos aproximados de producción por 1000 pastillas de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup>.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1000 pastillas (\$)
Ce <sup>3+</sup>	725.96
Tb <sup>3+</sup>	724.08
Tm <sup>3+</sup>	759.61

A continuación, se muestra un resumen experimental de los resultados presentados en esta tesis.

**Tabla 4.16** Resumen final de los experimentos realizados con los materiales de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR.

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Impureza	Eu	Ce	Tb	Tm
Síntesis (0.5-10.0 % mol)	X	X	X	X
Análisis Estructural				
DRX (1.0 % mol)	X	X	X	X
SEM (1.0 % mol)	X	X	X	X
EDS (1.0 % mol)	X	X	X	X
Mapeo Elemental (1.0 % mol)	X	X	X	X
Análisis Luminiscente				
PL/PLE (0.5-10.0 % mol)	X	X	X	X
Catodoluminiscencia (0.5-10.0 % mol)	X			
RL (0.5-10.0 % mol)	X	X	X	X
TL				
Dosis-Respuesta (1.0 % mol)	X	X	X Con y sin blanqueo térmico del primer pico TL	X
Repetibilidad (1.0 % mol)	X	X	X Con y sin blanqueo térmico del primer pico TL	X
Blanqueo térmico	X	X	X	X
Desvanecimiento de la señal en el tiempo (1.0 % mol)	X	X Con y sin blanqueo térmico del primer pico TL	X Con y sin blanqueo térmico del primer pico TL	X

Continuación Tabla 4.16

Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Impureza	Eu	Ce	Tb	Tm
OSL				
Dosis-Respuesta (1.0 % mol)	X	X A 130 °C	X A 130 °C	X
Fading (1.0 % mol)				X
Repetibilidad (1.0 % mol)	X		X A 130 °C	X
Pastillas (1.0 % mol)		X	X	X

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

*“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less...”*

Marie Curie

- Se sintetizaron fósforos de  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (Ce, Eu, Tb y Tm) vía evaporación del disolvente, este método resultó eficaz, rápido y favoreció la obtención de partículas de tamaño micrométrico, de acuerdo con el análisis SEM, con una distribución homogénea de la impureza en todo el material y sin cambio significativo en la cristalinidad de los materiales debido a que no se observó la aparición de fases secundarias por la introducción de las impurezas.
- Los espectros PL y PLE mostraron las emisiones características entre los niveles f de los iones trivalentes y una banda de transferencia de carga entre los iones  $\text{O}^{2-}$  de la red y el  $\text{Eu}^{3+}$ , la emisión fotoluminiscente más intensa de los materiales se observó a una concentración de impureza de: 0.5 (Ce), 0.5 (Eu), 3.0 (Tb) y 1.0 (Tm) % mol.
- Mediante radioluminiscencia se confirmó que los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) expuestos a radiación ionizante beta presentan las mismas transiciones observadas en PL y PLE. El espectro de radioluminiscencia del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  exhibió una banda intensa en la región violeta-azul debido a la reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  cuando se expone a radiación ionizante beta. Además, se demostró que no toda la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  se reduce durante la irradiación con rayos gamma.
- A través del estudio de cátodoluminiscencia del  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  se confirmó el proceso de reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  y su reversibilidad.
- Los materiales impurificados con  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  (1.0 % mol) tienen buenas propiedades TL y CW-OSL para utilizarse en el área de dosimetría de radiaciones. Presentaron una aceptable repetibilidad de su señal e intervalos de linealidad acordes

al área de aplicación, sin embargo, el  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  requirieron de un precalentamiento para obtener las mejores propiedades TL y CW-OSL.

- El  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$  presentó la mayor sensibilidad TL, y un fuerte decaimiento en la respuesta CW-OSL.
- El  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  exhibió una baja intensidad en su señal TL y un alto decaimiento de la intensidad en los primeros 10 días después de la irradiación, estas propiedades podrían ser mejoradas al introducir otra impureza que sensibilice las emisiones del Eu y modifique la energía de las trampas.
- Las pruebas de campo realizadas en los materiales de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) presentaron resultados prometedores para su aplicación en dosimetría personal, sin embargo, es necesario realizar un análisis estadístico más profundo y complementar las propiedades TL como la dependencia en la respuesta TL por la energía de la fuente de radiación y analizar la respuesta ante otras fuentes de radiación como neutrones.

## REFERENCIAS

- Acta Crystallographica Section C. Structural Chemistry. Recuperada en <https://publCIF.iucr.org/cifmoldb/gui/cifjmol.php?cifid=qb0066>
- Atkins, P. Overton, T., Rourke, M., Armstrong, F., Hagerman, M. (2010). *Inorganic Chemistry*, Gran Bretaña, Oxford University Press. ISBN 978-1-42-921820-7
- Basun, S., Imbusch, G. F., Jia, D. D., Yen, W. M. (2003). The analysis of thermoluminescence glow curves. *Journal of Luminescence*, 104(4), 283-294. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00082-6](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00082-6)
- Blasse, G.; Grabmarier, B. C. (1994) *Luminescence Materials*; Springer: Berlin, ISBN 978-3-642-79017-1.
- Boss, A. (2007). Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, 41, S45-S56.
- Brown, F. (2004) *Física de los sólidos*. Reverté, España. ISBN: 84-291-4030-1.
- Callister, W.D. (1994) *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. España: Editorial Reverté, S.A.
- Damkjær, S. M. S., Andersen, C. E., & Aznar, M. C. (2008). Improved real-time dosimetry using the radioluminescence signal from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiation Measurements*, 43(2-6), 893-897. <http://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.052>
- Furetta, C. (2003). *Handbook of thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 9812382402.
- Furetta, C., & Weng, P. (1998). *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific.
- Gasga, J., Yacamán, M. (1995) *Microscopia electrónica: Una visión del microcosmos*. México: Fondo de Cultura Económica. ISBN 968-16-4621-5.
- Gillan, E. G., & Kaner, R. B. (1996). Synthesis of Refractory Ceramics via Rapid Metathesis Reactions between Solid-State Precursors, (7), 333-343.
- Gladyshev, G. (2012). *Radiation Processes in Crystal Solid Solutions*. USA: Bentham eBooks. eISBN:978-1-60805-231-8.
- Hou, D., Han, B., Chen, W., Liang, H., Su, Q., Dorenbos, P., Tao, Y. (2010). Luminescence of Ce<sup>3+</sup> at two different sites in α-Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under vacuum ultraviolet-UV and x-ray excitation. *Journal of Applied Physics*, 108 (8). <http://doi.org/10.1063/1.3500333>
- Jia, Y. Q. (1991). Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions, *Journal of Solid State Chemistry* (95) 184-187.

- Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1958). Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 5(3), 208–223. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90069-6](http://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90069-6)
- Lagos, C. C. (1970). Luminescence of Divalent Europium in Ba-Ca, Ba-Sr, and Ca-Sr Orthophosphate and Pyrophosphate Compositions. *Journal of The Electrochemical Society*, 117(9), 1189. <http://doi.org/10.1149/1.2407766>
- Lakshmanan, A. (2008). *Luminescence and Display Phosphors. Phenomena and Applications*. Nova Science, USA. ISBN: 978-1-60456-018-3. Pág. 135.
- Li, L., Viana, B., PAuporté, T., Peng, M. (2015). *Deep red radioluminescence from a divalent bismuth doped strontium pyrophosphate Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Bi<sup>2+</sup>*. *Proceedings of SPIE* (Vol. 9364). <http://doi.org/10.1117/12.2086607>
- Li, F., Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 7(42), 17590–17610. DOI: 10.1039/C5NR05299H
- Lian, Z., Wang, J., Lv, Y., Wang, S., & Su, Q. (2007). The reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in air and luminescence properties of Eu<sup>2+</sup> activated ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 430(1–2), 257–261. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.002>
- Luo, Z., Huang, Y., Chen, X. (2007). *Spectroscopy of Solid-State Laser and Luminescent Materials*. USA: Nova Science Publishers. ISBN 12-978-1-160021-326-7.
- McKeever, S. (1983) *Thermoluminescence of solids*. England: Cambridge University Press. ISBN 0 521 24520 6.
- McKittrick, J., Di Bartolo, B., Mishra, K., (Editores) (1999). *Luminescent Materials: Volume 560*. Cambridge University Press, USA. ISBN-10: 155899467X.
- Muniz, f. Miranda, M., Morilla, D., Sasaki, J. (2016) The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr A. Found Adv.* 1;72 (Pt 3) 385-90. doi: 10.1107/S205327331600365X
- Navarrete, M., Cabrera, L (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. (Segunda Edición). México: Porcia Editores.
- Nazarov, M., Young, D. (2011) *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors: From syntheses to applications*. USA: Panstanford. ISBN 978-981-4310-77-2
- Orthorhombic Space Groups*. Recuperado en: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm3/sgortho.htm>
- Ozawa, L. (2007) *Cathodoluminescence and Photoluminescence: theories and practical applications*. CRC Press. Estados Unidos. ISBN-13: 978-1-4200-5270-1

- Palmer, W. G. (1954). *Experimental Inorganic Chemistry*. Cambridge University Press, USA. ISBN: 052105902X, pág, 295.
- Palmer. (2016). Investigation of dosimetric features of beta – irradiated Er<sup>3+</sup> doped strontium pyrophosphate. *Advanced Materials* 7(6), 497-500. <http://doi.org/10.5185/amlett.2016.6160>
- Pang, R., Li, C., Shi, L., & Su, Q. (2009). A novel blue-emitting long-lasting pyrophosphate phosphor Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Y<sup>3+</sup>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2), 303–306. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.10.016>
- Patel, N. P., Srinivas, M., Modi, D., Verma, V., & Murthy, K. V. R. (2016). Optimization of luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped α-Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor synthesized by combustion method. *Rare Metals*, 1–7. <http://doi.org/10.1007/s12598-015-0688-x>
- Patel, N. P., Srinivas, M., Modi, D., Vishwnath, V., & Murthy, K. V. R. (2015). Luminescence study and dosimetry approach of Ce on an α-Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor synthesized by a high-temperature combustion method. *Luminescence*, 30(4), 472–478. <http://doi.org/10.1002/bio.2762>
- Patel, N. P., Srinivas, M., Verma, V., & Modi, D. (2015). The effect of Tb<sup>3+</sup> on α-Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor for green LED phosphor application, 110017, 110017. <http://doi.org/10.1063/1.4918073>
- Patente CN101434840B. Recuperado en: <https://patents.google.com/patent/CN101434840B/en>
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Pei, Z., Zeng, Q., & Su, Q. (2000). Application and a substitution defect model for Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup> reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO<sub>4</sub> anion groups. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(1), 9–12. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00237-1](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00237-1)
- Pei, Z., Zeng, Q., & Su, Q. (1999). A Study on the Mechanism of the Abnormal Reduction of Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup> in Sr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl Prepared in Air at High Temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(1), 212–215. <http://doi.org/10.1006/jssc.1999.8246>
- Pei, Z. W., Su, Q., Zhang, J. Y. (1993). The Valence Change from Re<sup>3+</sup> to Re<sup>2+</sup> (Re-Equivalent-to-Eu, Sm, Yb) in SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Re Prepared in Air and the Spectral Properties of Re<sup>2+</sup>. *Journal of Alloys and Compounds*, 198(1–2), 51–53. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90143-B](http://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90143-B)

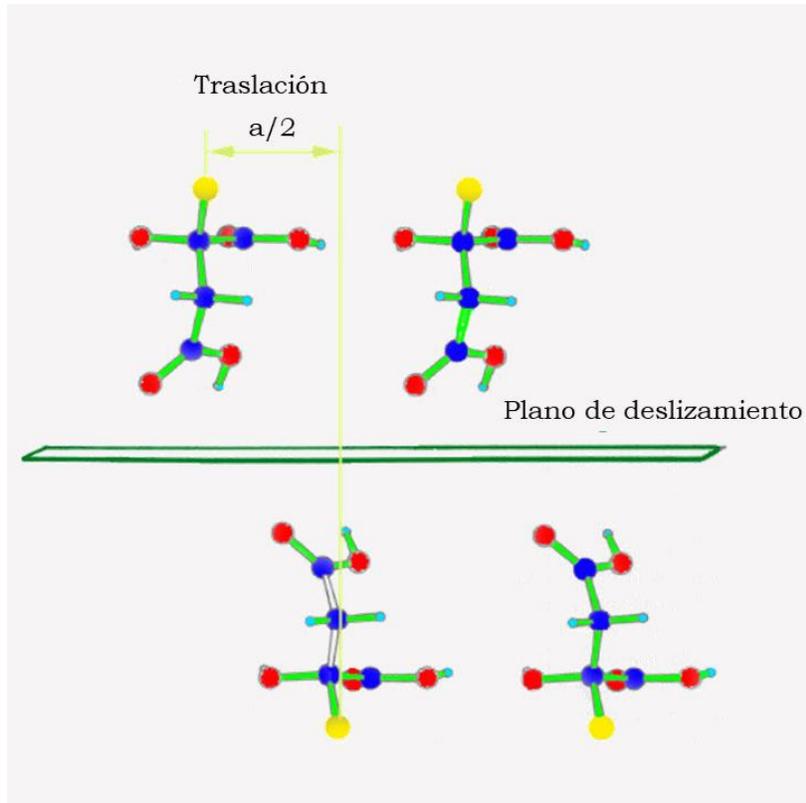
- Peng, M., & Hong, G. (2007). Reduction from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ . *Journal of Luminescence*, 127(2), 735–740. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.012>
- Ranby, P. W., Mash, D. H., & Henderson, S. T. (1955). The investigation of new phosphors, with particular reference to the pyrophosphates. *British Journal of Applied Physics*, 6(S4). <http://doi.org/10.1088/0508-3443/6/S4/307>
- Ronda, C., Shea, L., Srivastava, A., (Ed) (1999) *Physics and chemistry of luminescent materials*. The Electrochemical Society, Inc. Estados Unidos. ISBN 1-56676-263-X.
- Ropp, R. (2013) *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier, USA. ISBN: 9780444595508. Pág 270.
- Ropp, R. C., & Mooney, R. W. (1957). Tin-Activated Alkaline-Earth Pyrophosphate Phosphors, *Journal of the Electrochemical Chemistry*. 107(1), 2–7. <http://doi.org/10.1149/1.2427594>
- Rudolph, P., Nishinga, T. (2015). Handbook of Crystal Growth. Bulk Crystal Growth: Basic Techniques. Volumen 2, parte A. USA: Elsevier. ISBN:978-0-444-63303-3.
- Smart L., Moore, E. (1995) *Solid State Chemistry: An Introduction*. (Second edition). England: Chapman & Hall.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001) *Principio de análisis instrumental*. España: McGraw Hill. ISBN: 84-481-2775-7.
- Tilley, R. (2008). *Defects in Solids*. USA: Wiley. ISBN 978-0-470-07794-8
- Vass, I. (2003). The history of photosynthetic thermoluminescence. *Photosynthesis Research*, 76(1-3), 303–318. <http://doi.org/10.1023/A:1024989519054>
- Wang, L., Xu, M., Sheng, R., Liu, L., & Jia, D. (2013). Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 343–347. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.085>
- Weller, M., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F., (2014) *Inorganic Chemistry*. (Sixth Edición). England: Oxford University Press.
- White, K. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Chapman, K. W., Payzant, E. A., Jupe, A. C., Wilkinson, A. P. (2008). Synthesis, Symmetry, and Physical Properties of Cerium Pyrophosphate., *Chem. Mat.* (20), 3728–3734. <http://doi.org/10.1002/chin.200835011>

- Xu, M. J., Wang, L. X., Jia, D. Z., Liu, L., Zhang, L., Guo, Z. P., & Sheng, R. (2013). Morphology Tunable Self-Assembled  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^3, \text{Mn}^{2+}$  Phosphor and Luminescence Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4), 1198–1202. <http://doi.org/10.1111/jace.12161>
- Xie, H., Lu, J., Guan, Y., Huang, Y., Wei, D., & Seo, H. J. (2014). Abnormal reduction,  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$ , and defect centers in  $\text{Eu}^{3+}$  doped pollucite,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , prepared in an oxidizing atmosphere. *Inorganic Chemistry*, 53(2), 827–834. <http://doi.org/10.1021/ic402169w>
- Xu, R., Xu, Yan (2010). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. USA: Elsevier. ISBN 97800444535993.
- Yan, B. (2017). *Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials*. Singapore: Springer. DOI 10.1007/978-981-10-2957-8.
- Yazici, A. (2010). Thermoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  doped with copper and some rare earth elements. *Journal of Luminescence*. 1744-1750 <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.003>
- Yen, W., Shionoya, S., Yamamoto, H. (2006). *Practical Applications of Phosphors*, CRC Press, USA. ISBN 9781420043693. Pág. 126.
- Yu, S., Wang, D., Wu, C., & Wang, Y. (2017). Synthesis and control the morphology of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors by precipitation method. *Materials Research Bulletin*, 93, 83–90. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.044>
- Yukihara, E., McKeever, S. (2011) *Optical Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Estados Unidos. ISBN: 9780470697252.

## Anexos

### A.1. Operaciones de simetría en el grupo especial Pnma

Una operación de simetría es una acción que se ejecuta sobre un objeto de manera que sea indistinguible antes y después de su aplicación, es decir que no se observe ningún cambio aparente. Un elemento de simetría es un plano, línea o punto sobre el cual se ejecuta la operación de simetría. Un plano de deslizamiento consiste en “trasladar” a algún elemento  $1/2$  uno de los vectores de la celda unitaria y reflejarlo, la figura de abajo ejemplifica un plano de deslizamiento. Dependiendo de la dirección en la que se realice la traslación y reflexión se asigna determinada nomenclatura: un plano **n** la dirección del desplazamiento se hace en la dirección  $\langle 110 \rangle$  a un medio del vector mientras que para un plano **a** el desplazamiento se hace en la dirección  $\langle 100 \rangle$ .



Ejemplificación de un plano de deslizamiento.

## A.2. Notación de Kröger-Vink

Cuando se desea describir los defectos puntuales se utiliza una notación especial desarrollada por Kröger y Vink (1958), esta notación es ampliamente utilizada porque indica la carga y el tipo de defecto en un sólido cristalino. La forma de expresar un defecto utilizando la notación de Kröger-Vink:

$$M_s^c$$

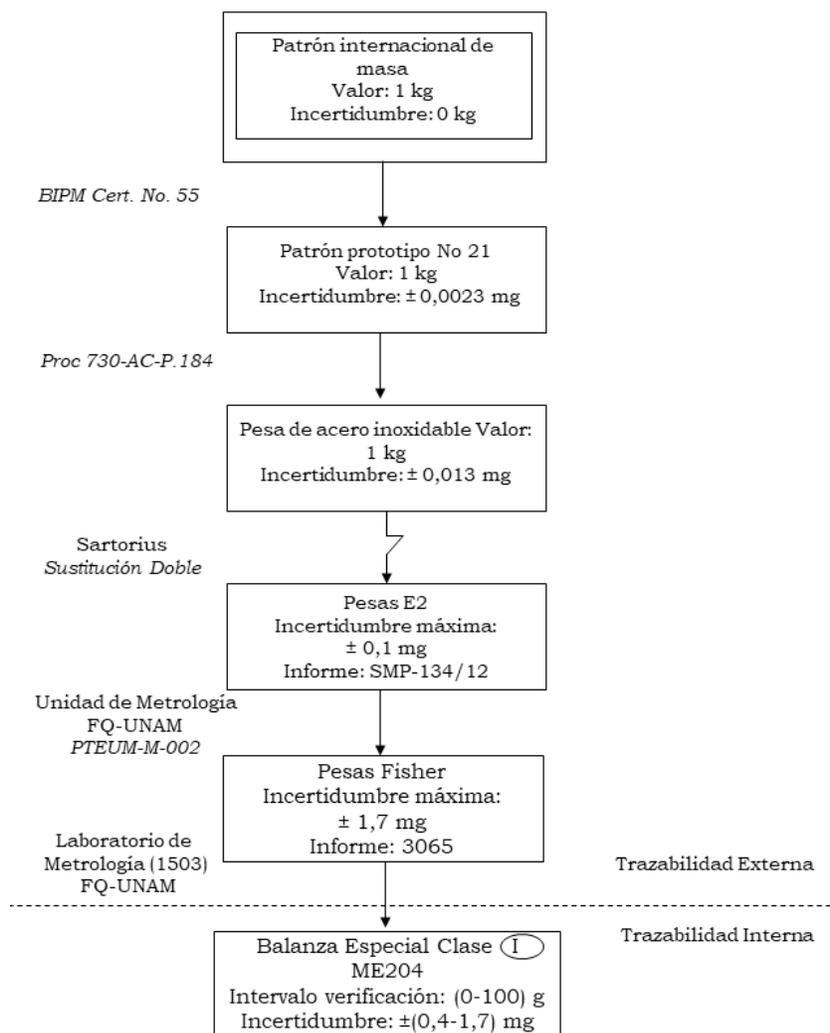
En la expresión anterior M es una especie, por ejemplo, un átomo, vacante (v), electrón, hueco (h). El subíndice s indica el sitio que ocupa la especie en la red o si se trata de un intersticio se utiliza la letra i. El superíndice C representa la carga electrónica del sitio que ocupa, si la carga es nula se indica una x, para una carga positiva se utiliza un punto •, las cargas negativas se representan con el símbolo ‘, se utilizan tanto puntos o ‘ como cargas sean necesarias expresar. Por ejemplo, supongamos una red de NaCl en la cual hay vacancias de Cl<sup>-</sup>, se emplearía el símbolo para una vacancia V, se indicaría con un superíndice Cl y para indicar la carga del sitio un •, esto es porque en la posición de la vacancia hay una carga positiva en la red debido a la ausencia del Cl<sup>-</sup>, finalmente la expresión del defecto quedaría de la siguiente forma:



### A.3. Evidencias de la trazabilidad

Todas las mediciones de masa se realizaron en la balanza METTLER TOLEDO Modelo ME204 verificada con trazabilidad hacia el CENAM, a continuación, se muestra su carta de trazabilidad.

#### Informe de verificación: VM-ICN-1 BALANZA METTLER TOLEDO ME204.



**A.4. Difracción rayos X****Tarjeta de difracción 00-024-1011**Referencia del CODE: **00-024-1011**

Nombre: Pirofosfato de estroncio

Fórmula empírica:  $O_7P_2Sr_2$ Fórmula Química:  $Sr_2P_2O_7$ Otras fórmulas:  $2SrO \cdot P_2O_5$ **Parámetros cristalográficos**

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Grupo Espacial:  $P_{nam}$ 

Número del grupo espacial: 62

a (Å): 8.9170

b (Å): 13.1690

c (Å): 5.4000

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Densidad Calculada (g/cm<sup>3</sup>): 3.66Volumen de celda (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 634.11

Z: 4.00

**Lista de picos**

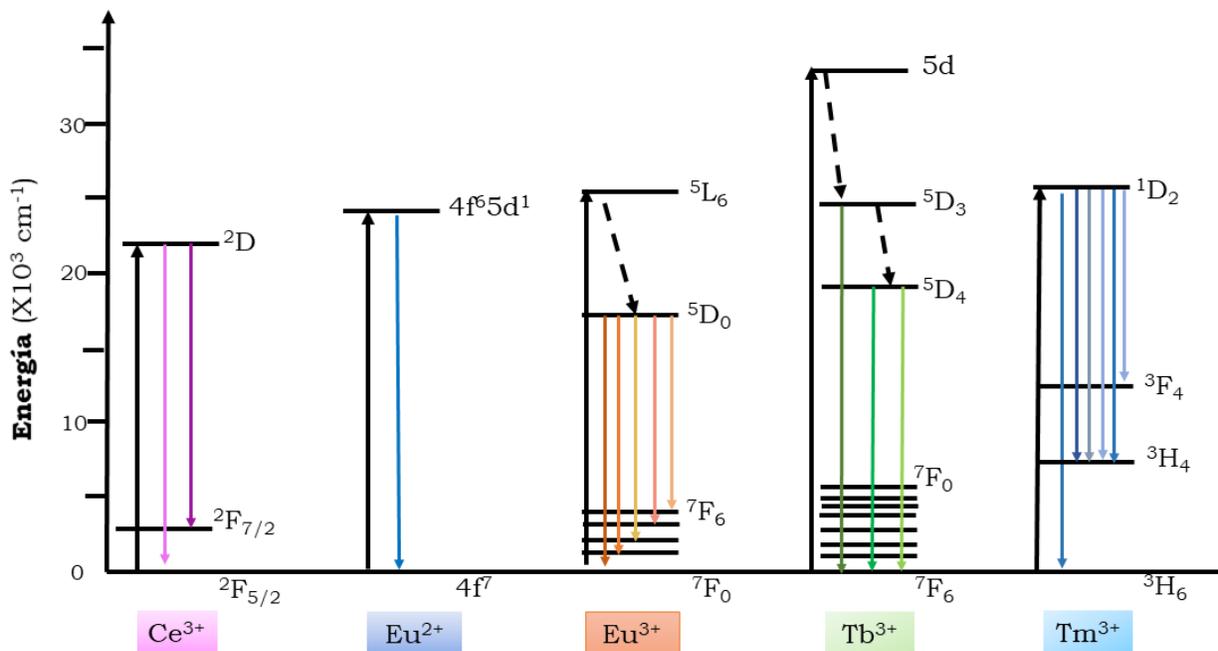
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7.40000	0.774	35.0
2	0	2	0	6.60000	0.868	13.0
3	1	2	0	5.30000	1.081	3.0
4	0	1	1	5.01000	1.144	3.0
5	2	0	0	4.46200	1.284	11.0
6	1	3	0	3.94000	1.454	9.0
7	2	2	0	3.69400	1.551	4.0
8	2	0	1	3.43900	1.666	85.0
9	0	3	1	3.40600	1.682	100.0
10	2	1	1	3.32700	1.722	35.0
11	0	4	0	3.29100	1.741	4.0
12	1	3	1	3.18200	1.801	15.0
13	2	3	0	3.12800	1.832	25.0
14	1	4	0	3.08700	1.856	2.0
15	2	2	1	3.04800	1.880	7.0
16	3	1	0	2.90000	1.976	20.0
17	0	0	2	2.70000	2.122	45.0
18	1	4	1	2.68000	2.138	25.0
19	2	4	0	2.64800	2.164	2.0
20	3	1	1	2.55400	2.244	14.0
21	1	5	0	2.52500	2.269	11.0
22	3	2	1	2.42200	2.366	7.0
23	1	2	2	2.40600	2.382	10.0
24	2	4	1	2.37700	2.411	2.0
25	2	0	2	2.31000	2.481	5.0
26	2	1	2	2.27400	2.520	2.0
27	3	3	1	2.23900	2.559	6.0
28	4	0	0	2.23000	2.570	9.0
29	0	6	0	2.19500	2.611	30.0
30	1	6	0	2.13200	2.688	6.0

31	2	5	1	2.09000	2.742	1.0
32	2	3	2	2.04400	2.803	65.0
33	4	3	0	1.98700	2.884	7.0
34	1	6	1	1.98200	2.891	8.0
35	3	1	2	1.97600	2.900	9.0
36	4	2	1	1.96600	2.915	11.0
37	3	2	2	1.91300	2.995	2.0
38	2	4	2	1.89100	3.030	6.0
39	4	3	1	1.86600	3.071	17.0
40	2	6	1	1.85000	3.097	30.0
41	0	7	1	1.77600	3.227	3.0
42	4	4	1	1.74700	3.280	4.0
43	1	7	1	1.74200	3.290	3.0
44	5	2	0	1.72200	3.328	2.0
45	0	6	2	1.70300	3.365	8.0
46	5	1	1	1.68000	3.411	6.0
47	2	0	3	1.66900	3.433	12.0
48	0	3	3	1.66500	3.442	13.0
49	2	1	3	1.65600	3.460	4.0
50	2	7	1	1.65100	3.471	3.0
51	5	2	1	1.64020	3.494	2.0
52	1	3	3	1.63700	3.501	3.0
53	2	2	3	1.61800	3.542	1.0
54	4	3	2	1.60090	3.580	3.0
55	3	7	0	1.59030	3.603	7.0
56	4	6	0	1.56430	3.663	4.0
57	1	4	3	1.55540	3.684	3.0
58	3	1	3	1.52970	3.746	3.0
59	3	7	1	1.52490	3.758	2.0
60	4	6	1	1.50260	3.814	3.0

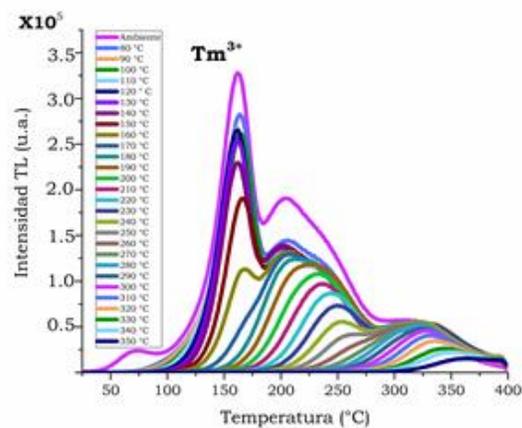
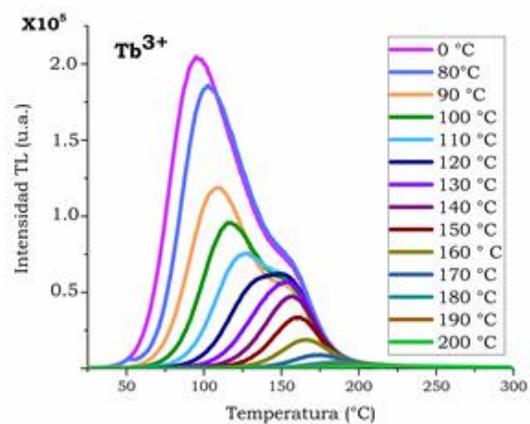
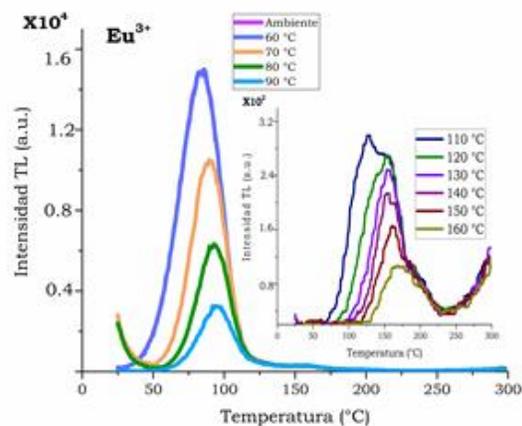
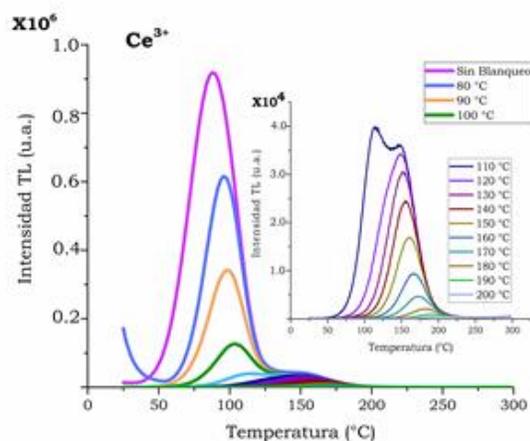
#### A.5. Materiales de referencia para el análisis por EDS

Sr	P	O	TR
SrF <sub>2</sub>	GaP	SiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
			EuF <sub>3</sub>
			TbF <sub>3</sub>
			TmF <sub>3</sub>

### A.6. Diagrama de transiciones entre los niveles energéticos de las impurezas



### A.7. Curvas de brillo del blanqueamiento térmico de los materiales

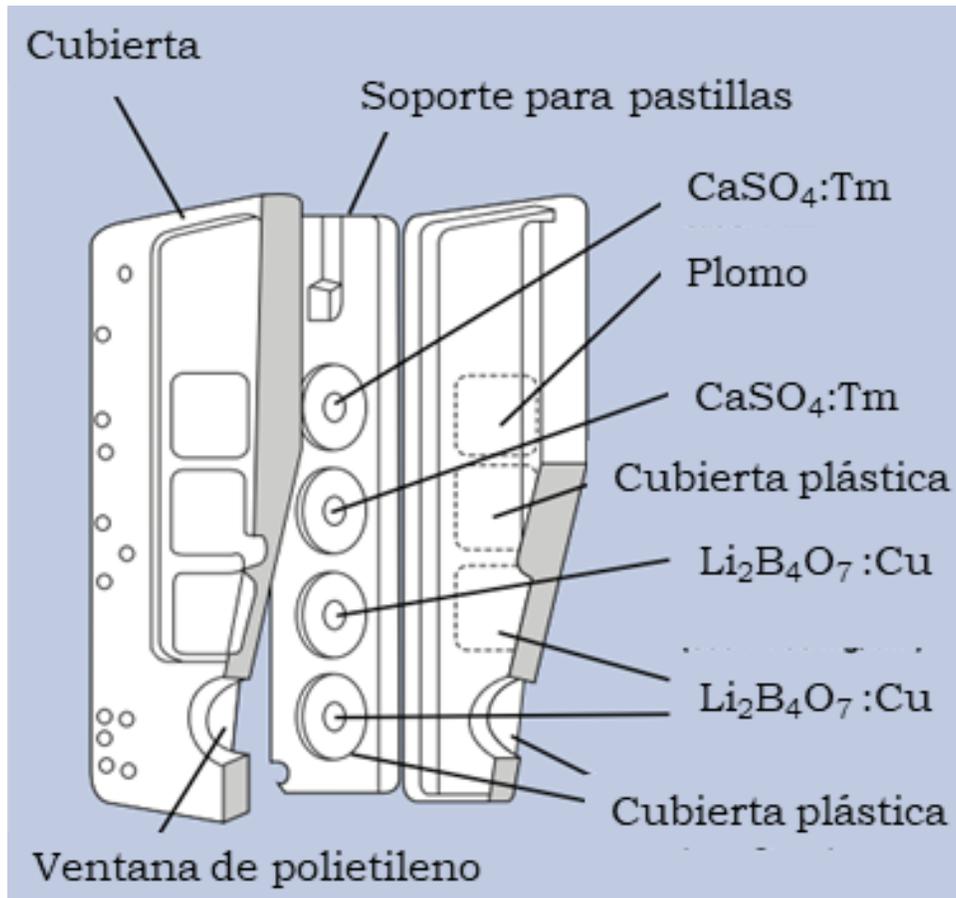


**A.8. Parámetros cinéticos [E (eV) y s (s-1)] de las curvas TL de Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TR<sup>3+</sup> (1% mol) estimados con el método de *initial-rise***

Temperatura de blanqueo (°C)	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tm <sup>3+</sup>
Ambiente	0.81 5.1X10 <sup>13</sup>	0.84 1.83X10 <sup>14</sup>	1.17 6.85X10 <sup>19</sup>	0.98 4.34X10 <sup>16</sup>
80	0.96 5.24X10 <sup>13</sup>	1.05 9.93X10 <sup>14</sup>	0.82 4.72X <sup>11</sup>	1.23 3.95X10 <sup>17</sup>
90	<b>1.24</b> 1.79X10 <sup>17</sup>	<b>1.08</b> 1.09X10 <sup>15</sup>	<b>1.25</b> <b>2.08X10<sup>17</sup></b>	<b>1.26</b> 2.79X10 <sup>17</sup>
100	1.10 8.32X10 <sup>14</sup>	0.86 4.17X10 <sup>11</sup>	1.21 2.10X10 <sup>16</sup>	1.25 1.03X10 <sup>17</sup>
110	0.92 1.10X10 <sup>12</sup>	0.56 2.58X10 <sup>7</sup>	1.10 1.99X10 <sup>14</sup>	1.25 2.94X10 <sup>16</sup>
120	<b>1.05</b> 2.83X10 <sup>13</sup>	<b>0.78</b> 1.24X10 <sup>10</sup>	<b>1.13</b> 2.97X10 <sup>14</sup>	1.30 4.20X10 <sup>16</sup>
130	0.69 4.23X10 <sup>8</sup>	0.56 1.19X10 <sup>7</sup>	1.07 2.21X10 <sup>13</sup>	<b>1.34</b> 6.69X10 <sup>16</sup>
140	0.47 5.91X10 <sup>5</sup>	0.75 1.58X10 <sup>9</sup>	1.08 1.52X10 <sup>13</sup>	1.43 2.92X10 <sup>17</sup>
150	<b>0.81</b> 3.91X10 <sup>9</sup>	<b>0.78</b> 2.38X10 <sup>9</sup>	1.15 5.37X10 <sup>13</sup>	<b>1.45</b> 2.07X10 <sup>17</sup>
160	0.74 3.87X10 <sup>8</sup>	0.77 1.58X10 <sup>9</sup>	<b>1.24</b> <b>2.70X10<sup>14</sup></b>	1.44 5.18X10 <sup>16</sup>
170	0.04 3.60		1.07 1.48X10 <sup>12</sup>	<b>1.47</b> 5.21X10 <sup>16</sup>
180	<b>0.55</b> 1.43X10 <sup>6</sup>		<b>1.42</b> <b>5.76X10<sup>15</sup></b>	1.39 3.26X10 <sup>15</sup>
190	0.35 6.12X10 <sup>4</sup>		0.81 7.19X10 <sup>8</sup>	1.32 2.39X10 <sup>14</sup>
200	0.41		<b>1.01</b>	<b>1.49</b>

	2.36X10 <sup>4</sup>		7.19X10 <sup>10</sup>	6.67X10 <sup>15</sup>
210				1.48 6.95X10 <sup>15</sup>
220				1.48 8.50X10 <sup>15</sup>
230				<b>1.54</b> 2.63X10 <sup>16</sup>
240				1.49 7.41X10 <sup>15</sup>
250				1.49 6.90X10 <sup>15</sup>
260				1.49 8.48X10 <sup>15</sup>
270				1.51 1.31X10 <sup>16</sup>
280				1.65 3.69X10 <sup>17</sup>
290				<b>1.67</b> 5.70X10 <sup>17</sup>
300				1.66 4.44X10 <sup>17</sup>
310				<b>1.81</b> 1.93X10 <sup>19</sup>
320				1.73 2.44X10 <sup>18</sup>
330				<b>1.80</b> 1.46X10 <sup>19</sup>
340				1.74 3.21X10 <sup>18</sup>
350				1.59 9.36X10 <sup>16</sup>

### A.9. Diseño del dosímetro TLD Panasonic UD802AT



Adaptado de:

[https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/downloads/files/radiation\\_measurementsystems\\_tld\\_catalog.pdf](https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/downloads/files/radiation_measurementsystems_tld_catalog.pdf)

**A.10. Cálculo del número atómico efectivo ( $Z_{eff}$ ) del  $Sr_2P_2O_7$** 

$$Z_{eff} = \sqrt[x]{a_1 Z_1^x + a_2 Z_2^x + \dots + a_n Z_n^x}$$

$$x = 2.94$$

$$a_i = \frac{n_i Z_i}{\sum n_i (Z_i)}$$

$$n_i = N_A Z_i$$

Sr	P	O
$n_{Sr} = 6.022 \times 10^{23} (2)$ $n_{Sr} = 1.20 \times 10^{24}$	$n_P = 6.022 \times 10^{23} (2)$ $n_P = 1.20 \times 10^{24}$ $n_T = 6.61 \times 10^{24}$	$n_O = 6.022 \times 10^{23} (7)$ $n_O = 4.21 \times 10^{24}$
$a_{Sr} = \frac{1.20 \times 10^{24}}{6.61 \times 10^{24}}$ $a_{Sr} = 0.18$	$a_P = \frac{1.20 \times 10^{24}}{6.61 \times 10^{24}}$ $a_P = 0.18$	$a_O = \frac{4.21 \times 10^{24}}{6.61 \times 10^{24}}$ $a_O = 0.64$
$Z_{Sr}^{2.94} = 38^{2.94}$ $Z_{Sr}^{2.94} = 44112.71$	$Z_P^{2.94} = 15^{2.94}$ $Z_P^{2.94} = 2868.85$	$Z_O^{2.94} = 16^{2.94}$ $Z_O^{2.94} = 3468.26$
$a_{Sr} Z_{Sr}^{2.94} = 8020.49$	$a_P Z_P^{2.94} = 521.61$	$a_O Z_O^{2.94} = 10749.18$
$Z_{eff} = 23.51$		

**A.11. Costos por de producción de 1 g de  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$  (1.0 % mol)**

Reactivo	Costo reactivo (\$)	Masa de reactivo requerido (g)	Contribución de cada reactivo para producir 1 g de $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (\$)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99 %) 10 g	4033	1.5300	617.05
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99 %) 25 g	1198	0.7622	36.52
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99 %) 5 g	1820	0.0107	3.91
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99 %) 5 g	1820	0.0056	2.06
$\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99 %) 1 g	3385	0.0111	37.56
Teflon 100 g	2216	3.0000	68.48

## A.12. Artículo publicado

Journal of Alloys and Compounds 756 (2018) 126–133



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

## Review

Photoluminescence, thermo- and optically stimulated luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  synthesized by the solvent evaporation methodJ. Roman-Lopez <sup>a,\*</sup>, M. Valverde <sup>b</sup>, M. García-Hipólito <sup>c</sup>, I.B. Lozano <sup>d</sup>, J.A.I. Diaz-Góngora <sup>d</sup><sup>a</sup> CONACYT-Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P.70-543, 04510, Ciudad de México, México<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-543, 04510, Ciudad de México, México<sup>c</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-543, 04510, Ciudad de México, México<sup>d</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, 11500, Ciudad de México, México

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 31 January 2018

Received in revised form

27 April 2018

Accepted 28 April 2018

Available online 30 April 2018

## Keywords:

Solvent evaporation method

Strontium pyrophosphate

 $\text{Eu}^{3+}$  ions

Luminescence properties

## ABSTRACT

In this research, undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%) doped strontium pyrophosphate ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) powders were synthesized by the solvent evaporation method and their luminescence properties were studied by photoluminescence (PL), thermoluminescence (TL) and, for the first time, optically stimulated luminescence in continuous wave modality (CW-OSL). The  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  material was structural and morphological characterized using X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The PL excitation and emission spectra exhibited transitions related to  $\text{Eu}^{3+}$  ions into the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  host lattice. In the excitation spectrum an intense broad charge transfer band around 267 nm was observed in all doped samples. A chemical reduction process of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions incorporated in the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  host is carried out when the samples are exposed to  $^{90}\text{Sr}$  beta particles and it is a crucial factor in the TL and CW-OSL responses. The TL response of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples, displays light emissions associated with the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  ions. The undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  showed TL maxima at 95, 150 and 230 °C and CW-OSL fast decay when the samples are stimulated with infrared light. All  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) samples showed TL and CW-OSL linear response in the range of 0.5–25 Gy and acceptable repeatability with a variation coefficient lower than 5%. Using CW-OSL and TL dose-response the minimum detectable dose was estimated as 2 mGy (TL-0.5 mol%), 3 mGy (TL-1 mol%), 14 mGy (TL-undoped) and 2 mGy (CW-OSL-undoped).

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction .....	127
2. Materials and methods .....	127
2.1. Synthesis of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ powders .....	127
2.2. Structural (XRD) and morphological (SEM) analyses .....	127
2.3. Luminescence properties of PL, TL and CW-OSL .....	127
3. Results and discussion .....	127
3.1. Structural characterization .....	127
3.2. Surface morphology of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ .....	127
3.3. Photoluminescence analysis .....	128
3.4. TL and CW-OSL properties .....	128
4. Conclusions .....	132
Acknowledgments .....	132
References .....	132

\* Corresponding author.

E-mail address: [jesus.roman@nucleares.unam.mx](mailto:jesus.roman@nucleares.unam.mx) (J. Roman-Lopez).<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2018.04.314>

0925-8388/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The luminescent materials (phosphors) are studied for technological applications due to their ability to emit visible light when are irradiated with different types of radiation, for example, gamma radiation,  $\beta$  particles, X-ray and ultraviolet (UV) light. Pure and doped (Ca, Sr and Ba) pyrophosphates are used as host lattices for phosphors and recently some studies showed that the incorporation of lanthanide ions into the pyrophosphate structure provide chemical stability and interesting properties applicable to display devices, light emitting diodes, flat panel displays and dosimetry materials [1,2]. In this context, the strontium pyrophosphate ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) has shown good structure characteristics for the incorporation of luminescent ions. This material exhibits two polymorphs: low temperature  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and elevated temperature  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , the phase transition occurs at about 760–780 °C. There are two types of sites for  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr}_1$  and  $\text{Sr}_2$ ) ions in the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  unit cell, both  $\text{Sr}^{2+}$  sites are coordinated by nine oxygen ions with average bond lengths of 2.721 Å and 2.679 Å, respectively [3].  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  contains four molecules per unit cell and has cell parameters of:  $a = 8.917$  Å,  $b = 13.173$  Å,  $c = 5.400$  Å [4]. Since the development of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  materials diverse investigations are oriented to study the luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  doped with rare earth ions and transition metal ions. The  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphor is used in fluorescent lamps due to its high quantum efficiency (~90%) [5]. In another investigation, the  $\text{Y}^{3+}$  co-doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  showed a long-lasting blue phosphorescence up to 8 h after turned off the UV light excitation at 254 nm. This lasting blue emission could be related to the energy transfer process from traps created by the incorporation of  $\text{Y}^{3+}$  ions [6]. Peng and Wondraczek [7] discussed the energy transfer process and red emission emitted by the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{2+}$  compound. This transfer process occurred between two  $\text{Bi}^{2+}$  ions incorporated in both  $\text{Sr}_1$  and  $\text{Sr}_2$  lattice sites. The  $\text{Bi}^{2+}$  ions located on  $\text{Sr}_1$  site emit at 667 nm whereas the  $\text{Bi}^{2+}$  ions on  $\text{Sr}_2$  emits at 700 nm. The luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{M}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) were studied by Fan et al. [8]. It is found that the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$  shows the best emission intensity and enhancement of the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition at 610 nm due to the charge compensator effect and the improved crystallinity. On the other hand, thermally stimulated luminescence (thermoluminescence, TL) emissions were studied on  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  phosphors. A TL glow curve composed by two peaks around 192 and 292 °C was observed in  $^{60}\text{Co}$  gamma irradiated  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples [9]. Similar temperature peak at 192 °C was shown by  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples doped with  $\text{Ce}^{3+}$  ions after exposed to X-ray irradiation [10]. Furthermore, two TL glow peaks at 147 and 252 °C were found in  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  phosphors irradiated using  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$ -source [11]. In this work, the luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  powders synthesized by solvent evaporation method were studied using photoluminescence, thermoluminescence and, for the first time, optically stimulated luminescence. In addition, the structural and morphological characteristics of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  powders were analyzed by XRD and SEM, respectively.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ powders

The strontium pyrophosphate ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) undoped and doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions were synthesized through the simple solvent evaporation method.  $\text{SrCl}_2$  (analytical grade),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99% purity) and  $\text{EuCl}_3$  (0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%) (99.9% purity), mixed with deionized water in stoichiometric quantities, were used as precursor reagents for obtaining the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

samples. Then, the solvent was evaporated at 250 °C by a time of 45 min. Finally, the obtained  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  powders were placed into an alumina crucible and annealed at 900 °C for 18 h.

### 2.2. Structural (XRD) and morphological (SEM) analyses

Structural characterization of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) powders were carried out by X-ray diffraction in a D-8 advance Bruker diffractometer using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406$  Å). The XRD patterns were measured from  $10^\circ$  up to  $70^\circ$  ( $2\theta$  in steps of  $0.020^\circ$  and 1.5 s per step).  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  powders were ground in an agate mortar and sifted up to a particle size  $< 17 \mu\text{m}$  was obtained. The sifted powders were collocated on copper grids and covered with carbon for SEM analysis in a Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL model JSM-7800 F. The SEM images of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  sample was scanned by an electron beam at 15 kV.

### 2.3. Luminescence properties of PL, TL and CW-OSL

Luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples were studied by photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL) spectra, thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (CW-OSL). PLE and PL spectra were measured at room temperature (RT) in a Horiba Jobin-Yvon Fluoro-Max-P fluorescence spectrophotometer. Aliquots of 0.8 mg ( $< 149 \mu\text{m}$ ) were weighted and mounted into aluminum disks using silicon oil. All samples were irradiated using a  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$ -source with dose rate of 0.12 Gy/s and analyzed by TL and CW-OSL in an automatic TL/OSL Leksyg Research equipment. The TL measurements were acquired from RT ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) up to 300 °C with a linear heating rate of  $2^\circ\text{C/s}$  and detection windows centered at 414 and 575 nm. CW-OSL readings of the samples were performed for 60 s with infrared light stimulation peaked at 850 nm and powered by 10  $\text{mW/cm}^2$ . The CW-OSL emissions of the samples were observed through a set of optical filters (Schott BG-39 and Semrock FF01-414/46) to obtain a detection window peaked at 414 nm and FWHM bandwidth of 50 nm. One aliquot was used for each TL and CW-OSL measurement.

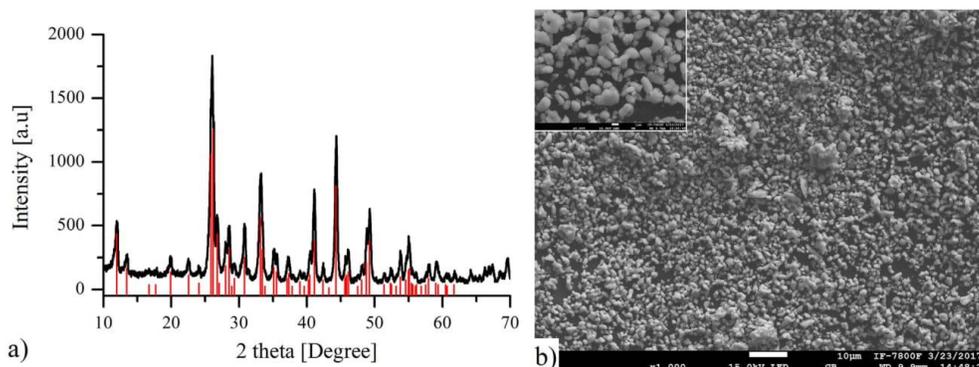
## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural characterization

The XRD pattern of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) is shown in Fig. 1a. The XRD pattern of the sample shows the pure phase of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  without the formation of other undesirable phases and matched well with the standard JCPDS file 024-1011 (red vertical lines in Fig. 1a). The structural characteristic of the powders corresponds to alpha phase ( $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) with centrosymmetric spaced group  $Pnma$  (62), orthorhombic crystalline system and cell parameters of  $a = 8.917$  Å,  $b = 13.169$  Å and  $c = 5.400$  Å. These XRD data agree with those reported in the literature [8].

### 3.2. Surface morphology of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

The  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) powders show a surface morphology constituted by polycrystalline irregular particles with sizes between 1 and  $4 \mu\text{m}$  distributed homogeneously over the whole sample and the formation of some agglomerates is also observed, the above is shown in Fig. 1b. In the inset of Fig. 1b can be appreciated a detail the size and shape of the particles. The crystalline phase, size and morphology of the particles are important characteristics of a luminescent material because they affect, to some extent, the position and intensity of the PL emissions. In particular, luminescent materials with larger grain size such as  $\text{Ln}^{3+}$  doped



**Fig. 1.** a) XRD pattern (red lines correspond to 024-1011 file) and b) SEM image of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  doped with 1 mol%  $\text{Eu}^{3+}$ . Inset shows in some detail the shape and size of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  particles. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

fluoride ( $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) presents higher emission efficiency [12]. In this sense, the synthesized  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) powders present a well-defined orthorhombic crystalline phase (according to Fig. 1), proper particle size and homogeneous morphology for its use as luminescent material. It is well known that the method of synthesis affects strongly the morphology (shape and size) of the powders. Several authors obtained  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  powders using methods such as chemical precipitation [9], combustion synthesis [2,10,11] and high temperature solid state reaction [6–8]. In these investigations they do not reported the superficial morphology of the synthesized samples and they do not correlated the luminescence properties of the samples with the shape and size of the particles. Wang et al. [13] reported the formation of flowerlike microspheres in green strong emitted  $\text{Sr}_{1.92}\text{P}_2\text{O}_7:0.06\text{Ce}^{3+},0.02\text{Tb}^{3+}$  powders synthesized by microwave-assisted co-precipitation reaction. Similar morphology was observed in  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  phosphors synthesized by co-precipitation method. It was concluded that the observed spherical morphology improves the luminescence properties [14]. The solvent evaporation method has been extensively used to synthesize photoluminescence [15,16] and thermoluminescence [17,18] materials due to it can be applied at relatively low temperatures and provide homogeneity and particle size controllability [19]. For these reasons, we employed the solvent evaporation method to synthesize the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  powders.

### 3.3. Photoluminescence analysis

Photoluminescence emissions were studied using the excitation (PLE) and emission (PL) spectra of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples (0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%) measured at RT ( $-25^\circ\text{C}$ ). The PLE spectrum, monitored at 612 nm associated with the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  characteristic emission of  $\text{Eu}^{3+}$  ions, exhibits an intense broad excitation band ranging from 230 nm to 315 nm (centered at 267 nm) and five narrow lines at 319 ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_5$ ), 362 ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ), 377 ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$ ), 382 ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ ) and 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) (Fig. 2a, left). A charge transfer (CT) from  $\text{O}^{2-}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  atoms is responsible of the broad excitation band, the  $\text{Eu}^{3+}$  ions present a partially-filled  $4f^6$  configuration that is less stable than the half-filled  $4f^7$  configuration [20,21]. As seen in Fig. 2a, right, PL spectrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 267$  nm) of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  shows six emissions peaks centered at 536, 555, 593, 612, 652 and 698 nm corresponding respectively to the  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ , and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$   $\text{Eu}^{3+}$  transitions. Such behavior has been observed regardless of the matrix

(phosphates, or aluminates) and/or the luminescence process (PL [22] or CL [23]). The magnetic dipole transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (593 nm) is insensitive to the symmetry, whereas that the intense electric dipole transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (612 nm) is induced by the lack of inversion symmetry at the  $\text{Eu}^{3+}$  sites [22,24]. The local symmetry of the atoms around  $\text{Eu}^{3+}$  ions can be measure using the intensity ratio ( $R = \text{IF}_2/\text{IF}_1$ ) between  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  transitions [25,26]. The intensity of both transitions ( $\text{IF}_2$  and  $\text{IF}_1$ ) was calculated using the area from 570 to 603 nm and 604–642 nm, respectively. The variation of the intensity ratio presented values of 2.11, 2.3, 1.56, 1.44, 1.65 and 1.68 for a  $\text{Eu}^{3+}$  content of 0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%, respectively. These values ( $R > 1$ ) indicated that the  $\text{Eu}^{3+}$  ions are incorporated into the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  host lattice with a low symmetry, in the case of the sample doped with 1 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  it exhibits more symmetry than those with other  $\text{Eu}^{3+}$  content. Fig. 2b depicts the influence of  $\text{Eu}^{3+}$  content in the emission intensity of the PL spectrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 267$  nm) and in the ratio R (inset of Fig. 2b). It is well known that the intensity of the PL emissions increases as doping content up to a quenching concentration where the PL intensity decreases. According to the inset of Fig. 2b (red circles) the quenching concentration was found at around 8 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  and a light recovery of the integrated PL intensity was observed in 10 mol % of  $\text{Eu}^{3+}$  content. The best integrated PL intensity is shown by the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  sample doped with 5 mol%. The concentration quenching could be influenced by the amount of Sr vacancies ( $V''_{\text{Sr}}$ ) and oxygen interstitials ( $\text{O}'_i$ ). Han et al. [27] proposed that the luminescence intensity of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Dy}$  samples is affected by the presence of  $V''_{\text{Sr}}$  and  $\text{O}'_i$  defects which were generated by the addition of the  $\text{Dy}^{3+}$  ions. In this study, probably the incorporation of  $\text{Eu}^{3+}$  into the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  lattice produce these defects that cause a decrease of the luminescence intensity. The  $V''_{\text{Sr}}$  defect is observed when two  $\text{Eu}^{3+}$  ions substitute three  $\text{Sr}^{2+}$  and the  $\text{O}'_i$  defect appears in the crystal lattice whether two  $\text{Sr}^{2+}$  atoms are substituted by two  $\text{Eu}^{3+}$  ions. The luminescence intensity of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions is reduced by energy transfer to  $V''_{\text{Sr}}$  vacancy and energy migration through  $\text{O}'_i$  interstitials.

### 3.4. TL and CW-OSL properties

According to the PL spectra and the available optical filters, the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples were analyzed by TL using a set of filters (Schott BG 39 and Semrock HC 575/25), centered at 575 nm with a bandwidth of 25 nm, for observing the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (593 nm)

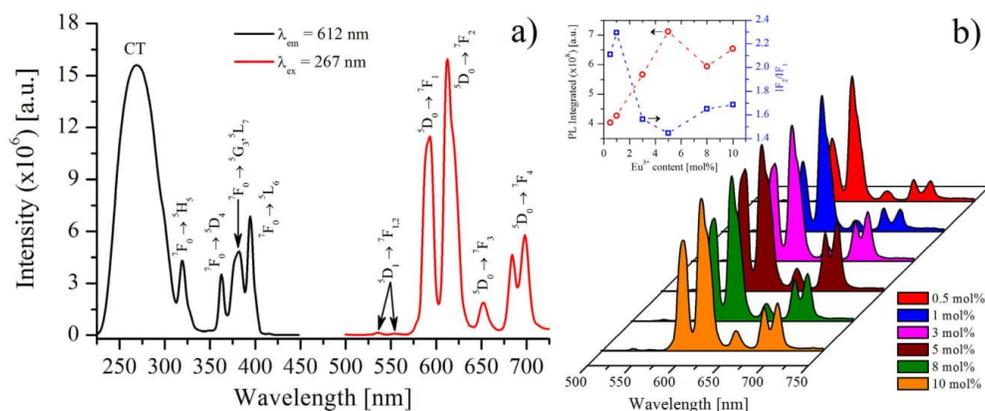


Fig. 2. a) PLE and PL spectra of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (5 mol%) measured at room temperature using a  $\lambda_{\text{em}} = 612$  nm and  $\lambda_{\text{ex}} = 267$  nm, respectively, and b) PL spectra of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  doped with 0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol% (inset displays the integrated PL intensity and the intensity ratio (R) as function of  $\text{Eu}^{3+}$  content).

emission of  $\text{Eu}^{3+}$ . The TL response of the green-yellow region (550–600 nm) exhibits glow maxima at 75, 162 and 230 °C for the samples doped with 0.5, 1 and 3 mol%  $\text{Eu}^{3+}$ , the 5, 8 and 10 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples display glow maxima at 75 and 162 °C, finally the undoped sample shows TL maxima at 90, 150 and 230 °C, as illustrated in Fig. 3a. Nevertheless, the TL glow curve of the samples in the green-yellow region shows a very low intensity. Therefore, the TL response of the samples was studied in another range of wavelength such as 385–450 nm according to reported by Upadeo et al. [28]. It was found that  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  lattice change the valence state to  $\text{Eu}^{2+}$  due to the interaction of the sample with the ionizing radiation. As consequence, the TL emissions of the samples were studied in the UV-blue region using a detection window centered at 414 nm and bandwidth of 46 nm. Fig. 3b displays the TL glow curves obtained with a test dose of 8 Gy. The undoped sample shows UV-blue TL maxima at 95, 150 and 230 °C which are similar to observed by Seyyidođlu et al. [29] on pure  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples. The  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples displayed TL glow

curves that exhibit maxima around of 79 and 160 °C (0.5 mol%), 85 and 161 °C (1 mol%), 82 and 162 °C (3 mol%), 57, 91 and 155 °C (5 mol%), 90 °C and 153 °C (8 mol%), and 86 °C and 148 °C (10 mol%) (Fig. 3b). The dispersion of the maxima in the TL glow curves could be related to the concentration of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions incorporated in the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  crystal lattice, i.e. the quenching concentration affects the intensity and temperature of the glow maximum possibly to saturation of electron and hole traps, radiative and nonradiative recombination competition and/or different kinds of trapping centers [30]. Others compounds have shown TL maxima dispersion with the variation of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration [31,32].

On the other hand, the enhancement of the TL intensity in  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples measured at wavelength that correspond to UV-blue (385–450 nm) region confirms that a chemical reduction process is carried out in the  $\text{Eu}^{3+}$  ions ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ) when the samples are exposed to  $^{90}\text{Sr}$  beta particles. Also, the observed TL response using the 575 nm set of optical filters (green-yellow region) implies that the concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ions is not all reduced

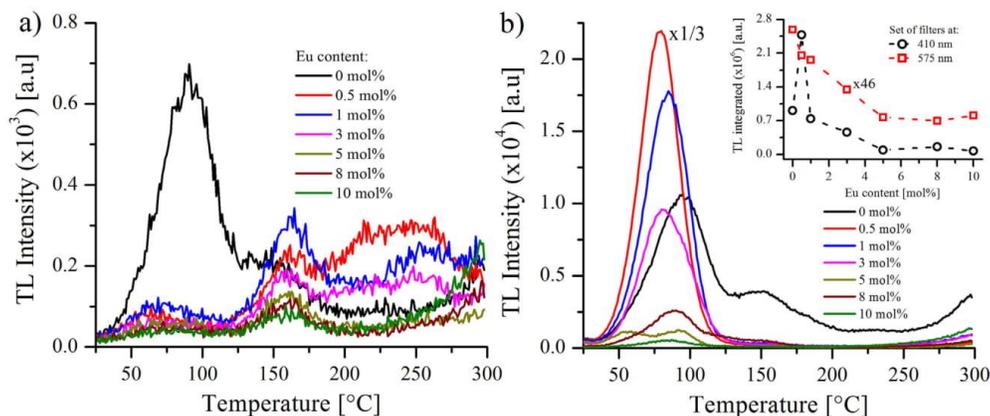


Fig. 3. TL glow curves measured on  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  undoped and doped  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%) using a set of optical filters centered at a) 575 nm (green-yellow region) and b) 414 nm (UV-blue region). Inset shows the relation between the integrated TL response and  $\text{Eu}^{3+}$  content. The  $\text{Eu}^{3+}$  0.5 mol% TL glow curve was multiplied by 1/3 and the 575 nm integrated TL response was multiplied by 46. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

to  $\text{Eu}^{2+}$  ions independent of the dose of radiation applied in the sample.

The low temperature maximum (95 and 90 °C) of the undoped sample in the UV-blue (370–460 nm) and green-yellow (550–600 nm) regions would be associated with structural defects in the lattice such as oxygen vacancies, substitution and interstitial atoms that create the localized charge losses [33] and has been also observed in some other synthetic phosphates [34]. These defects are created and increased during the growth and annealing of the sample, respectively. The maxima appearing in 150 and 230 °C (UV-blue and green-yellow regions) could be related to the recombination of  $\text{PO}_2^{\cdot-}$  and  $\text{O}^{\cdot-}$  radicals generated during the irradiation of the samples [9]. The TL maxima of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples in the UV-blue and green-yellow regions should correspond respectively to  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  emissions excited by energy transfer from recombination centers associated to structural defects (low temperature maxima, 75–91 °C) and recombination of  $\text{PO}_2^{\cdot-}$  and  $\text{O}^{\cdot-}$  radicals (high temperature maxima, 155–162 °C and 230 °C).

Inset of Fig. 3b shows the integrated TL intensities for the  $\text{Eu}^{3+}$  contents studied with both 575 and 414 nm set of optical filters. For the integrated TL glow curve obtained in the green-yellow region the undoped sample shows an intense TL response than the others doped samples. In the case of the integrated TL glow curves obtained in the UV-blue region the sample doped with 0.5 mol% presented the more intense TL response than the other samples. For 3, 5, 8 and 10 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  the integrated TL response of the samples decreased drastically. At low doping concentration the substitutional incorporation of the  $\text{Eu}^{3+}$  impurities in  $\text{Sr}^{2+}$  sites are predominated whereas at high concentrations the interstitial incorporation of  $\text{Eu}^{3+}$  ions can be carried out. Previously, Patel et al. [35] studied the variation in TL intensity of  $^{90}\text{Sr}$  (5–50 Gy) irradiated  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples with concentrations from 0.1 mol% up to 5.0 mol%. They observed the higher TL intensity in samples with 0.1 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. Hence, the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples doped with 3, 5, 8 and 10 mol% were not further analyzed due to its low TL integrated response.

For the first time the CW-OSL decay curves of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%), irradiated at 8 Gy and stimulated with IR light (850 nm and 10 mW/cm<sup>2</sup>) for 60 s, are analyzed. All

the samples were measured using a detection window centered at 414 nm (UV-blue region) to study the  $\text{Eu}^{2+}$  blue emissions. Fig. 4a shows that the CW-OSL response of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sample is eleven and twenty-four times more intense than those doped with 0.5 and 1 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. For times of 0.5 and 20 s of IR light stimulation, the CW-OSL intensity of the undoped and doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  with 0.5 and 1 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  samples decayed 66% and 98%, 6% and 51%, 26% and 69%, respectively. The undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sample showed a CW-OSL decay faster than the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples. In order to investigate the origin of the CW-OSL response the undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples were firstly analyzed by TL (residual) after subsequent CW-OSL (Fig. 4a) and secondly preheated with a heating rate of 2 °C/s up to 120 °C to isolate the second group of components, cooled to room temperature, analyzed by CW-OSL and then the residual TL was measured (Fig. 4b). Inset of Fig. 4a displays the TL glow curve before and after subsequent CW-OSL response for undoped and 0.5 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples. It was found that the TL intensity of the maxima at 95 °C and 150 °C in the undoped sample decrease after subsequent CW-OSL reading. The intensity of the maximum at 95 °C only decreases in the initial part which could be related to the presence of an overlapped maximum at low temperature than 95 °C. The TL intensity of the maximum at 90 °C of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  sample is little affected by the IR light of the CW-OSL measure, whereas the TL intensity of the maximum at 150 °C was not modified. In Fig. 4b is shown the CW-OSL response of the undoped and doped samples preheated at 120 °C. The CW-OSL intensity of the undoped sample decreases drastically (~71%) because the maximum at 95 °C were removed and only the traps associated with the maximum at 150 °C giving rise to the CW-OSL response. An important observation is the reappearing of the TL maximum at 95 °C (inset of Fig. 4b) which can be related with the phototransfer of charge carriers from deep TL traps located at 150 °C to shallow traps under IR light stimulation. This confirms that the CW-OSL intensity of undoped samples is originated from the 95 and 150 °C maxima and the intensity of the maximum at 95 °C is improved by phototransfer. On the contrary, the TL intensity of the maximum at 150 °C of  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples not change before and after subsequent CW-OSL readout, as well a maximum around at 90 °C is observed on the residual TL glow curve, in this sample the phototransfer of charge carriers could be related to deeper traps

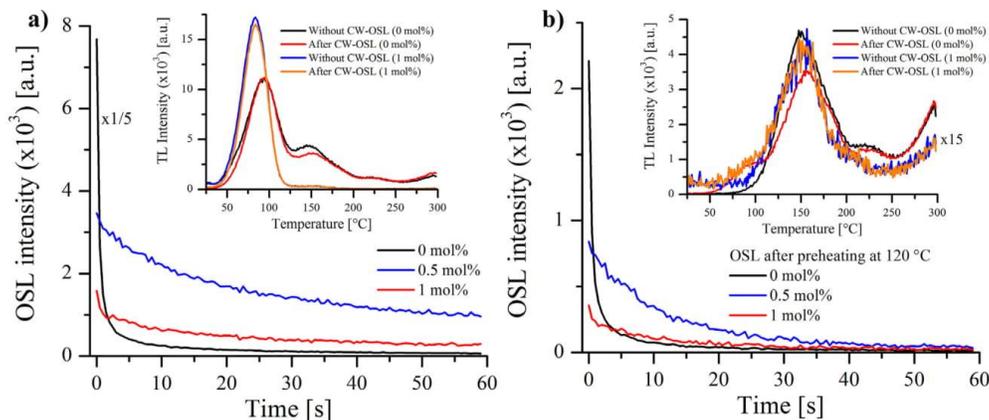


Fig. 4. CW-OSL decay curves of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  undoped and doped  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) samples recorded a) after irradiation and b) preheated at 120 °C with 2 °C/s heating rate. Insets of figures show the TL glow curves before and after IR light stimulation for 60 s. The undoped CW-OSL decay curve was multiplied by 1/5 and the preheated TL glow curves of  $\text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  was multiplied by 15.

located over 300 °C, more studies are necessary to confirm this behavior.

The dose-response and repeatability experiments were performed on the undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and doped with 0.5 and 1 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  samples with the purpose of study its possible application in the TL and CW-OSL fields. In dose-response test the samples were exposed to  $^{90}\text{Sr}$  beta particles from 0.5 Gy to 25 Gy. As can be seen in Fig. 5, the TL and CW-OSL dose-response in the UV-blue region was fitted using a linear regression and the fit of each regression was monitored by the adjusted R-squared ( $r^2$ ). In the TL dose-response each data was obtained from the integration of the whole TL curve and in the CW-OSL response the data was calculated from the difference between whole integrated data and the mean of the last ten points of the CW-OSL curve, i.e. the background of the CW-OSL intensity was subtracted of the integrated curves. The integrated TL and CW-OSL response of the samples showed a linear response in the whole dose range (0.5–25 Gy) with  $r^2$  equal to 0.995 (TL-undoped), 0.997 (TL-0.5 mol%), 0.992 (TL-1 mol%), and 0.994 (CW-OSL-undoped). As mentioned above, the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 mol%) samples exhibited the most intense CW-OSL and TL response, respectively. The minimum detectable dose (MDD) of the undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples was calculated using three times the standard deviation ( $3\sigma$ ) of three non-irradiated readings (TL and CW-OSL backgrounds) [36]. The MDD values were estimated as 2 mGy (TL-0.5 mol%), 3 mGy (TL-1 mol%), 14 mGy (TL-undoped) and 2 mGy (CW-OSL-undoped). It means that  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 mol%) can be respectively used to detect low doses of  $^{90}\text{Sr}$  beta particle radiation using CW-OSL and TL response.

A desirable characteristic in a TL and CW-OSL luminescent material is that it has repeatability, with a standard deviation lower than 5%, after a given number of irradiation and measurements. Therefore, the TL (undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  with 0.5 and 1 mol %) and CW-OSL (undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) repeatability were studied. The samples were irradiated, using  $^{90}\text{Sr}$  beta particles at 8 Gy, and measured for ten cycles. The samples showed an acceptable TL and CW-OSL repeatability (Fig. 6) with a variation coefficient (VC)

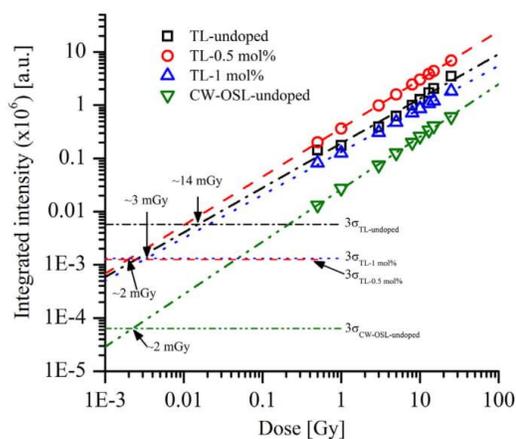


Fig. 5. TL dose response of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (black squares) and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  doped at 0.5 (red circles) and 1 mol% (blue triangles), and CW-OSL dose response of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (green triangles). Both TL and CW-OSL response was analyzed in the dose range 0.5–25 Gy. Horizontal lines represent the  $3\sigma$  value of three TL and CW-OSL background measurements. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

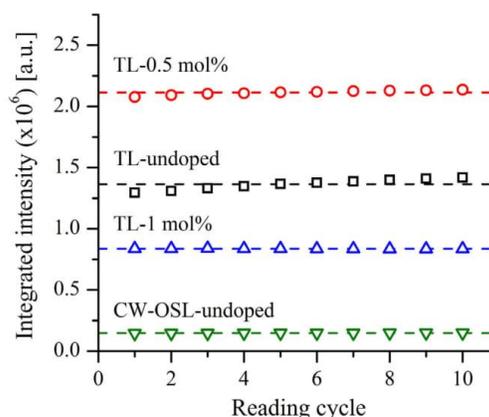


Fig. 6. TL repeatability of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  undoped (black squares) and doped with 0.5 (red circles) and 1 mol% (blue triangles)  $\text{Eu}^{3+}$ , and CW-OSL repeatability of undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (green triangles). Dashed lines represent the mean of the measurements. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

equal to 3.10% (TL-undoped), 0.90% (TL-0.5 mol%), 0.16% (TL-1 mol%) and 0.91% (CW-OSL-undoped).

TL and CW-OSL fading response (UV-blue region) were investigated in undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  samples, they were irradiated to 8 Gy of  $^{90}\text{Sr}$  beta particles, stored at room temperature in the dark and analyzed (TL and CW-OSL) after different intervals of time (0.5, 1, 3, 6, 18, 24, 72 and 120 h). After each CW-OSL response the sample was cleaned with a TL readout from RT to 300 °C and 2 °C/s heating rate. The first value (reference) was measured immediately after irradiation. In Fig. 7 is shown the results of the fading study. In the first 24 h the intensity of the samples strongly decayed due to the thermal instability of the shallow traps which are related to the maxima at low temperature

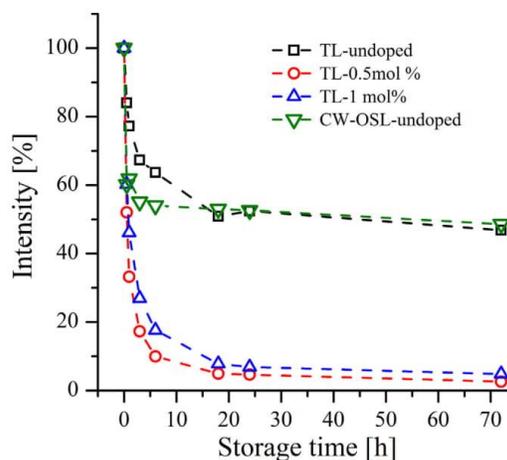


Fig. 7. Fading of undoped (TL and CW-OSL) and  $\text{Eu}^{3+}$  (TL-0.5 and 1 mol%) doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  monitoring up to 72 h after irradiation. The samples were irradiated to 8 Gy and storage in dark at RT.

in the undoped (95 °C) and  $\text{Eu}^{3+}$  doped (79 and 85 °C) materials. The undoped sample shows the less TL and CW-OSL fading after 72 h of stored with amount around 50% compared with the reference. Before 24 h the CW-OSL response displayed a fading rate faster than the TL response and at 18 h the TL and CW-OSL fading shows similar decayed. This behavior is due to that the first TL maximum (95 °C) contributes more in the formation of the CW-OSL decay curve than the second maximum (150 °C) which is thermally stable after 24 h of storage.  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) doped samples showed similar trends with TL intensity decay around 95% after 72 h because the maximum at low temperature (79 and 85 °C) exhibits strong fading during the storage in the dark at RT.

#### 4. Conclusions

The solvent evaporation method was successful to synthesize undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  (0.5, 1, 3, 5, 8 and 10 mol%) doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  phosphors. Photoluminescence excitation and emission spectra showed characteristics  $4f \rightarrow 5d$  transitions associated with the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions into the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  host lattice. The PL excitation spectrum displayed an intense charge transfer band centered at 267 nm which is related to the charge transference between  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions. PL concentration quenching appears in the phosphors doped with  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations higher than 5 mol%. The thermoluminescence response of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  samples measured using a set of filters at 414 nm (UV-blue region) and 575 nm (green-yellow region) confirms that the  $^{90}\text{Sr}$  beta particles cause a chemical reduction process in the  $\text{Eu}^{3+}$  ions which change the valence state to  $\text{Eu}^{2+}$  ions. Thermoluminescence response of the  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  material analyzed in the UV-blue region displays the formation of at least two peaks around 79–90 and 148–162 °C associated with the  $\text{Eu}^{2+}$  blue emissions. The TL glow curve of undoped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  is composed by three peaks at 95, 150 and 230 °C. CW-OSL response of undoped and doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) was studied for the first time. All  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 and 1 mol%) samples exhibited a linear TL and CW-OSL dose response from 0.5 to 25 Gy and acceptable repeatability after ten cycles of irradiation and reading. A minimum  $^{90}\text{Sr}$  beta particle dose of 2 mGy can be detected by  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 mol%) samples using CW-OSL and TL dose-response. The TL and CW-OSL fading of the undoped sample shows a decay of 50% within the 72 h. In  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples (0.5 and 1 mol%) the fading decayed ~95% after 72 h of storage due to the thermal instability of the low temperature maximum.  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (0.5 mol%) samples show interesting PL, TL and CW-OSL emissions. More physical studies are necessary to understand the luminescence processes involved in the CW-OSL and TL response of the undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  materials.

#### Acknowledgments

This work was supported by the projects CONACYT-253777 and SIP-IPN-20170883. The author: M. Valverde thanks to CONACYT (México) for her scholarship position. The authors are grateful to Adriana Tejada (IIM-UNAM) for her help in the X-Ray diffraction measurements.

#### References

- [1] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 71 (2010) 1–34.
- [2] N.P. Patel, M. Srinivas, V. Verma, D. Modi, K.V.R. Murthy, Investigation of dosimetric features of beta - irradiated  $\text{Er}^{3+}$  doped strontium pyrophosphate, *Adv. Mater. Lett.* 7 (2016) 497–500.
- [3] S. Ye, Z.S. Liu, J.G. Wang, X.P. Jing, Luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu,Mn}$

- phosphor under near UV excitation, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1057–1065.
- [4] F. Le, L. Wang, W. Jia, D. Jia, S. Bao, Synthesis and photoluminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  by co-doping  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Cl}^-$  in  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  under air atmosphere, *J. Alloys. Compd.* 512 (2012) 323–327.
- [5] R.C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [6] R. Pang, C. Li, L. Shi, Q. Su, A novel blue-emitting long-lasting pyrophosphate phosphor  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Y}^{3+}$ , *J. Phys. Chem. Solid.* 70 (2009) 303–306.
- [7] M. Peng, L. Wondraczek, Photoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{2+}$  as a red phosphor for additive light generation, *Opt. Lett.* 35 (2010) 2544–2546.
- [8] G.D. Fan, C. Lin, D. Fan, B.J. Liu, W. Yang, Improved luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated phosphor  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  by charge compensation, *J. Mater. Sci. Electron.* 27 (2016) 892–898.
- [9] V. Natarajan, M.K. Bhide, A.R. Dhobale, S.V. Godbole, T.K. Seshagiri, A.G. Page, C.H. Lu, Photoluminescence, thermally stimulated luminescence and electron paramagnetic resonance of europium-ion doped strontium pyrophosphate, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2065–2075.
- [10] N.P. Patel, M. Srinivas, D. Modi, V. Vishwnath, K.V.R. Murthy, Luminescence study and dosimetry approach of Ce on an  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  phosphor synthesized by a high-temperature combustion method, *Luminescence* 30 (2015) 472–478.
- [11] N.P. Patel, M. Srinivas, D. Modi, V. Verma, K.V.R. Murthy, Optimization of luminescence properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  phosphor synthesized by combustion method, *Rare Met.* (2016) 1–7.
- [12] T. Zhou, X. Jiang, C. Zhong, X. Tang, S. Ren, Y. Zhao, M. Liu, X. Lai, J. Bi, D. Gao, Hydrothermal synthesis of controllable size, morphology and optical properties of  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  microcrystals, *J. Lumin.* 175 (2016) 1–8.
- [13] L. Wang, M. Xu, R. Sheng, L. Liu, D. Jia, Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  phosphors, *J. Alloys. Compd.* 579 (2013) 343–347.
- [14] M.J. Xu, L.X. Wang, D.Z. Jia, L. Liu, L. Zhang, Z.P. Guo, R. Sheng, Morphology tunable self-assembled  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  phosphor and luminescence properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1198–1202.
- [15] L. Mariscal, S. Carmona-Téllez, G. Alarcón-Flores, H. Murrieta, J.M. Hernández, E. Camarillo, C. Falcony, Luminescent properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  powders embedded in polyethylene terephthalate films, *Opt. Mater.* 46 (2015) 233–239.
- [16] L. Mariscal-Becerra, R. Vázquez-Arreguín, U. Balderas, S. Carmona-Téllez, H. Murrieta Sánchez, C. Falcony, Luminescent characteristics of layered yttrium oxide nano-phosphors doped with europium, *J. Appl. Phys.* 121 (2017), 125111.
- [17] J.V. Soares, C.F. Gugliotti, Y.S. Kawashima, S.H. Tatum, J.C.R. Mittani, Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped with Tb, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 78–80.
- [18] Y.S. Kawashima, C.F. Gugliotti, M. Yee, S.H. Tatum, J.C.R. Mittani, Thermoluminescence features of  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$  phosphor, *Radiat. Phys. Chem.* 95 (2014) 91–93.
- [19] R.S. Palasagar, R.P. Sonekar, S.K. Omanwar, NUV excited luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  doped inorganic  $\text{NaCa}_{0.5}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  phosphor via slow evaporation technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 9335–9340.
- [20] P. Du, J.S. Yu, Photoluminescence and cathodoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions activated  $\text{AMoO}_4$  (A=Mg, Ca, Sr, Ba) phosphors, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 553–558.
- [21] J. Wang, Y. Cheng, Y. Huang, P. Cai, S. Il Kim, H.J. Seo, Structural and luminescent properties of red-emitting  $\text{Eu}^{3+}$ -doped ternary rare earth antimonates  $\text{R}_3\text{SbO}_7$  (R = La, Gd, Y), *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5559–5569.
- [22] S.H. Lee, P. Du, L.K. Bharat, J.S. Yu, Ultraviolet radiation excited strong red-emitting  $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors: synthesis and luminescent properties, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4599–4605.
- [23] C. Boronat, T. Rivera, J. Garcia-Guinea, V. Correcher, Cathodoluminescence emission of REE (Dy, Pr and Eu) doped  $\text{LaAlO}_3$  phosphors, *Radiat. Phys. Chem.* 130 (2017) 236–242.
- [24] T. Kano, Principal phosphor materials and their optical properties, in: W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto (Eds.), *Fundamental of Phosphors*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2006, pp. 181–204.
- [25] X. Zhang, C. Zhou, J. Song, L. Zhou, M. Gong, High-brightness and thermal stable  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor for NUV light-emitting diodes, *J. Alloys. Compd.* 592 (2014) 283–287.
- [26] R.J. Amjad, W. Santos, C. Jacinto, M.R. Dousti, Luminescence dynamics in  $\text{Eu}^{3+}$  doped fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 192 (2017) 827–831.
- [27] B. Han, P. Li, J. Zhang, J. Zhang, Y. Xue, H. Shi, The effect of  $\text{Li}^+$  ions on the luminescent properties of a single-phase white light-emitting phosphor  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ , *Dalton Trans.* 44 (2015) 7854–7861.
- [28] S.V. Upadeo, S.V. Moharil, Redox reactions and thermoluminescence in some europium-doped phosphates, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 957–963.
- [29] S. Seyyidoglu, M. Ozenbas, N. Yazici, A. Yilmaz, Investigation of solid solution of  $\text{ZrP}_2\text{O}_7\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6453–6463.
- [30] V. Dubey, J. Kaur, S. Agrawal, Effect of europium concentration on photoluminescence and thermoluminescence behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 4727–4739.
- [31] Y. Parganiha, J. Kaur, V. Dubey, D. Chandrakar, Synthesis, characterization, thermoluminescence and optical studies of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  phosphor, *Superlattice. Microst.* 77 (2015) 152–161.
- [32] J. Kaur, Y. Parganiha, V. Dubey, D. Singh, D. Chandrakar, Synthesis, characterization and luminescence behavior of  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$  with variable concentration of Eu and Dy doped phosphor, *Superlattice. Microst.* 73 (2014)

- 38–53.
- [33] A.N. Yazici, S. Seyyidolu, H. Toktamış, A. Yilmaz, Thermoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  doped with copper and some rare earth elements, *J. Lumin.* 130 (2010) 1744–1749.
- [34] A. Barrera-Villatoro, C. Boronat, T. Rivera-Montalvo, V. Correcher, J. Garcia-Guinea, J. Zarate-Medina, Cathodo- and thermally stimulated luminescence characterization of synthetic calcium phosphates, *Spectrosc. Lett.* 51 (2018) 22–26.
- [35] N.P. Patel, V. Verma, D. Modi, K.V.R. Murthy, M. Srinivas, Thermoluminescence kinetic features of  $\text{Eu}^{3+}$  doped strontium pyrophosphate after beta irradiation, *RSC Adv.* 6 (2016) 77622–77628.
- [36] J.V. Soares, C.F. Gugliotti, Y.S. Kawashima, S.H. Tatumi, J.C.R. Mittani, Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped with Tb, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 78–80.

### A.13. Trabajos presentados en congresos



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

August 2017

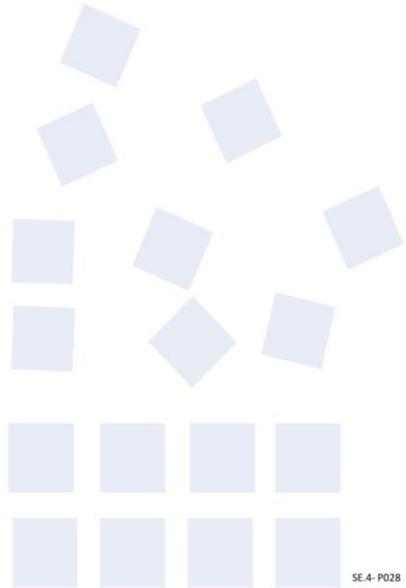
**TO WHOM IT MAY CONCERN**  
P r e s e n t

This is to certify that *Mayté Sarai Valverde Labastida, Jesús Román López, Manuel García Hipólito, Lituania Pérez Cruz* presented the contribution: **LUMINESCENT PROPERTIES OF  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  DOPED WITH Eu**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,



*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President



---

SE-4- P028



***X International Conference on Surfaces,  
Materials and Vacuum  
September 25th to 29th, 2017  
Ciudad Juarez - Chihuahua, Mexico***

**Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología  
de Superficies y Materiales**

The Conference Organizing Committee certifies that

**Ivonne Berenice Lozano Rojas, Mayté Saraí Valverde  
Labastida, Jesús Román López, Manuel García Hipolito,  
Gilberto Alarcón Flores, Yalin Ahtziri Bautista Lozano**

presented the following poster contribution

**288- LPM**

**"Thermo- and photoluminescence properties of doped Ce,  
Tb Strontium Pyrophosphate"**

**Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi  
President SMCTSM**



ISSSD 2018

Oaxaca, Oax. Mexico  
Sept., 24-28, 2018

## The Mexican Society of Irradiation and Dosimetry

### CERTIFICATE OF APPRECIATION AWARDED TO

***Mayté Saraí Valverde-Labstida, Jesús Roman-Lopez,  
Ivone Berenice Lozano-Rojas, Manuel García-Hipólito,  
Jesús Israel Guzman Castañeda & José Al Díaz-Góngora***

For making the presentation titled **Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:RE<sup>3+</sup>**  
**phosphor as a thermoluminescent dosimeter** at the  
XVIII International Symposium on Solid State  
Dosimetry held from September 24 to 28, 2018 at  
Oaxaca, Oax., México.

**Dr. Arturo Becerril Vilchis**  
Local committee chairperson

**Dr. Juan Azorín Nieto**  
SMID President

**Dr. Hector R. Vega-Carrillo**  
Scientific committee chairperson



ISSSD 2018

Oaxaca, Oax. Mexico  
Sept., 24-28, 2018

## The Mexican Society of Irradiation and Dosimetry

### CERTIFICATE OF APPRECIATION AWARDED TO

***Mayté S. Valverde-Labstida, Jesús Roman-Lopez,  
Ivone B. Lozano-Rojas, Manuel García-Hipólito,  
Jesús I. Guzman Castañeda & José A.I. Díaz-Góngora***

For making the presentation titled **Optically**  
**stimulated luminescence (OSL) study in Tm<sup>3+</sup> doped**  
**Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** at the XVIII International Symposium on  
Solid State Dosimetry held from September 24 to  
28, 2018 at Oaxaca, Oax., México.

**Dr. Arturo Becerril Vilchis**  
Local committee chairperson

**Dr. Juan Azorín Nieto**  
SMID President

**Dr. Hector R. Vega-Carrillo**  
Scientific committee chairperson

Sociedad Mexicana de Ciencia  
y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.



XI

International Conference  
on Surfaces, Materials  
and Vacuum 2018  
24 -28 September 2018, Riviera Maya, México

The Conference Organizing Committee certifies that

***Ivonne Berenice Lozano Rojas, Jesús Román López, Mayté Sarai Valverde Labastida, Manuel García Hipólito, José Antonio Irán Díaz Góngora, Jesús Israel Guzmán Castañeda***

presented the following oral contribution

**61-LPM**

**"Photo-, radio- and thermoluminescence emissions of Tm<sup>3+</sup> doped strontium pyrophosphate "**

Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi  
President SMCTSM

Sociedad Mexicana de Ciencia  
y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.



XI

International Conference  
on Surfaces, Materials  
and Vacuum 2018  
24 -28 September 2018, Riviera Maya, México

The Conference Organizing Committee certifies that

***Jesús Román, Mayté Sarai Valverde, Manuel García Hipólito, Ivonne Berenice Lozano, José Antonio Irán Díaz Góngora***

presented the following poster contribution

**54-LPM**

**"The effect of the reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in the thermoluminescence emissions of Eu<sup>3+</sup> doped strontium pyrophosphate exposed to <sup>90</sup>Sr beta particles"**

Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi  
President SMCTSM