

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y**  
**MATERIALES**

**Luminiscencia Térmica y Ópticamente Estimulada de Nuevos**

**Fósforos de ZnO**

**TESIS**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

**Q. B. Jorge Luis Iriqui Razcón**

Hermosillo, Sonora

Enero del 2011

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

## **DEDICATORIAS**

**A mis padres, Ana y Luis, por todo el amor y el apoyo incondicional que me han brindado, por sus consejos, y por ser la guía en mi vida, gracias por todo.**

**A mis hermanos, José y Joel, por aguantarme y apoyarme en todo momento; son los mejores.**

**A mis abuelos (Gloria, Cruz, Lupe y Manuel), por todo su gran amor y por su escuela, que ha sido la mejor que he tenido.**

## AGRADECIMIENTOS

A toda mi familia, por esos momentos que hemos pasado juntos, que serán inolvidables y que me han ayudado a dar este paso más en mi vida.

A Georgina por su gran apoyo, cariño y comprensión que me ha brindado en todo momento, muchas gracias.

A mis amigos; Eryka, Hugo, Karla, Ivano, Gemma, Ramón, Kek, Luis, Estela, Manotas, Raquel, Cuco, Perla, Lee, Roby, Edissa, Chuy, Zubiarte, Botana, Araceli, Pedro, Dalia, Abraham, Buho, Ivan B. y todos los que me faltan; gracias por todos los momentos que pasamos juntos, auu..auu..auu.

A todos mis amigos del DIPM, Silvia, Victor R., Alma R., Omar, Mily, Jorge, Victor E., Vivi, Jesus por aguantarme este tiempo, espero no haberlos enfadado.

Al Dr. Rodolfo y la Dra. Cathy por su acertada asesoría y dirección en este trabajo.

A mis sinodales, Dr. Francisco Brown, Dra, Elisa Barbosa y Dr. Pedro Salas, por desinteresado trabajo de revisión y sus acertadas recomendaciones.

A todo el personal del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por su apoyo y facilidades brindadas para desarrollar mi trabajo.

A CONACyT por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>vii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>viii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>4</b>
<b>Estructura cristalina</b> .....	<b>4</b>
<b>Defectos</b> .....	<b>7</b>
<b>Teoría de bandas</b> .....	<b>11</b>
<b>Luminiscencia</b> .....	<b>18</b>
<b>Fosforescencia</b> .....	<b>18</b>
<b>Luminiscencia térmicamente estimulada</b> .....	<b>22</b>
<b>Modelo de Randall-Wilkins</b> .....	<b>23</b>
<b>Modelo de Garlick-Gibson</b> .....	<b>26</b>
<b>Luminiscencia ópticamente estimulada</b> .....	<b>27</b>
<b>Modelo de una trampa/un hueco</b> .....	<b>29</b>
<b>Dosimetría</b> .....	<b>32</b>
<b>Dosimetría termoluminiscente</b> .....	<b>34</b>
<b>Dosimetría por OSL</b> .....	<b>35</b>
<b>Propiedades del ZnO</b> .....	<b>36</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>39</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>47</b>
<b>Caracterización estructural del material obtenido de las reacciones 1 y 2</b> .....	<b>47</b>
<b>Caracterización estructural de las muestras tratadas térmicamente...</b>	<b>49</b>

<b>Caracterización termoluminiscente.....</b>	<b>55</b>
<b>Caracterización de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).....</b>	<b>71</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>75</b>
<b>PUBLICACIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1	Estructura de una red.....	6
2	Las catorce redes de Bravais.....	8
3	a) Dislocación de tornillo, b) dislocación de borde.....	9
4	Diversos defectos puntuales que pueden existir en un cristal.....	12
5	Formación de: (a) un defecto Frenkel, y (b) un defecto Schottky.....	13
6	Formación de los niveles de energía en átomos interaccionando entre sí	15
7	Bandas de energía en un semiconductor, un aislante y un conductor.....	16
8	Proceso de fosforescencia. BC = banda de conducción, BV = banda de valencia, E = energía térmica de activación.....	20
9	Procesos producidos en la estructura cristalina por irradiación.....	23
10	Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).....	25
11	Modelo para OSL de una trampa/un hueco.....	30
12	Arreglo experimental donde se llevó a cabo la síntesis del ZnS.....	42
13	Prensa hidráulica utilizada para la fabricación de pastillas.....	43
14	Horno utilizado para los tratamientos térmicos.....	44
15	Equipo marca RISØ TL-DA-20 utilizado para la caracterización de TL y OSL.....	45
16	Patrón de difracción de rayos X de polvos de ZnS obtenido, a) de la reacción 1 y b) de la reacción 2. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnS, en fase wurtzita (ICDD036-1450).....	48
17	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas de a) ZnS obtenido de la reacción 1; b) ZnS obtenido de la reacción 2.....	49
18	Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una muestra de ZnS obtenido a partir de la reacción 2.....	51

19	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de pastillas de ZnS obtenido de la reacción 2, y tratadas térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C.....	52
20	Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de ZnS obtenido de la reacción 2 y tratado térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C.....	53
21	Patrón de difracción de rayos X de polvos de ZnS obtenido de la reacción 2, tratado térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnO, en fase zincita (ICDD 036-1451).....	55
22	Comparación de la respuesta termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 700, 850 y 950 °C, usando una dosis de irradiación de 50 Gy.....	56
23	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 850 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 1 a 10 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.....	58
24	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 850 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 10 a 150 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.....	59
25	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 1 a 10 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.....	60
26	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 10 a 150 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.....	62



27	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 100 a 3200 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.....	63
28	Experimentos de McKeever para ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C.....	65
29	Experimentos de McKeever para ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.....	66
30	Curvas de emisión termoluminiscente obtenidas en ciclos repetidos de irradiación-lectura de TL para muestras tratadas. a) 850 °C; b) 900 °C y c) 950 °C.....	68
31	Comparación de la TLI en función del número de ciclos de irradiación y lectura de TL del ZnO obtenido de la reacción 2 por tratamiento térmico a 850, 900 y 950 °C.....	69
32	a) Respuesta termoluminiscente y b) TL integrada a distintos tiempos entre irradiación y lectura de TL de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.....	70
33	a) Curvas de decaimiento de OSL y b) OSL integrada en función de la dosis de irradiación, de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.....	72
34	a) Curvas de decaimiento de OSL y b) OSL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de OSL, de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.....	73

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación. ....	19
Tabla 2. Diferentes condiciones de síntesis para ZnS.....	41

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Llevar a cabo la síntesis de ZnO y evaluar sus propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia ópticamente estimulada, con el fin de obtener nuevos fósforos potencialmente útiles para detección y dosimetría de radiaciones.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Sintetizar ZnS por un método químico de precipitación controlada.
- Tratar térmicamente ZnS a diferentes temperaturas en atmósfera oxidante, para obtener ZnO.
- Caracterizar estructuralmente por DRX y EDS el material sintetizado.
- Evaluar las propiedades de termoluminiscencia de los materiales sintetizados.
- Evaluar las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada de los materiales sintetizados.

## RESUMEN

Se obtuvieron fósforos de ZnO en forma de pastilla por tratamiento térmico de ZnS sintetizado por un método químico de precipitación controlada. Las muestras fueron expuestas a radiación beta con el objetivo de evaluar sus propiedades de termoluminiscencia (TL) y de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL). Las muestras tratadas térmicamente a 850 °C presentaron una emisión termoluminiscente a bajas dosis (1-10 Gy) con una respuesta lineal sin indicios de saturación. A dosis mayores (10-150 Gy) estas muestras presentaron una mejora en la sensibilidad pero una respuesta sublineal a la dosis de irradiación. Por otra parte, las muestras tratadas térmicamente a 950 °C, mostraron una respuesta termoluminiscente con mayor sensibilidad, y presentaron una señal de TL formada por una banda ancha con un máximo alrededor de 320 °C, la cual tiene una linealidad en el rango de 10 a 80 Gy. A dosis elevadas (100-3200 Gy), se observó la aparición de un nuevo máximo alrededor de 220 °C y su respuesta a la dosis no presentó un comportamiento definido. En el rango de 1-10Gy se observó que la respuesta de TL es superlineal.

Los estudios de OSL mostraron que el material tratado térmicamente a 950 °C presenta una respuesta lineal a dosis menores a 400 Gy. Por primera vez se reporta un material que presenta un fading apropiado para ser utilizado en dosimetría de OSL para dosis altas, debido a que tiene un comportamiento normal y una pérdida de la señal del 34 % después de 96 h de la irradiación.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se ha reportado la síntesis de una gran diversidad de materiales con mejores o nuevas propiedades útiles para aplicaciones prácticas. Un área de aplicación es la dosimetría de radiaciones, dentro de la cual se engloban otras subáreas (dosimetría ambiental, clínica, espacial, etc).

El ZnO es un semiconductor con un gap de aproximadamente 3.37 eV, energía de enlace excitónica de 60 MeV, índice de refracción bajo (1.9), dureza a la radiación de alta energía, estabilidad a la luz ultravioleta (UV) y baja toxicidad [1, 2]. La estructura cristalina más común del ZnO es hexagonal (zincita) [1]. Este material presenta defectos intrínsecos como iones intersticiales de zinc y vacancias de oxígeno e hidrógeno [1, 3]. Estos defectos pueden ser creados durante la síntesis del material, ya sea en el crecimiento del cristal o en el proceso de sinterizado del material.

El ZnO es un material con aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades. Algunas de estas aplicaciones incluyen películas delgadas para sensores de gas, láseres UV-Visible y componentes de celdas solares y en optoelectrónica. Las investigaciones realizadas sobre el ZnO en los últimos años indican que este material puede ser utilizado en el área de dosimetría, como detector de radiación ionizante [1-3].

Las técnicas reportadas para el estudio de una posible aplicación del ZnO como material dosimétrico de radiación ionizante son la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés) [1, 3]. La TL es un fenómeno asociado a la emisión de luz térmicamente estimulada después de que el material ha sido expuesto a radiación ionizante o luz UV. Esta radiación incidente crea electrones libres y huecos, los cuales son atrapados en sitios localizados o trampas dentro de la banda prohibida del material, estos electrones pueden liberarse por estimulación térmica [4]. La técnica de OSL, utiliza los mismos principios que la TL, pero en la OSL los electrones son liberados exponiendo el material a una fuente de luz con una longitud de onda e intensidad apropiadas. Así, la intensidad de la luz

emitida en OSL es monitoreada en función del tiempo de estimulación, y la TL se monitorea en función de la temperatura [5, 6].

Los primeros estudios de TL del ZnO datan de los años 1968 y 1971; sin embargo, estos estudios se relacionaban con la emisión de luz del material a bajas temperaturas y hacían poco viable su aplicación en el área de dosimetría [7, 8].

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora ha reportado la síntesis de ZnO por medio del tratamiento térmico de ZnS en atmósfera oxidante, este último obtenido a través del método de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) [1]. Se ha reportado que el ZnO sintetizado e irradiado con partículas beta presenta una banda ancha con un máximo alrededor de los 220 °C. La forma compleja de la curva se le atribuye a la superposición de varios picos [1]. El ZnO no exhibe saturación dentro del intervalo de dosis estudiado, y muestra una respuesta superlineal a dosis de radiación elevadas [1]. Adicionalmente, se ha reportado el aumento de la sensibilidad termoluminiscente del ZnO sintetizado en comparación con la intensidad termoluminiscente del ZnO comercial y se llevó a cabo un estudio de OSL[3]. Los resultados obtenidos mostraron que el material presenta características potenciales para ser aplicado en el área de dosimetría de radiaciones [1, 3].

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de ZnO, mediante un método químico de precipitación controlada, con el fin de mejorar sus propiedades luminiscentes. Se evaluaron las propiedades de TL y OSL (sensibilidad, estabilidad y linealidad) del ZnO para ser utilizado como detector y dosímetro de radiación ionizante. Así mismo, se llevó a cabo su caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

## ASPECTOS TEÓRICOS

### Estructura cristalina

En el mundo que nos rodea hay una cantidad enorme de sustancias en estado cristalino, las cuales presentan propiedades muy variadas, debidas tanto a la diversidad de la estructura interna, como a la naturaleza de los átomos que las componen [9].

La elevación de los potenciales de interacción entre las partículas en el cristal muestra que las fuerzas magnéticas son aquí muy pequeñas y que las fuerzas de gravitación pueden despreciarse en general. Por lo tanto, el carácter de las fuerzas de interacción entre los átomos está determinado; en primer lugar, por la estructura de las capas electrónicas de los átomos que interaccionan [9].

En el diamante, hay un ordenamiento perfecto de sus constituyentes porque cada átomo se encuentra en la misma posición en relación con sus vecinos; es decir, que existe simetría de traslación, y por lo tanto un orden de largo alcance. En contraste, en los sólidos llamados amorfos no existe este ordenamiento de largo alcance.

En algunos casos se observa ordenamiento de largo alcance en distancias del orden de 0.1 mm. Como esta es una distancia considerable en comparación con el espacio entre los átomos (del orden de angstroms ( $\text{\AA}$ )), puede aplicarse el término de “orden de largo alcance” en regiones de estas dimensiones. Cada región con orden de largo alcance se llama grano y el sólido es de tipo policristalino.

El límite entre cristales se denomina límite o frontera de grano y es la superficie en la cual la regularidad “cambia de dirección”. Los granos suelen tener dimensiones de 1  $\mu\text{m}$  o más de ancho. Los sólidos en los que el orden de largo alcance se extiende a todo su volumen, se conocen como monocristales.

En materiales amorfos como el vidrio, el orden se extiende solo a distancias que abarcan algunos átomos, esto es, se tiene un orden de corto alcance [10].

Dado los conceptos anteriores se puede definir a los cristales como sustancias en las cuales las partículas que los componen (átomos, moléculas, iones) están dispuestas con rigurosa periodicidad, formando una estructura geoméricamente regular. Las sustancias cristalinas se diferencian entre sí por su estructura periódica característica.

Puede demostrarse que en un cristal hay puntos equivalentes relacionados por combinaciones lineales de tres vectores de traslación, y forman una red periódica tridimensional de puntos que idealmente abarca todo el espacio del cristal. Se le ha dado el nombre de red porque los puntos idénticos del cristal pueden unirse por medio de una red de líneas rectas, como se observa en la figura 1. Cada punto de la red del cristal se puede describir por medio de un vector  $\mathbf{r}$  tal que

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} \quad \text{Ec. 1}$$

en donde  $h$  y  $k$  son enteros [11].

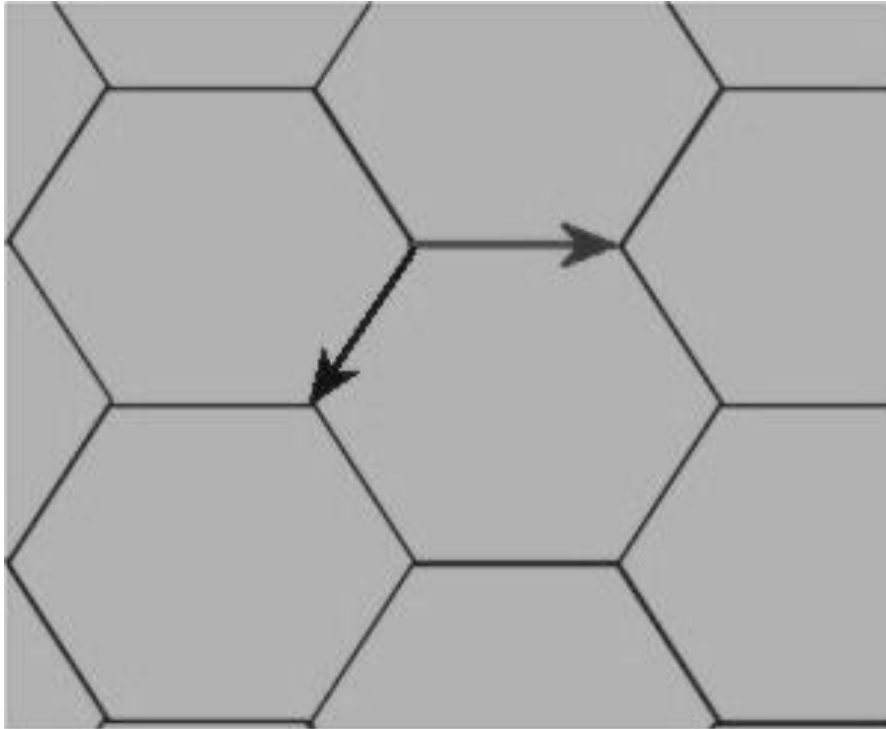
El cristal, o estructura cristalina, se tiene cuando a cada punto de red se le asocia idénticamente una base de átomos o moléculas. La red es sólo una construcción geométrica imaginaria que ayuda a poner de manifiesto las leyes de simetría del cristal [9].

Dentro de un cristal se puede elegir un pequeño grupo de átomos e imaginar que se encuentran en el interior de una caja con lados regulares. La unidad más pequeña de este tipo se denomina celda unitaria. La definición formal de *celda unitaria* es que es una región del cristal definida por tres vectores,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ , que al trasladarse por medio de cualquier múltiplo entero de dichos vectores reproduce una región similar del cristal. Estos vectores, linealmente independientes, son denominados *vectores base*. La celda unitaria más pequeña (en volumen) que se puede definir para una red dada, es llamada *celda unitaria primitiva*, y los vectores que definen esta celda unitaria primitiva son los *vectores base primitivo*[11].

En base a lo anterior, cada punto reticular de una red cristalina tridimensional se puede describirse mediante un vector de la forma

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad \text{Ec. 2}$$





**Figura 1.** Estructura de una red.

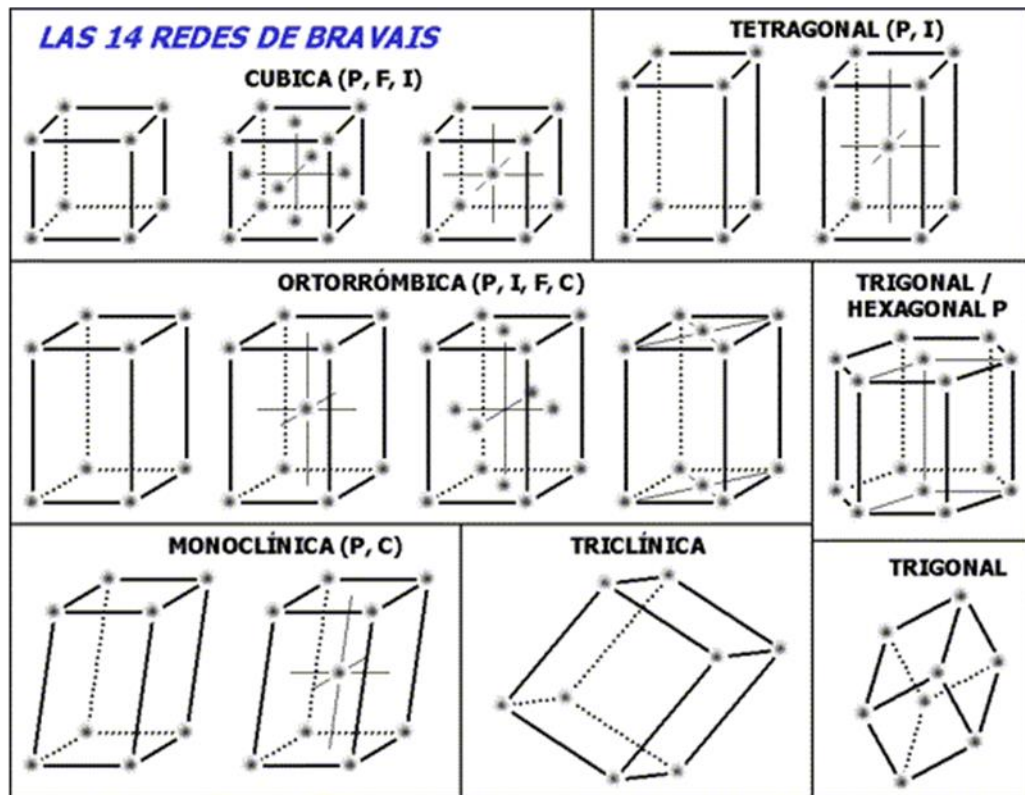
Se puede demostrar que existen 14 formas de acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante. Estas estructuras reticulares conocidas como redes de Bravais se ilustran en la figura 2.

### **Defectos**

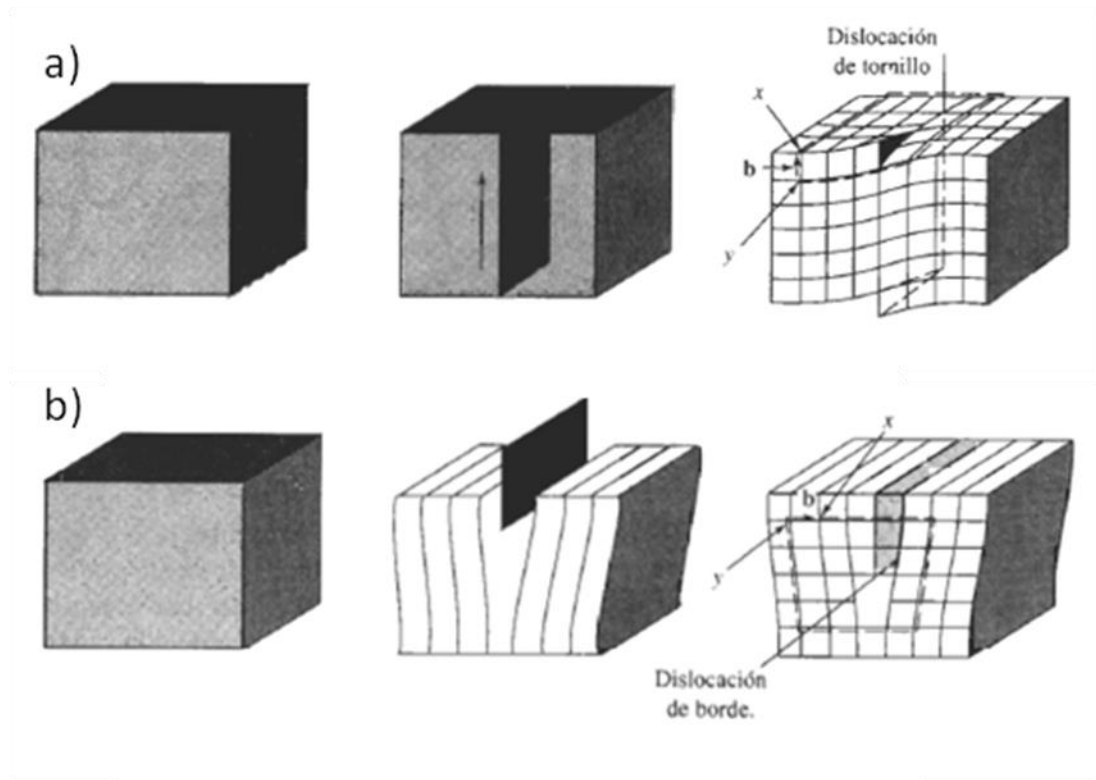
Si pudiera obtenerse un cristal perfecto con las características descritas anteriormente, sus átomos estarían fijos y ubicados en posiciones bien definidas respecto a los puntos de la red. Los cristales reales se diferencian del concepto ideal de cristal por la existencia de numerosas desviaciones de la disposición regular periódica de los átomos. Toda desviación de la estructura periódica perfecta de un cristal se llama *defecto*. Los defectos de un sólido cristalino desempeñan un papel determinante, en sus propiedades de conductividad, ópticas y de transporte de cargas, entre otras [9]. Los defectos más comunes son las dislocaciones y los defectos puntuales.

Las dislocaciones son imperfecciones lineales en una red. Generalmente estas se introducen en la red durante el proceso de solidificación del material o al deformarlo. Existen dos tipos de dislocaciones.

La figura 3 (a) exhibe la llamada dislocación de tornillo. Puede ilustrarse haciendo un corte parcial a través de un cristal perfecto, torciéndolo y desplazando un lado del corte sobre el otro la distancia de un átomo. Si en un plano cristalográfico describimos una revolución completa alrededor del eje sobre el cual el cristal fue torcido, partiendo del punto  $x$  y recorriendo espaciamentos atómicos iguales en cada dirección, terminaremos a un espacio atómico por debajo de nuestro punto de partida (punto  $y$ ). El vector requerido para cerrar la trayectoria y volver a nuestro punto inicial se conoce como vector de Burgers (indicado en la figura como  $b$ ). Si continuáramos nuestra rotación, trazaríamos una trayectoria en espiral. El eje, es decir la línea que alrededor de la cual trazamos esta trayectoria, es la dislocación del tornillo. El vector de Burgers es paralelo a la dislocación del tornillo.



**Figura 2.** Las catorce redes de Bravais.



**Figura 3.** a) Dislocación de tornillo, b) dislocación de borde.

La dislocación de borde (figura 3 (b)) puede concebirse haciendo un corte parcial a través de un cristal perfecto, separándolo y rellenando parcialmente el corte con un plano de átomos adicional. El borde inferior de este plano adicional representa la dislocación de borde. Si seguimos una trayectoria en círculo a favor de las manecillas del reloj alrededor de la dislocación de borde, partiendo del punto  $x$  y recorriendo un número igual de espaciamentos atómicos en cada dirección, terminaríamos alejados un espaciamento atómico del punto de partida  $y$ . El vector que se requiere para completar el circuito es, de nuevo el vector de Burgers. En este caso, el vector de Burgers es perpendicular a la dislocación [12].

Los defectos puntuales son aquellos en que, como su nombre lo indica, la infracción de la estructura está localizada en puntos aislados del cristal. La magnitud de estos defectos en las tres dimensiones no supera una o varias distancias interatómicas. Los defectos puntuales pueden ser:

Vacancias e intersticiales: Son defectos consistentes en ausencia de iones (o presencia extra de iones). Tales defectos son totalmente responsables de la conductividad eléctrica observada en cristales iónicos y pueden alterar profundamente las propiedades ópticas [13].

La figura 4 muestra los diversos defectos puntuales que pueden existir en un cristal. Todos ellos tienen dimensiones atómicas en todas las direcciones. Se observa que un átomo extraño, sea impureza o agregado deliberadamente, puede ocupar una de dos posiciones distintas que existen en el cristal. Si el átomo extraño sustituye a otro átomo del material original, se dice que es un átomo sustitucional; mientras que cuando ocupa un hueco o intersticio en la red cristalina original es llamado átomo intersticial.

Es importante recordar que a temperatura por arriba del cero absoluto los átomos de un sólido vibran continuamente en torno a sus posiciones de equilibrio en la red, con una amplitud promedio de vibración que aumenta al elevarse la temperatura. A una temperatura dada siempre hay un amplio espectro de amplitudes de vibración y, en consecuencia, ocasionalmente en una región determinada las

vibraciones intensas pueden desplazar a algún átomo de su sitio normal en la red, quedando un sitio vacío o vacancia. El átomo desplazado puede moverse a un intersticio, en cuyo caso se denomina *autointersticial*, o a un sitio superficial de la red cristalina. El sitio vacío autointersticial se denomina *defecto Frenkel* (Figura 5(a)) y la vacancia, *defecto Schottky* (Figura 5(b)) [10].

Los defectos Frenkel aparecen con mayor facilidad en los cristales con espacios grandes, comparado con los átomos que en los de empaquetamiento denso. En estos últimos, no hay sitios para los átomos intersticiales. Los defectos de Schottky se encuentran generalmente en los cristales con empaquetamiento denso de los átomos, en los cuales la formación de átomos intersticiales es difícil y energéticamente inconveniente.

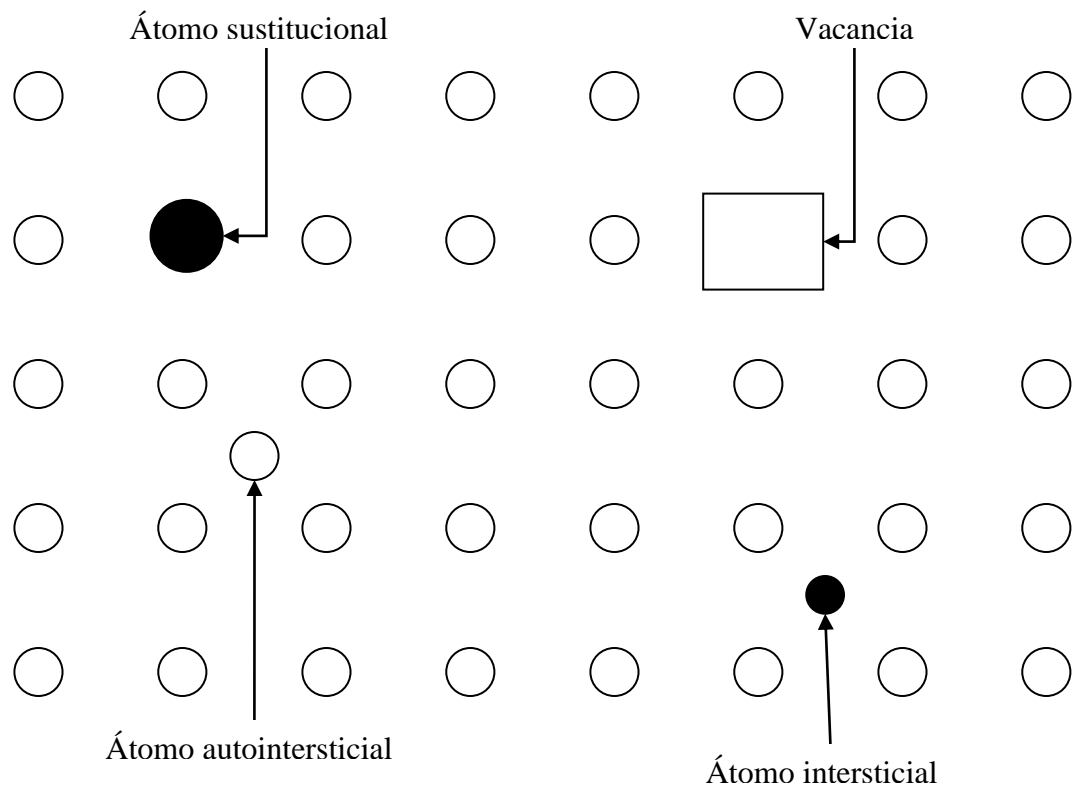
La formación de los defectos de Schottky hace que disminuya la densidad del cristal, ya que su volumen aumenta y la masa se mantiene constante. Cuando se forman los defectos Frenkel la densidad no varía, porque el volumen del cristal no cambia.

La formación de los defectos puntuales requiere un gasto de energía considerable. Esta energía está en dependencia directa de la resistencia mecánica de los enlaces químicos y es proporcional a la energía de enlace en el cristal. En general, un cristal tiene defectos de Frenkel y defectos de Schottky [9].

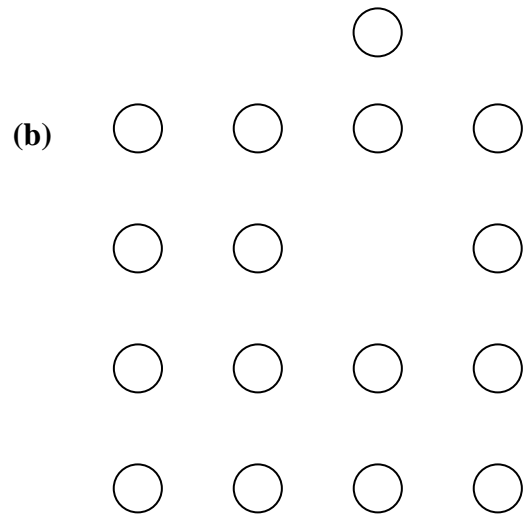
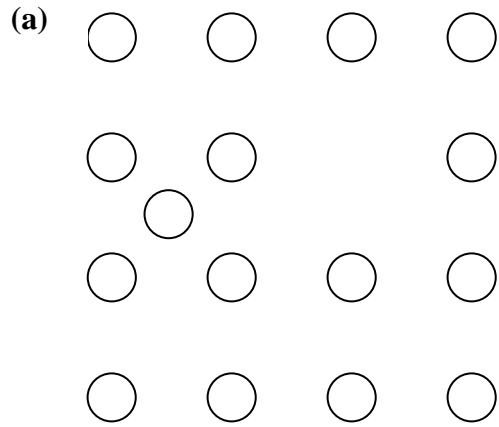
### **Teoría de bandas**

Dos átomos idénticos apartados entre sí una distancia considerable, no interactúan y sus niveles de energía electrónica corresponden a la de átomos aislados. En el caso particular de dos átomos de sodio, cada uno tiene un electrón  $3s$  con una energía bien definida. Cuando estos átomos se acercan, sus orbitas exteriores empiezan a traslaparse, y el nivel  $3s$  se desdobra en dos, como se muestra en la figura 6(a).

Cuando un gran número de átomos están juntos formando un sólido, cada nivel externo, como el  $3s$  del sodio, está desdoblado dando lugar a un número de



**Figura 4.** Diversos defectos puntuales que pueden existir en un cristal.



**Figura 5.** Formación de: (a) un defecto Frenkel, y (b) un defecto Schottky.



niveles igual al número de átomos en el sólido. Conforme los átomos se acercan unos a otros, los diversos niveles de energía atómica empiezan a dividirse. Esta división de niveles, para seis átomos, puede observarse en la figura 6(b). La separación energética de los niveles depende de la distancia de separación entre los niveles.

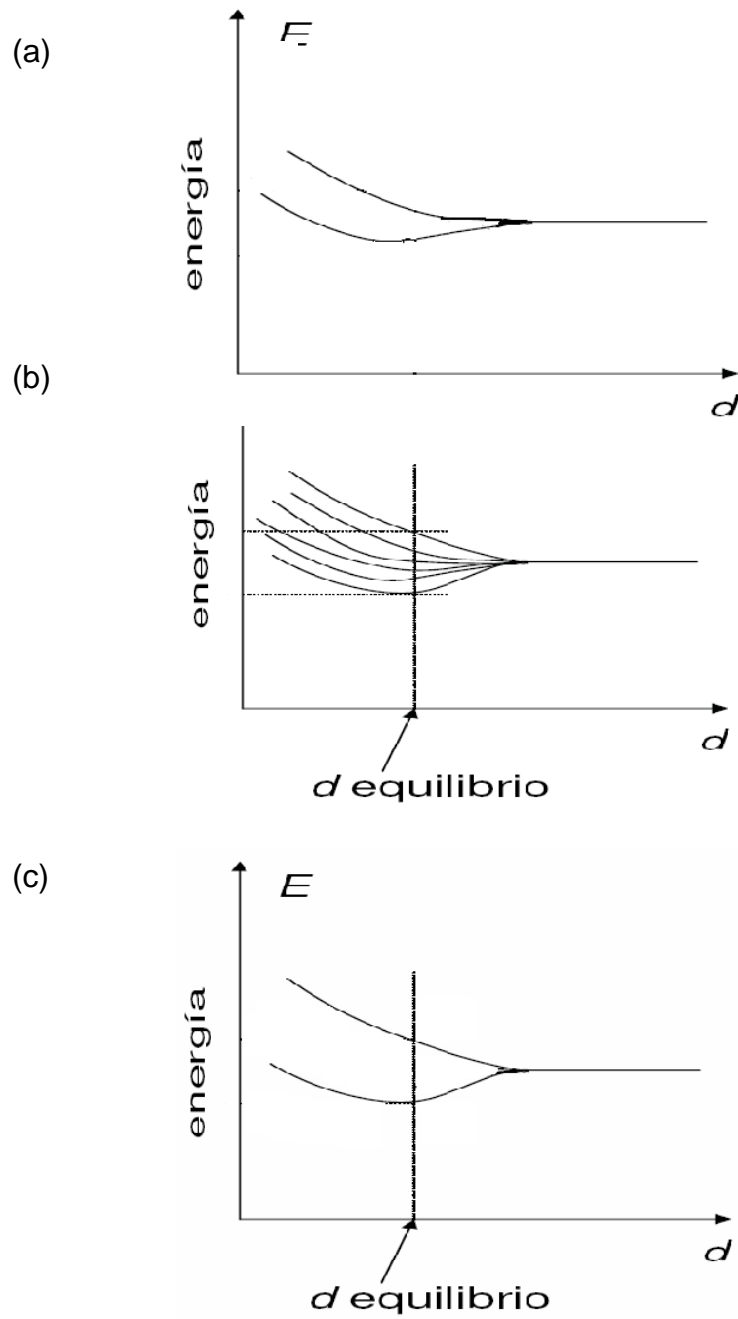
De lo anterior, cuando un gran número de átomos están unidos formando un sólido, existe un gran número de niveles con un espaciamiento tan pequeño que es posible considerarlos como una banda continua de niveles de energía, tal como lo muestra la figura 6(c).

En general, un sólido cristalino tiene bandas de energía permitidas que provienen de los diferentes niveles de energía atómicos. La energía de desdoblamiento, denominada banda de energía prohibida ( $E_g$ ), ocurre entre las bandas de energía permitidas [14].

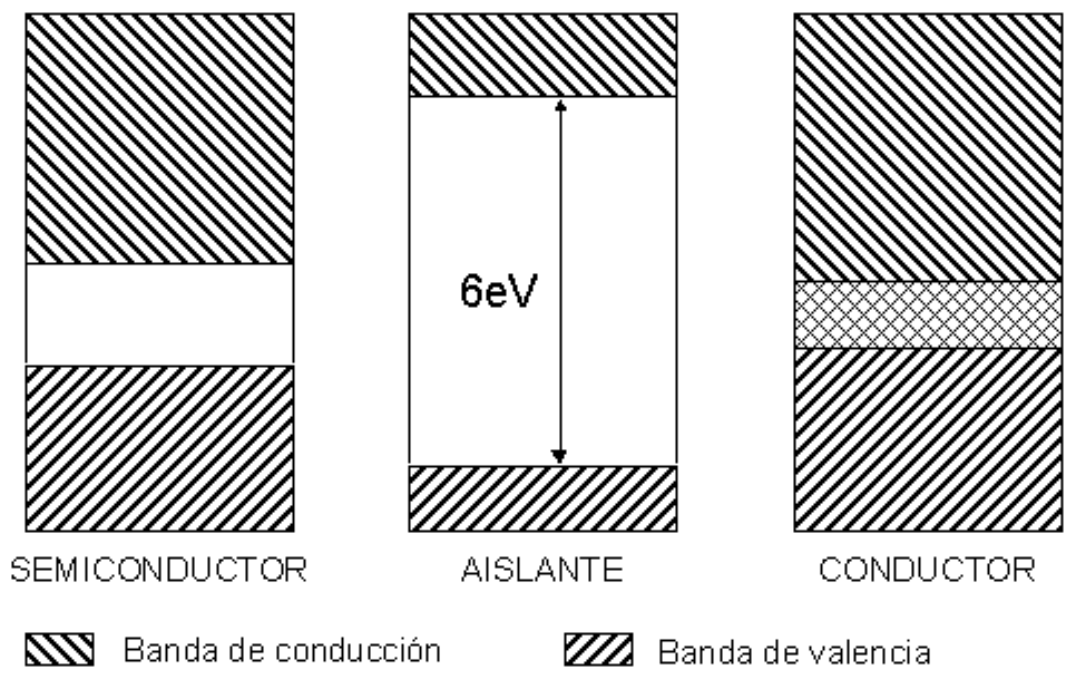
Cada banda permitida contiene un número finito ( $N$ ) de niveles de energía. De acuerdo con el Principio de exclusión de Pauli, en cada nivel solo puede haber dos electrones con espines dirigidos en sentidos opuestos. Si el número de electrones que hay en el cristal es limitado, las bandas energéticas estarán ocupadas por electrones resultan ser solamente las de más baja energía. Las demás bandas estarán vacías.

La figura 7 exhibe diversas variantes de ocupación de las bandas por los electrones.

Supongamos que la última banda en que hay electrones está parcialmente ocupada. Como esta banda la ocupan los electrones de valencia de los átomos, recibe el nombre de banda de valencia. Bajo la acción de un campo eléctrico exterior, los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación son acelerados y a pasan a niveles de energía libres más elevados dentro de la misma banda. En el material circula corriente eléctrica. De este modo, los materiales con banda de valencia parcialmente ocupada conducen bien la corriente eléctrica, es decir son metales [9].



**Figura 6.** Formación de los niveles de energía en átomos interaccionando entre sí.



**Figura 7.** Bandas de energía en un semiconductor, un aislante y un conductor.

En el caso del sodio, la energía de Fermi ( $E_F$ ), la cual es la energía del nivel más alto ocupado a 0 K, está en el centro de la banda. A temperaturas superiores a 0 K, algunos electrones se excitan térmicamente y pasan a niveles por encima de  $E_F$ . Así, los electrones son libres para moverse con solo un pequeño campo aplicado en un metal porque hay muchos estados energéticos sin ocupar muy próximos a estados energéticos ocupados [15].

Supongamos que la banda de valencia está ocupada totalmente por electrones, y esta superpuesta con la siguiente banda permitida no ocupada. Si a este cristal se aplica un campo eléctrico exterior, los electrones pasan a los niveles de la banda de conducción y se produce corriente. Este cristal también es metal.

Consideremos ahora el caso en el cual la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y separada ampliamente de la banda de conducción que la sigue. En un material con esta estructura, un campo exterior no puede crear corriente eléctrica, ya que la energía de los electrones no puede variar en la banda llena. Por consiguiente, el material es un dieléctrico [9].

Aunque un aislante posee muchos estados vacantes en la banda de conducción que pueden aceptar electrones, hay tan pocos electrones que realmente ocupan estados de la banda de conducción a temperatura ambiente que la contribución global a la conductividad eléctrica es muy pequeña, lo que resulta en una elevada resistividad en estos materiales [15].

Si la anchura de la banda prohibida es menor a 6 eV, se dice que el material es semiconductor. En los semiconductores, a expensas de la energía térmica, un número de electrones son liberados hacia la banda de conducción. Generalmente, a temperaturas muy bajas todo semiconductor es un buen dieléctrico[9].

Debido a que el nivel de Fermi está ubicado aproximadamente a la mitad de la separación de un semiconductor y  $E_g$  es pequeña, muchos electrones se excitan térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a que en la banda de conducción existen muchos estados vecinos vacíos, la aplicación de una pequeña diferencia de potencial puede aumentar con facilidad la temperatura de los

electrones en la banda de conducción, lo que resulta en una corriente moderada. Ya que la excitación térmica a través de la estrecha separación es más probable a altas temperaturas, la conductividad de los semiconductores depende bastante de la temperatura y se incrementa rápidamente con esta [15].

### **Luminiscencia**

La creación de defectos en un cristal contribuye en la modificación de sus propiedades ópticas, por lo que estos defectos pueden provocar la aparición del fenómeno de luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de luz de algunos sólidos llamados fósforos. Esta emisión, la cual no incluye la radiación de cuerpo negro, es la liberación de energía almacenada en el sólido por algún tipo de excitación previa del sistema electrónico por luz visible, infrarrojo (IR) o ultravioleta (UV) y radiación ionizante. La luz emitida es de una longitud de onda mayor a aquella de la radiación incidente (Ley de Stoke's). La longitud de onda de la luz emitida es característica del material y no de la radiación incidente. La capacidad de almacenar la radiación es importante en dosimetría luminiscente y se asocia generalmente con la presencia de activadores (impurezas y defectos estructurales).

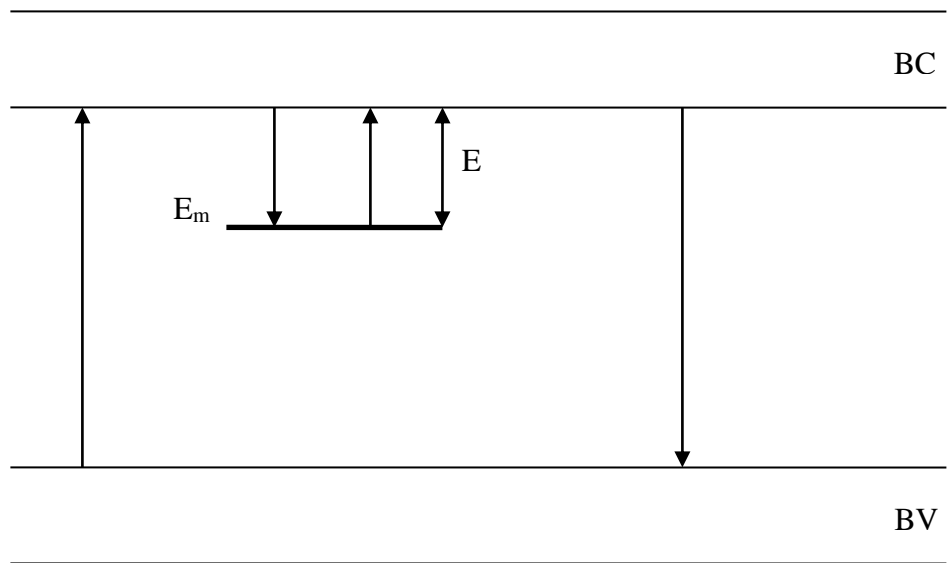
Los fenómenos de luminiscencia reciben su nombre de acuerdo al tipo de energía utilizado para llevar a cabo la excitación. La tabla 1 muestra algunos de estos fenómenos.

### **Fosforescencia**

La fosforescencia es luminiscencia donde la emisión de luz transcurre con tiempos mayores a  $10^{-8}$  s después de retirada la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. La figura 8 se esquematiza este fenómeno. El electrón es excitado desde el estado basal  $E_0$  al estado metaestable  $E_m$  (trampa de electrón).

**Tabla 1.** Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación.

<b>FENÓMENO DE LUMINISCENCIA</b>	<b>MÉTODO DE EXCITACIÓN</b>
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos (UV, visible e IR)
Piezoluminiscencia	Presión (10 ton / m <sup>2</sup> )
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras
Fluorescencia Fosforescencia Termoluminiscencia	Radiación ionizante, UV y visible



**Figura 8.** Proceso de fosforescencia. BC = banda de conducción, BV = banda de valencia, E = energía térmica de activación.

En la figura,  $E$  es la energía térmica de activación requerida para liberar al portador de carga atrapado. A esta energía también se le conoce como profundidad de trampa. La probabilidad  $p$  por unidad de tiempo de que el electrón atrapado pueda escapar de la trampa o la razón de probabilidad por segundo es:

$$p = s \cdot e \left( -\frac{E}{kT} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

donde

$E$  = Profundidad de trampa (eV)

$k$  = Constante de Boltzman

$T$  = Temperatura absoluta (K)

$s$  = Factor de frecuencia ( $s^{-1}$ )

El tiempo,  $\tau$ , que permanece el portador de carga en el estado metaestable a una temperatura  $T$  esta dado por:

$$\tau = p^{-1} \quad \text{Ec. 4}$$

Si se considera que el electrón liberado de la trampa no es reatrapado, se utiliza el concepto de primer orden cinético. Si  $n$  es el número de electrones atrapados en el material, y si la temperatura se mantiene constante, entonces  $n$  disminuye con el tiempo  $t$  de acuerdo a la siguiente expresión

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad \text{Ec. 5}$$

Integrando la ecuación 5 y utilizando la ecuación 3:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_{t_0}^t s \cdot \exp \left( \frac{E}{kT} \right) dt \quad \text{Ec. 6}$$

$$\ln n - \ln n_0 = -s \cdot t \cdot \exp \left( \frac{E}{kT} \right) \quad \text{Ec. 7}$$

y entonces



$$n = n_0 \exp \left[ -s \cdot t \cdot \exp \left( \frac{E}{kT} \right) \right] \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $n_0$  es el número de electrones atrapados a un tiempo  $t_0 = 0$ .

**Termoluminiscencia.** Termoluminiscencia, o emisión de luz térmicamente estimulada, es un caso de fosforescencia observado bajo condiciones de incremento constante de temperatura. En los experimentos usuales de termoluminiscencia, el sistema es irradiado a una temperatura a la cual la intensidad de la fosforescencia es baja, y posteriormente es calentado a una temperatura en que la fosforescencia es detectable hasta una temperatura en la cual todas las cargas son excitadas térmicamente abandonando los niveles metaestables y la luminiscencia desaparece completamente.

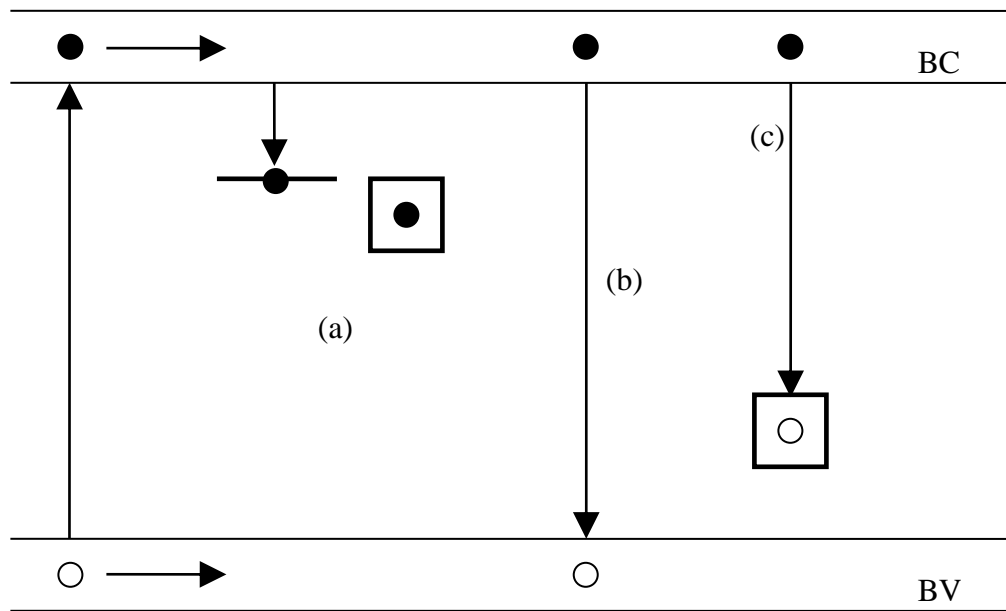
La intensidad de la luminiscencia está dada en función de la temperatura (o tiempo) y las gráficas resultantes son llamadas curvas de brillo. Las curvas de brillo tienen uno o varios máximos llamados picos de brillo y son función de varios niveles de energía de las trampas [4].

El proceso de luminiscencia ocurre en dos etapas:

-Primera etapa: irradiación.

La irradiación produce electrones libres y huecos. Estos electrones libres viajan a través del sólido hacia la banda de conducción en la cual permanecen por un periodo de tiempo corto. Estos electrones pueden quedar atrapados en los defectos (Figura 9 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia recombinándose ya sea radiactivamente (fluorescencia) o no radiactivamente con huecos (Figura 9 (b)), o pueden ser capturados en centros de color (probablemente trampas muy profundas) activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (Figura 9 (c)): este último proceso es llamado radioluminiscencia.

-Segunda etapa: calentamiento.



**Figura 9.** Procesos producidos en la estructura cristalina por irradiación.

Los electrones atrapados en los estados metaestables adquieren la suficiente energía para escapar de las trampas a la banda de conducción. Ahora, los electrones pueden ser reatrapados en defectos (Figura 10 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia y recombinarse radiactiva o no radiactivamente con huecos (Figura 10 (b)) o recombinarse radiactivamente en centros de color activados por huecos (Figura 10 (c)). La luz emitida en estos procesos es la termoluminiscencia [4].

**Modelo de Randall y Wilkins,** En 1945 Randall y Wilkins desarrollaron una representación matemática para cada pico de termoluminiscencia en una curva de brillo, considerando las siguientes suposiciones:

- la irradiación de un fósforo a temperatura lo suficiente baja para que los electrones no se liberen,
- razón de calentamiento constante.

La teoría de Randall y Wilkins asume la cinética de primer orden y una sola profundidad de trampa. Así, la intensidad de la termoluminiscencia,  $I$ , a cualquier temperatura es directamente proporcional a la razón de desatrapamiento:

$$I = -c \left( \frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad \text{Ec. 9}$$

donde  $c$  es una constante la cual puede tomar el valor de uno.

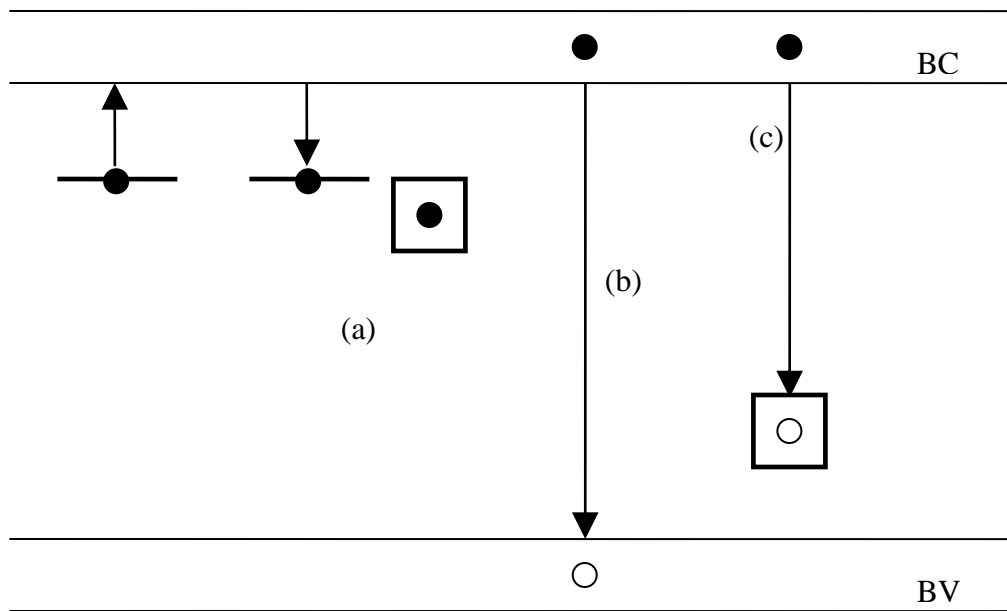
Utilizando la ecuación 8 se obtiene:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(\frac{E}{kT}\right)\right] \quad \text{Ec. 10}$$

Usando una razón de calentamiento lineal  $\beta = dT/dt$ , de la ecuación 6 obtenemos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \quad \text{Ec. 11}$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \quad \text{Ec. 12}$$



**Figura 10.** Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).

y reordenando

$$n = n_0 \exp \left[ - \left( \frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left( - \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad \text{Ec. 13}$$

Entonces usando la ecuación 9

$$I(T) = n_0 s \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) \exp \left[ - \left( \frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left( - \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad \text{Ec. 14}$$

**Modelo de Garlick y Gibson.** En 1948 Garlick y Gibson consideraron el caso en que un portador de carga libre tiene la misma probabilidad de ser atrapado o de recombinarse con un centro de termoluminiscencia. La expresión cinética de segundo orden se utiliza para describir una situación en la que el reatrapamiento es predominante. La siguiente relación es válida ahora:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' e^{\left( - \frac{E}{kT} \right)} \quad \text{Ec. 15}$$

la cual difiere con la obtenida para el caso de primer orden, donde la probabilidad de recombinación es igual a 1, y el reatrapamiento no es posible. El término  $s' = s/N$  es una constante llamado factor pre-exponencial con unidades de  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $N$  es la concentración total de trampas con unidades de  $\text{cm}^{-3}$ .

Integrando la ecuación 15 a temperatura constante  $T$ , se obtiene:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) \int_0^t dt \quad \text{Ec. 16}$$

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -s' t \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) \quad \text{Ec. 17}$$

$$n = n_0 \left[ 1 + s' n t \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 18}$$

y entonces, la intensidad  $I(t)$  es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^2} \quad \text{Ec. 19}$$

De otro modo, si tomamos en cuenta que  $dt = dT/\beta$ , obtenemos

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad \text{Ec. 20}$$

por lo tanto

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad \text{Ec. 21}$$

y entonces

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad \text{Ec. 22}$$

$$n = n_0 \left[ 1 + \left( \frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-1} \quad \text{Ec. 23}$$

La intensidad  $I(T)$  es entonces

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[ 1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad \text{Ec. 24}$$

**Luminiscencia ópticamente estimulada.** La absorción de radiación ionizante por un material aislante o un semiconductor causa la excitación de electrones y huecos libres con el subsecuente atrapamiento de estos en los defectos dentro del material. Después de removida la fuente de excitación, la muestra es estimulada con

una radiación de longitud de onda apropiada, de tal forma que absorbe la energía que causa la liberación de los portadores de carga, los cuales pueden recombinarse con portadores de carga del signo opuesto. La absorción para la excitación de la carga lleva al sistema a una perturbación de su equilibrio termodinámico. La subsecuente absorción de energía por parte de las cargas atrapadas da como resultado la relajación y el sistema regresa a su equilibrio termodinámico. Durante el proceso de relajación ocurre la recombinación de las especies eléctricas y, si la recombinación es radiactiva, la luminiscencia es emitida. En OSL, la fuente de energía que se utiliza para estimular es radiación electromagnética que corresponde a UV, visible o infrarrojo [6].

En OSL, la intensidad de la luminiscencia emitida está relacionada con la velocidad a la cual el sistema regresa al equilibrio. Dicha velocidad está en función de la concentración de cargas atrapadas. En el más simple de los casos (primer orden), la velocidad es linealmente proporcional a la concentración de cargas atrapadas. Normalmente, en un experimento de OSL, se monitorea la intensidad de la luminiscencia en función del tiempo, para obtener una curva característica de luminiscencia-versus-tiempo. La integral de la curva luminiscencia-versus-tiempo es relacionada con la concentración de la de cargas atrapadas, la cual es proporcional (en un caso ideal) a la dosis inicial de radiación absorbida. Esta es la base del uso de la OSL en dosimetría de radiaciones [6].

Existen tres tipos de OSL: la OSL de onda continua (CW-OSL), donde se ilumina el material irradiado con una fuente de luz de intensidad constante y simultáneamente la luminiscencia emitida durante la estimulación es monitoreada. También está el tipo de OSL de modulación lineal (LM-OSL), en la cual la intensidad es incrementada linealmente con el tiempo. Por último la OSL pulsada (POSL), aquí se utiliza una fuente de luz pulsada para estimular, la cual es de frecuencia constante y de anchura apropiada para el tiempo de vida de la luminiscencia. A continuación nos enfocaremos en la CW-OSL con el modelo más sencillo.

**Modelo de una trampa/un hueco.** Las transiciones de carga entre los niveles de energía durante la irradiación seguida de la estimulación óptica para un dosímetro pueden ser descritas por series no lineales de ecuaciones. El modelo más simple de CW-OSL es el correspondiente a un sistema que contiene un tipo de trampa de electrón y un tipo de trampa de hueco. Los huecos atrapados actúan como centros de recombinación de los electrones, llevándose a cabo la emisión de luminiscencia. El modelo es llamado modelo de una trampa/un centro.

El modelo se muestra en la figura 11. La neutralidad de carga para este sistema puede ser escrito como:

$$n_c + n = m_v + m$$

donde  $n_c$  y  $n$  son la concentración de electrones en la banda de conducción y en las trampas, respectivamente; y  $m_v$  y  $m$  corresponden a la concentración de huecos en la banda de valencia y trampas de hueco (centros de recombinación), respectivamente [6].

Si consideramos un equilibrio térmico al final del periodo de irradiación tenemos que  $n_c$  y  $n$  son cero, entonces podemos escribir que al inicio de la estimulación óptica  $n_0$  y  $m_0$ , donde el subíndice 0 indica  $t = 0$ .

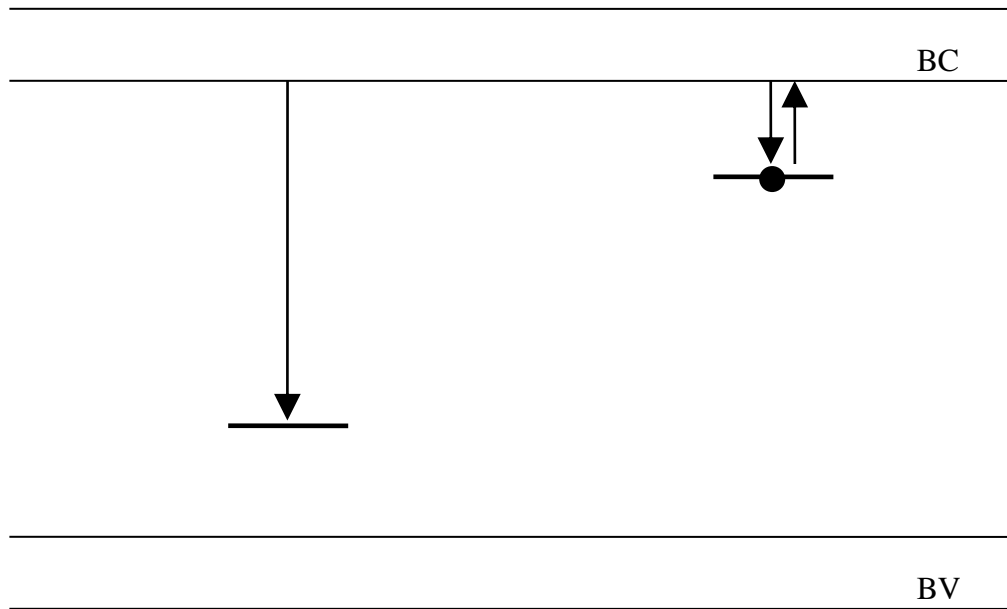
Durante la estimulación óptica de los electrones en las trampas, las transiciones a la banda de valencia no se producen y a cualquier tiempo  $t$  durante el periodo de estimulación óptica la condición de neutralidad de carga se describe como  $n_c + n = m$  de la cual podemos describir que la velocidad en el cambio de varias concentraciones es

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \tag{Ec. 25}$$

Los términos del lado derecho pueden ser escritos explícitamente como:

$$\frac{dn}{dt} = np - n_c A(N - n) \tag{Ec. 26}$$





**Figura 11.** Modelo para OSL de una trampa/un hueco.

$$\frac{dm}{dt} = n_c A_m m = \frac{n_c}{\tau} \quad \text{Ec. 27}$$

En la ecuación 26,  $p$  es la velocidad de la estimulación ( $s^{-1}$ ) de electrones de las trampas y está relacionado con el flujo de fotones incidentes  $\Phi$  y con la sección eficaz de fotoionización  $\sigma$  por:

$$p = \Phi \sigma \quad \text{Ec. 28}$$

La dependencia de la longitud de onda se entiende para un umbral óptico de la energía de ionización. Los otros términos en las ecuaciones 16 y 17 incluyen  $A$ , la probabilidad de atrapamiento (en  $m^3 s^{-1}$ );  $A_m$ , la probabilidad de recombinación (en  $m^3 s^{-1}$ );  $N$ , la concentración total disponible de trampas de electrones (en  $m^{-3}$ ); y  $\tau = 1/A_{mm}$ , el tiempo de vida de recombinación de los electrones libres (en s). Con la introducción de la población cuasi estacionaria de electrones libres en la banda de conducción tenemos que:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad \text{Ec. 29}$$

Si suponemos que existe un lento re-atrapamiento; esto es,  $n_c A(N-n) \ll np$ ,  $n_c A_{mm}$ , esto lleva a:

$$I_{OSL} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = np \quad \text{Ec. 30}$$

cuya solución es:

$$I_{OSL} = n_0 p e^{\{-tp\}} = I_0 e^{\left\{-t/\tau_d\right\}} \quad \text{Ec. 31}$$

Donde,  $I_0$  es la intensidad inicial de la OSL a  $t = 0$  y  $\tau_d$  es la constante de decaimiento de la CW-OSL. Este modelo de primer orden lleva a un decaimiento exponencial de la intensidad de la OSL, mientras la intensidad constante de luz estimulante se aplica a la muestra. Eventualmente, todas las trampas son vaciadas y la OSL regresa a cero.

Este simple resultado es obtenido bajo estrictas condiciones de lento re-atrapamiento, o cinética de primer orden ( $dn/dt = -np$ )[6].

### **Dosimetría**

La presencia de radiación natural en el ambiente surge de las fuentes terrestres y cósmicas. La tierra es constantemente bombardeada con rayos cósmicos (protones de alta energía y núcleos cargados) de origen galáctico y solar. Estos rayos cósmicos causan exposición directa, aunque también dan lugar a radioactividad secundaria, producto de su interacción con los elementos estables en la atmosfera superior, formando radionúclidos que pueden causar exposición a los humanos por inhalación o por ingestión después de haber sido absorbido por las plantas [16].

Los elementos con número atómico entre 1 y 92 existen naturalmente a excepción del prometio ( $Z = 61$ ), los elementos con número atómico mayor a 92 han sido producidos artificialmente. Todos los elementos con número atómico mayor a 82 son radioactivos y experimentan reordenamientos nucleares emitiendo partículas subatómicas y radiación gamma para lograr una configuración estable. La inestabilidad de los núcleos atómicos se atribuye al exceso de energía en los núcleos y/o por el desbalance entre el número de protones y neutrones. La desintegración de núcleos inestables puede ocurrir espontáneamente o debido a la interacción con partículas nucleares. La forma de la radiación emitida por el núcleo puede incluir partículas alfa (núcleo de  $^4\text{He}$ ), partículas beta (electrones), radiación gamma (radiación electromagnética de longitud de onda muy corta) o neutrones. Al desintegrarse, el núcleo libera energía y las partículas alfa adquieren la mayor cantidad de esta, pero interaccionan muy fuertemente con la materia y son detenidas con facilidad; por ejemplo, por una hoja de papel. Las partículas beta, son más penetrantes que las partículas alfa y pueden ser detenidas por una hoja delgada de metal. El neutrón es una partícula sin carga, por lo que sólo interactúa con la materia al pasar muy cerca de los núcleos atómicos, por lo que es una radiación muy

penetrante. La radiación gamma es la más penetrante de todas y requiere de varios centímetros de metal pesado o varios metros de concreto para ser detenida [16].

Además de las fuentes de radiación natural, los seres vivos estamos expuestos a otros tipos de radiación en los que interviene la mano del hombre, como la radiación proveniente de usos médicos e industriales, y de los ensayos nucleares. Las personas cuyo trabajo está relacionado con el manejo o control de algún tipo de radiación, se les llama *personal ocupacionalmente expuesto*; por ejemplo, los médicos y técnicos que trabajan en las secciones hospitalarias de rayos X y medicina nuclear, las personas que laboran en plantas nucleares o en industrias donde emplean rayos X. Todos ellos están expuestos a dosis anuales mayores que el resto de las personas y por tal motivo, su actividad debe ser supervisada y controlada para evitar riesgos en su salud.

Debido a que la radiación es imperceptible para nuestros sentidos, es necesario utilizar métodos para detectarla y cuantificarla. Estos métodos dependen del tipo de radiación y de su energía, y se basan en el uso de detectores con características muy especiales; en particular, en el caso de la física médica, tanto en el área clínica como en investigación básica, ha tenido un auge notable el uso de estos métodos.

La dosimetría de radiaciones es el proceso de determinar la energía absorbida por un blanco específico sometido a la radiación. El proceso por el cual la energía es transferida del campo de radiación y absorbida por el blanco depende de la naturaleza y la energía de la radiación. El principio general que rige a la mayoría de los métodos de detección de la radiación nuclear es que cualquiera que sea la forma de radiación, esta pierde toda o parte de su energía en el medio de detección, ya sea ionizando directamente o provocando la emisión de una partícula, que a su vez produce la ionización en el medio [16].

Cuando la radiación interacciona con un material, penetra y deposita en él toda o parte de su energía inicial. La manera en que se cuantifica esta energía depositada es recurriendo al concepto de *dosis*. La dosis es la energía depositada en

una unidad de masa. Su unidad original fue el *rad*, que corresponde a 100 erg depositados en un gramo de masa. Actualmente también se utiliza con frecuencia otra unidad llamada *Gray (Gy)*, que equivale a 100 rads.

En los seres vivos, el efecto que causa la radiación se mide en términos del daño biológico, y este puede variar notablemente de un tipo de radiación a otro; se le llama *dosis equivalente* y se define como la dosis depositada en el organismo, multiplicada por un factor especial que caracteriza la radiación específica. Su unidad original es el *rem*, aunque también actualmente se utiliza el *Sievert (Sv)*. Un Sv equivale a 100 rem.

### **Dosimetría termoluminiscente**

Los dosímetros termoluminiscentes (TLDs, por sus siglas en inglés) son materiales cristalinos dopados con ciertas impurezas. El principio físico que los rige es la emisión de luz del material previamente irradiado, cuando se le estimula térmicamente. En este caso, la dosis absorbida se cuantifica en relación con la intensidad de la luz emitida. A la relación entre la intensidad de la luz emitida y la temperatura a la que se va calentando el dosímetro para liberar la energía absorbida, se le llama curva de brillo. Cada material termoluminiscente tiene su curva de brillo característica, la cual permite hacer análisis microscópicos del proceso de depósito y liberación de la energía debida a la radiación [4].

Los TLDs han sido utilizados para dosimetría de radiación ionizante por casi 100 años, y más en los últimos 30 años. La variedad de materiales y sus diferentes formas físicas permiten la determinación de diferentes características de la radiación en un amplio rango de dosis absorbida.

Los TLDs son útiles en protección radiológica y monitoreo ambiental donde los niveles de dosis monitoreados son de  $\mu\text{Gy}$  y también en radioterapia donde las dosis medidas es de varios Gy. Las principales ventajas de estos dosímetros son su pequeño tamaño y que no requieren de cables o equipo auxiliar durante el proceso en el cual absorben la dosis a la que son sometidos. Por lo tanto la dosimetría

termoluminiscente (TLD, por sus siglas en inglés) es un buen método para medición de dosis en el medio ambiente y también para dosimetría *in vivo* en pacientes que son sometidos a radioterapia.

El monitoreo ambiental con TLD es comúnmente aplicado en plantas nucleares. Además, el aumento de las fuentes de radiación fabricadas por el hombre ha creado la necesidad de un monitoreo ambiental especial. El aumento de la radiación natural de fondo es otro factor que también es necesario tener monitoreado. Hoy en día los TLDs son muy usados para monitoreo ambiental.

Los dosímetros personales son usados por las personas que trabajan con radiación. La TLD es utilizada para determinar la dosis total de radiación (beta, neutrones, rayos X y gamma) acumulada en un periodo de uno a tres meses. Los TLDs deben ser calibrados con cantidades conocidas de radiación del mismo tipo que la radiación que será medida.

Los materiales termoluminiscentes pueden ser colocados en chips de dimensiones muy pequeñas, y en cavidades para medición de dosis patrón producidas por la radiación. La TLD es muy usada particularmente en regiones donde la dosis varía rápidamente. Los TLDs para aplicación médica se utilizan principalmente en diagnóstico radiológico y radioterapia [4].

### **Dosimetría por OSL**

En años recientes la OSL se ha convertido en un procedimiento de rutina para determinar la edad de materiales arqueológicos y geológicos. En este procedimiento las muestras son expuestas a una fuente constante de luz con longitud de onda e intensidad apropiada, y la luminiscencia emitida del material es monitoreada en función del tiempo de estimulación. La integral de la luminiscencia emitida durante el periodo de estimulación es una medición de la dosis de radiación absorbida por el material desde la última vez que fue expuesto a la luz [5].

La técnica de OSL tiene ventajas sobre la TL. La mayor ventaja es el hecho de que el método de lectura es óptico, por lo que no requiere de calentamiento de la

muestra, eliminando la necesidad de tener un sistema confiable y reproducible de calentamiento, esto significa que los problemas debidos al apagado térmico en la eficiencia luminiscente son eliminados. El apagado térmico es una reducción en la eficiencia de la luminiscencia debido al aumento de la temperatura en la muestra. El fenómeno ha sido descrito para dos importantes materiales en OSL (el cuarzo y el  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ). La adopción del  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  como material de TL para dosimetría ambiental o personal se ha visto entorpecido por la dependencia de la sensibilidad de la TL con la razón de calentamiento causado por el apagado térmico. Si la razón de calentamiento se incrementa, el pico de TL cambia a altas temperaturas reduciendo la eficiencia de la luminiscencia. De igual manera para el cuarzo, el cual se utiliza en dosimetría retrospectiva, se sabe que varias de sus bandas de emisión, incluidas las utilizadas en OSL desaparecen al someterse a un calentamiento.

La naturaleza óptica de los procesos de lectura de la OSL permite que se utilicen dosímetros plásticos. La alta sensibilidad de la OSL es otra gran ventaja, además de que los procesos de lectura son realizados de manera muy rápida si se ajusta la intensidad de la luz estimulante. Este proceso está directamente relacionado con el rápido análisis de un gran número de dosímetros.

La OSL tiene un gran número de aplicaciones dosimétricas, incluyendo dosimetría personal, médica y retrospectiva [6].

### **Propiedades del ZnO**

Existe un gran interés en el estudio del ZnO debido a la gran variedad de propiedades que posee, principalmente optoelectrónicas por su *band gap* de aproximadamente 3.3 eV a 300 K. El ZnO posee ventajas sobre otros semiconductores debido a la alta calidad de sus cristales obtenidos en bulto y por su alta energía excitónica (60 meV). Además tiene la característica de que el crecimiento de cristales es mucho más simple, resultando en un menor costo en la fabricación de dispositivos basados en ZnO [17]. Los métodos de crecimiento del ZnO son variados: transporte de vapor químico, crecimiento en fase de vapor, crecimiento hidrotérmico,

entre otros. Su energía de enlace excitónico de 60 meV provoca una emisión excitónica cerca del borde de banda a temperatura ambiente, este valor es 2.4 veces la energía térmica a temperatura ambiente [17].

La mayoría de los compuestos binarios del grupo II-IV cristalizan con estructura cubica de zinc blenda o estructura hexagonal wurtzita, donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente  $sp^3$ , pero este compuesto tiene un carácter iónico. El ZnO es un compuesto semiconductor del grupo II-IV cuya ionicidad reside en la frontera entre semiconductores iónicos y covalentes. El ZnO presenta tres tipos de estructura cristalina: wurtzita, zinc blenda y sal de roca. En condiciones ambientales la fase más estable es la fase wurtzita [17].

La síntesis de ZnO en bulto para su aplicación en TL se ha llevado a cabo por métodos de precipitación controlada, co-precipitación, sol-gel y por el método del glicol [1, 2, 18, 19]. Estudios de TL para el ZnO han mostrado que la respuesta de TL depende drásticamente del método de síntesis utilizado.

La termoluminiscencia del ZnO ha sido estudiada utilizando radiación beta y rayos X. Los primeros reportes de TL del ZnO para su posible aplicación como dosímetro fueron realizados empleando radiación beta. Estos presentaban una emisión en forma de banda ancha que va desde los 100 hasta los 400 °C [1]. Posteriormente, se reportó una emisión con dos máximos ubicados a 150 y 217 °C [20]. La TL utilizando rayos X mostró una emisión que consta de dos máximos ubicados a 150 y 207 °C [2].

También se ha estudiado la TL del ZnO conteniendo impurezas como Yb y Cd. El material con Yb presenta una disminución en la intensidad de la señal de TL [20], mientras que con Cd exhibe una mejora en la estabilidad y linealidad de las señales [21].

La fotoluminiscencia del ZnO ha sido estudiada extensivamente. Este material exhibe una fuerte emisión en el verde, el cual se asocia principalmente con las vacancias de oxígeno ionizado en la red del ZnO, donde la emisión resulta de la



recombinación de un hueco fotogenerado con un electrón que ocupa el lugar del oxígeno ionizado [22, 23]. También esta emisión es relacionada con Zn intersticial y vacancias de Zinc [22]. Se ha reportado que la emisión del ZnO varia con la concentración de las vacancias de oxígeno [18].

Hasta la fecha se ha reportado un sólo trabajo sobre el estudio de luminiscencia ópticamente estimulada para el ZnO. El presente estudio reporta los resultados preliminares que indican la factibilidad de estudiar más a fondo las propiedades de OSL del ZnO [3].

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

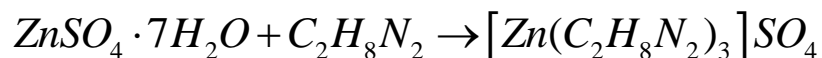
### Materiales

- $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , marca Sigma-Aldrich, pureza 99%.
- Etilendiamina, marca Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99\%$ .
- $Na_2S \cdot 9H_2O$ , marca Sigma-Aldrich, pureza 98%.

### Métodos

#### **Síntesis del complejo de $Zn(en)_3SO_4$**

El complejo se obtuvo adicionando una solución de etilendiamina (en) a una solución de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . La reacción llevada a cabo fue la siguiente:

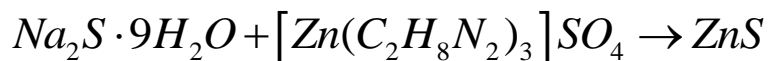


Procedimiento:

3.4508 g de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  disueltos en 40 ml de agua deionizada fueron mezclados con 2.6 ml de etilendiamina disueltos en 40 ml de agua deionizada. Esta mezcla fue agitada por 15 minutos, hasta que la solución se tornó transparente. La solución fue colocada en un baño de agua a 55 °C para evaporar el solvente, hasta obtener un volumen de 10 ml. Una vez que la solución presentó cristales, esta se colocó en un baño de agua con hielo para favorecer la cristalización. Posteriormente, la solución fue filtrada en vacío y los cristales obtenidos fueron lavados con 2 ml de etanol frío y secados en vacío durante 3 h.

#### **Síntesis de ZnS**

La reacción que se llevó a cabo para obtener el polvo de ZnS fue la siguiente:



Procedimiento:

Una solución del complejo de  $Zn(en)_3SO_4$  fue mezclada con una solución de  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , a una temperatura de 20 °C con agitación constante. El pH de la

reacción es auto controlado. La tabla 2 muestra las concentraciones utilizadas de complejo y  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , así como el tiempo de reacción. Después de transcurrido el tiempo de reacción la solución se dejó reposando durante 45 minutos. El sobrenadante se decanto y el precipitado fue filtrado en vacío. El precipitado obtenido se seco en vacío durante 3 h. Se obtuvo una mezcla de polvo color blanco y pequeños cristales de color café. El material obtenido fue homogenizado utilizando un mortero, el cual presentó un color blanco. El arreglo experimental utilizado para la síntesis del ZnS es mostrado en la figura 11.

### **Fabricación de pastillas de ZnS**

0.06 g del polvo de ZnS homogenizado fue colocado en un molde para fabricar pastillas. Se utilizo una prensa hidráulica (figura 12), y dos diferentes condiciones de presión para fabricar las pastillas de ZnS: 0.5 ton durante 3 min y 1 ton durante 5 min.

### **Tratamiento Térmico de las Pastillas Fabricadas**

Las pastillas ZnS fueron colocadas en un crisol de alúmina y se sometieron a un tratamiento térmico de 700, 850 y 950 °C durante 24 h, en atmósfera de aire para favorecer su oxidación a ZnO. El tratamiento térmico fue llevado a cabo en un horno modelo Thermolyne 1300 (figura 13).

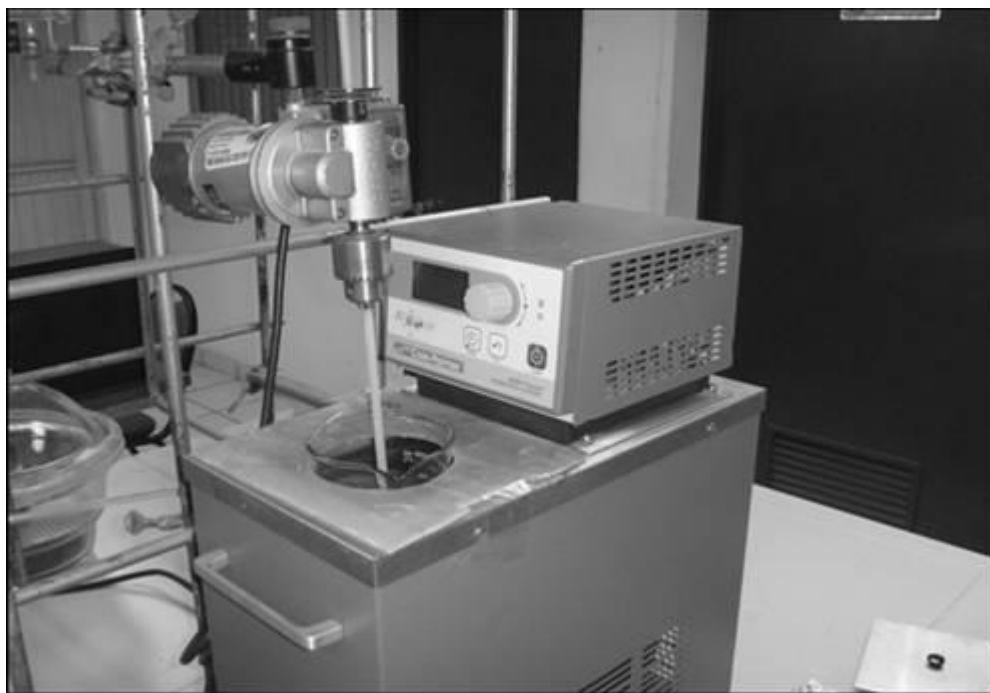
### **Caracterización**

Las técnicas de caracterización empleadas en los materiales obtenidos fueron las siguientes:

**Luminiscencia térmicamente estimulada (TL) y Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).** La figura 14 muestra el equipo utilizado para la caracterización de TL y OSL de los materiales obtenidos. Es un aparato RISØ TL/OSL modelo TL-DA-20 equipado con una fuente de radiación Beta de  $^{90}\text{Sr}$  y con una fuente estimulación óptica de luz azul de 470 nm.

**Tabla 2.** Diferentes condiciones de síntesis para ZnS

	Concentración $\text{Zn(en)}_3\text{SO}_4$ (250 ml)	Concentración $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100 ml)	Tiempo de reacción
Reacción 1	<i>8 mM</i>	<i>0.1 M</i>	<i>3 h</i>
Reacción 2	<i>8 mM</i>	<i>0.04 M</i>	<i>5.5 h</i>



**Figura 12.** Arreglo experimental para la síntesis del ZnS.



**Figura 13.** Prensa hidráulica utilizada para la fabricación de pastillas.



**Figura 14.** Horno utilizado para los tratamientos térmicos.



**Figura 15.** Equipo marca RISØ TL-DA-20 utilizado para la caracterización de TL y OSL.



**Microscopia electrónica de barrido (MEB).** Las imágenes de microscopia y el análisis elemental del material fueron obtenidos usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector para EDS (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy, marca OXFORD).

**Microscopia electrónica de transmisión.** Las imágenes de TEM se obtuvieron con equipo marca JEOL modelo 2010F.

**Difracción de rayos X (DRX).** Los patrones de difracción de rayos X de polvos de los materiales fabricados, fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X de polvo marca Rigaku Geirgerflex, equipado con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

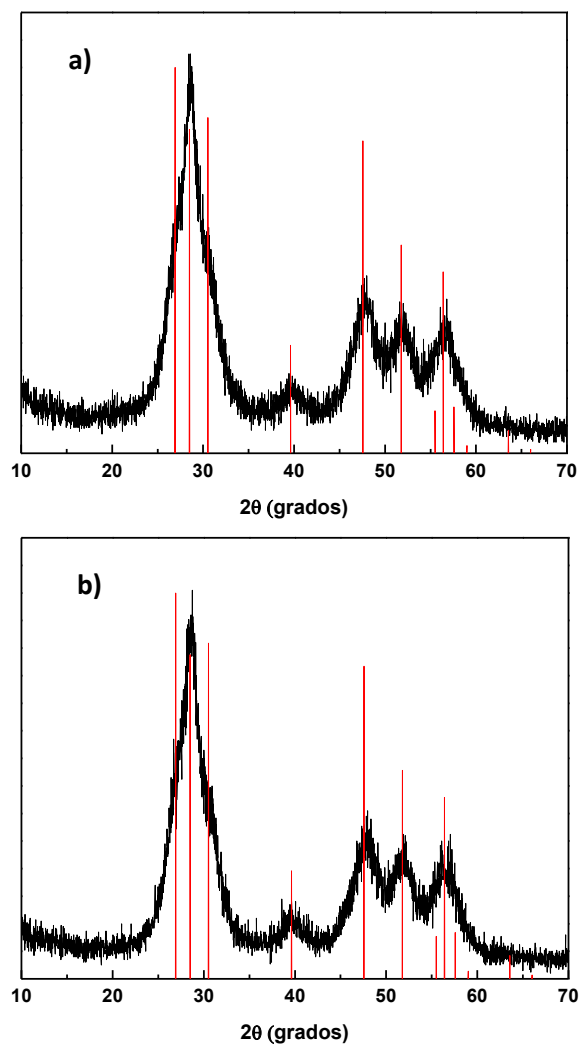
### **Caracterización Estructural del Material Obtenido de las Reacciones 1 y 2**

Cuando se llevó a cabo la reacción 1 descrita en la tabla 2, se obtuvieron pequeños cristales de color café. Al llevar a cabo la reacción 2 descrita en la misma tabla, el material obtenido fue una mezcla de cristales color café con polvo color blanco. El valor del pH de la reacción 1 fue de 12.3, y no varió durante las 3 horas en que se llevó a cabo la reacción. El valor del pH de la reacción 2 al inicio fue de 11.6, transcurridas 3 horas el valor fue de 11.3, y al final de la reacción su valor fue de 11.

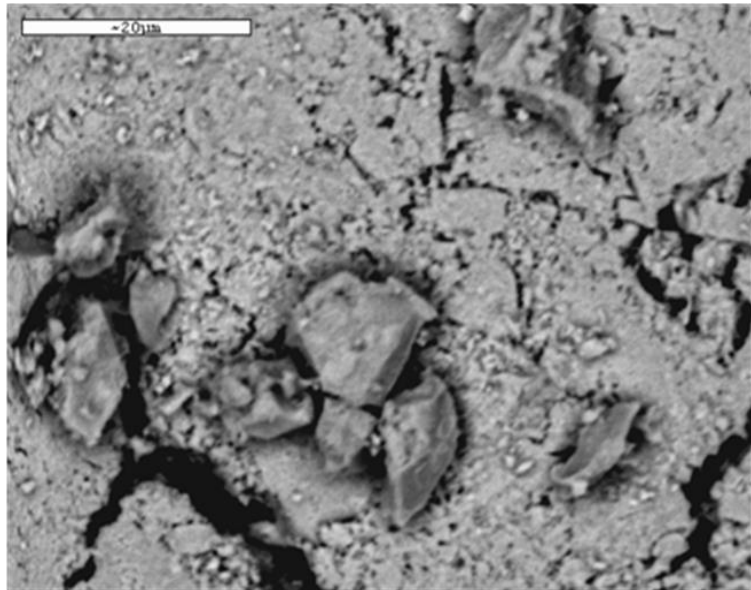
Las pastillas elaboradas a partir de los polvos obtenidos de las reacciones 1 y 2, aplicando 0.5 ton de presión durante 3 minutos, resultaron ser muy frágiles y poco prácticas para su manipulación. Las pastillas fabricadas con el polvo sintetizado a partir de la reacción 2, aplicando 1 ton de presión durante 5 minutos, presentaron mejores propiedades mecánicas después del tratamiento térmico, por lo cual fueron las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos posteriores. No fue posible obtener pastillas con buenas propiedades mecánicas con el polvo sintetizado a partir de la reacción 1. Estas pastillas resultaron ser quebradizas y difíciles de manipular, aún después de haber sido tratadas térmicamente, por lo que este trabajo se enfocó a las muestras obtenidas a partir de la reacción 2, y no se llevó a cabo un estudio completo de las pastillas obtenidas a partir de la reacción 1.

En la figura 16 se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos del material obtenido a partir de la reacción 1 y de la reacción 2, así como el patrón de difracción de ZnS en fase wurtzita (ICDD 036-1450). Se puede observar que los picos de difracción del material obtenido a partir de ambas reacciones son anchos, y coinciden con los de ZnS. Los resultados indican que a partir de ambas reacciones se obtuvo ZnS en la fase wurtzita, con bajo grado de cristalinidad.

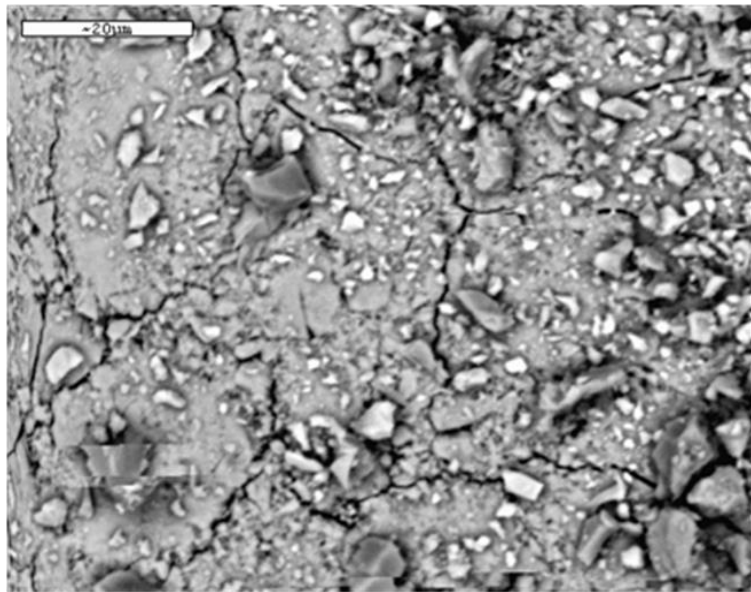
La figura 17 muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido de dos pastillas de ZnS, una obtenida a partir de la reacción 1 (17 a) y la otra de la reacción 2 (17 b). Puede observarse que en ambas reacciones se obtuvieron partículas



**Figura 16.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de ZnS obtenido, a) de la reacción 1 y b) de la reacción 2. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnS en fase wurtzita, (ICDD 036-1450).



a)



b)

**Figura 17.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas de a) ZnS obtenido de la reacción 1; b) ZnS obtenido de la reacción 2.

cristalinas de tamaño muy variado; sin embargo, el polvo obtenido de la reacción 2 presenta mayor homogeneidad y un menor tamaño de partícula.

En la imagen correspondiente a la muestra obtenida a partir de la reacción 1 se observa que las partículas de mayor tamaño son de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , en tanto que para la reacción 2 el mayor tamaño de partícula es de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . También puede observarse una gran cantidad de partículas con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ .

En la figura 18 se presenta la imagen de microscopia electrónica de transmisión del polvo de ZnS obtenido de la reacción 2. Puede apreciarse con mayor detalle que el ZnS está constituido de cúmulos de partículas con tamaño de aproximadamente 50 nm o menores.

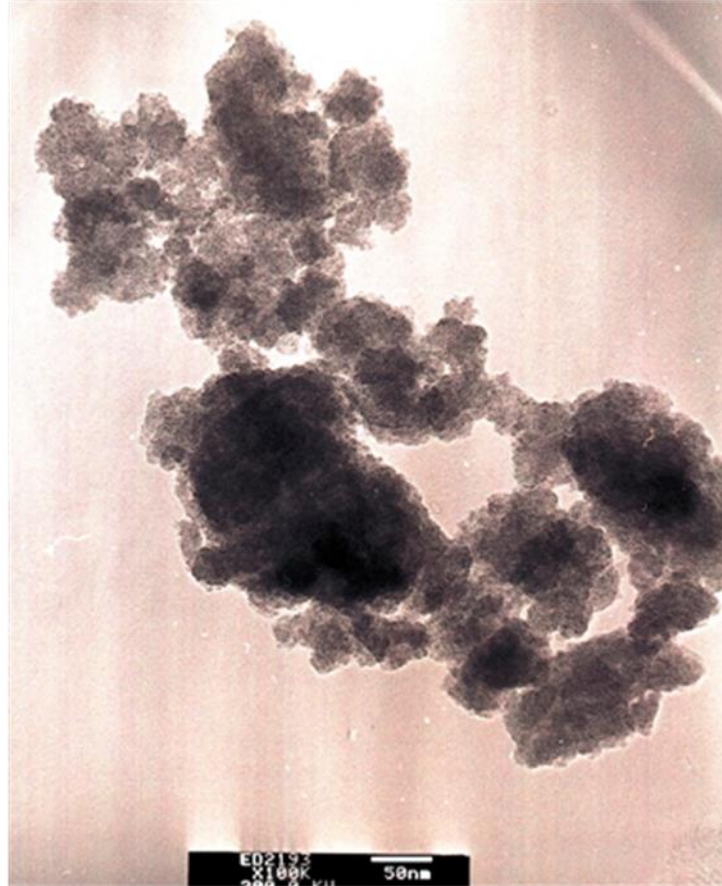
### **Caracterización Estructural de las Muestras Tratadas Térmicamente**

Este trabajo se enfocó a caracterizar el polvo de ZnS obtenido a partir de la reacción 2, ya que el polvo de ZnS obtenido a partir de la reacción 1 presentó pobres propiedades mecánicas, y, adicionalmente, sus propiedades termoluminiscentes de una pastilla tratada térmicamente a 700 °C no fueron buenas.

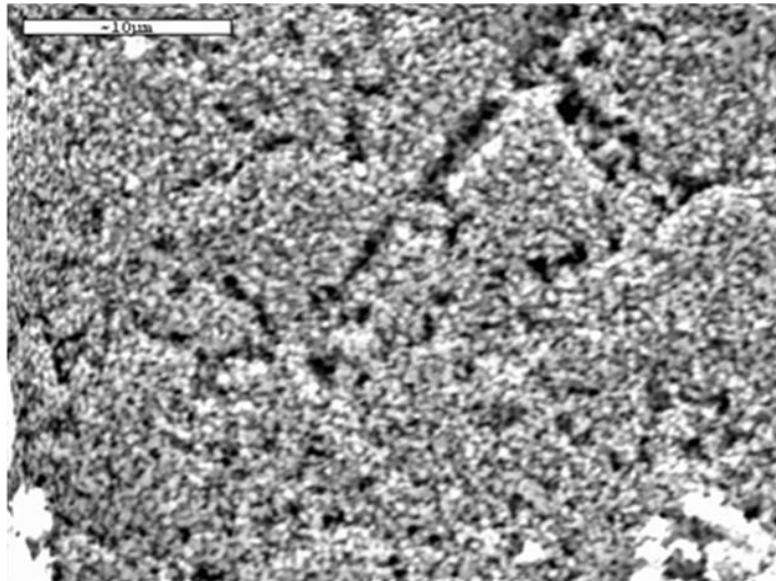
Las pastillas obtenidas del polvo de ZnS sintetizado a partir de la reacción 2, las cuales fueron tratadas térmicamente a 700 y 850 °C, presentaron un color beige. Las pastillas tratadas a 950 °C tomaron un color amarillo claro después del tratamiento térmico.

La figura 19 exhibe las imágenes de microscopia electrónica de barrido de las muestras de ZnS tratadas térmicamente. La muestra tratada térmicamente a 850 °C (figura 19 (a)) presenta una morfología poco homogénea con partículas con tamaños de alrededor de media micra. En la muestra tratada térmicamente a 950 °C (figura 19 (b)) el tamaño de partícula fue de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

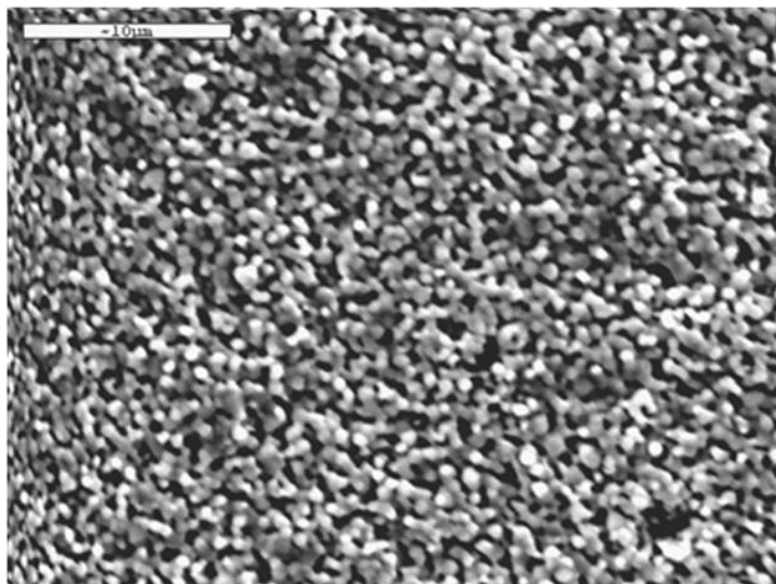
Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de la figura 20 muestran con mayor detalle la forma y tamaño de las partículas del ZnS tratado



**Figura 18.** Imagen de microscopia electrónica de transmisión de una muestra de ZnS obtenido a partir de la reacción 2.

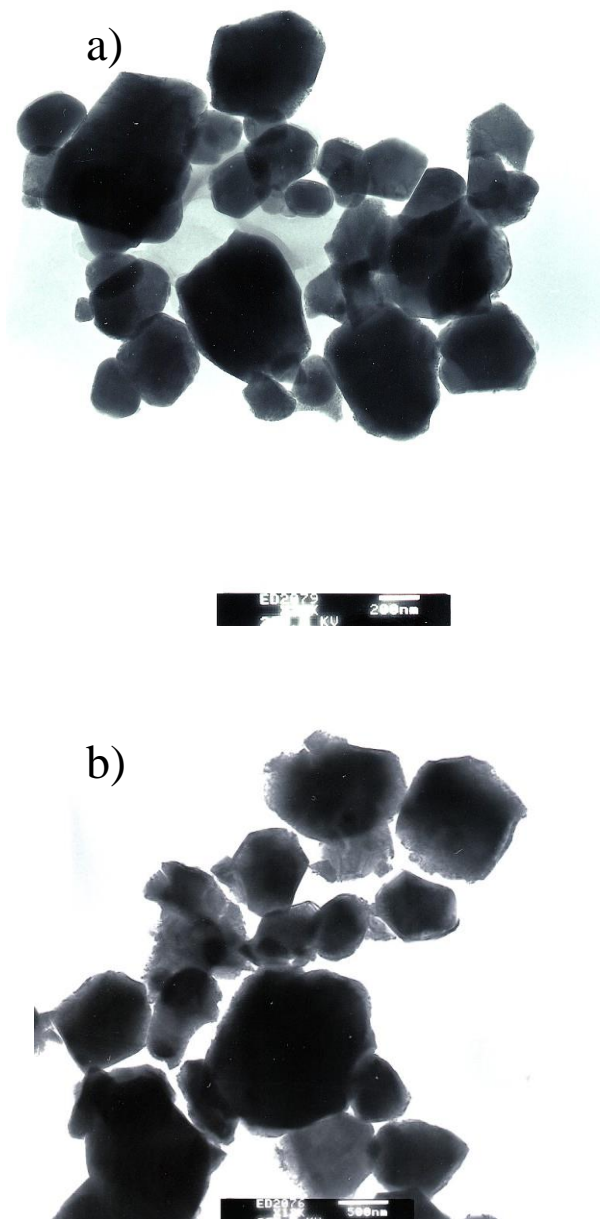


a)



b)

**Figura 19.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas de ZnS obtenido de la reacción 2, y tratadas térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C.



**Figura 20.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de ZnS obtenido de la reacción 2 y tratado térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C.



térmicamente. La muestra tratada térmicamente a 850 °C (figura (20 a)) presenta partículas con tamaño entre 200-800 nm y puede observarse la forma hexagonal en algunas partículas. La muestra tratada térmicamente a 950 °C (figura (20 b)) presenta partículas de un tamaño entre 0.5-2  $\mu\text{m}$ , observándose también algunas partículas de forma hexagonal.

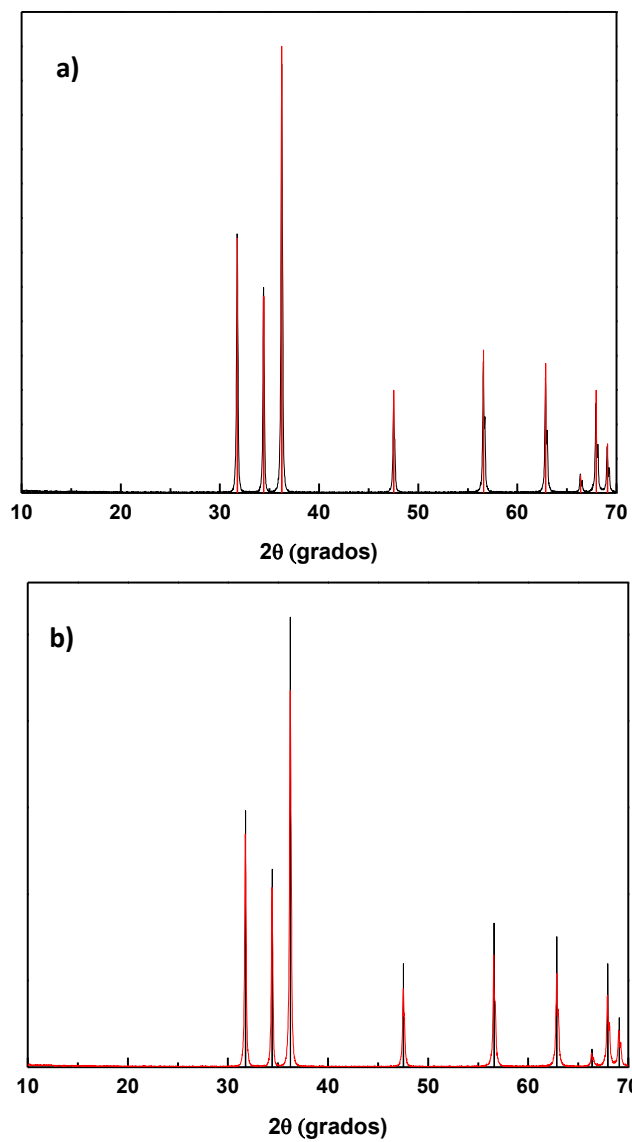
El análisis elemental llevado a cabo por medio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para las muestras tratadas térmicamente a 850 y 950 °C, reveló la ausencia total de azufre, lo cual es indicio de que el material sufrió una oxidación completa, transformándose el ZnS en ZnO.

En la figura 21 se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos para las muestras de ZnS tratadas térmicamente a 850 °C y a 950 °C. El patrón de difracción de ambas muestras coincide con el patrón de difracción del ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451), y los picos agudos del difractograma indican que el ZnO obtenido tiene un alto grado de cristalinidad. Estos resultados concuerdan aquellos de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), que indicaron una ausencia total de azufre en las muestras y demuestran que las pastillas de ZnS se oxidaron transformándose en ZnO al ser sometidas al tratamiento térmico de 850 y 950 °C.

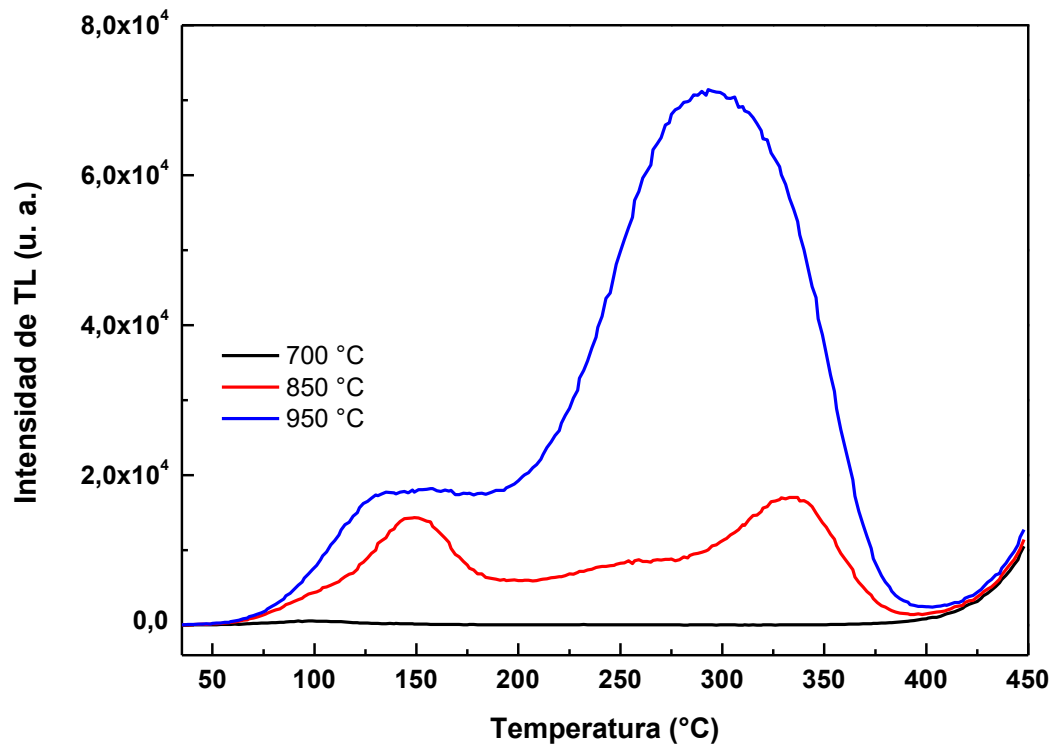
### **Caracterización Termoluminiscente**

La figura 22 muestra la respuesta termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 700, 850 y 950 °C. Esta medición se llevó a cabo sometiendo las muestras a una dosis de 50 Gy y usando una razón de calentamiento de 5 °C/s. A partir de los resultados obtenidos, la muestra tratada térmicamente a 700 °C fue descartada debido a la baja eficiencia de su respuesta termoluminiscente.

El ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C presenta tres máximos, localizados a 150, 270 y 335 °C. El ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C presenta dos máximos, uno a 120 °C y otro a 293 °C. La respuesta termoluminiscente



**Figura 21.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de ZnS obtenido de la reacción 2, tratado térmicamente. a) 850 °C; b) 950 °C. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451).



**Figura 22.** Comparación de la respuesta termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 700, 850 y 950 °C, usando una dosis de irradiación de 50 Gy.

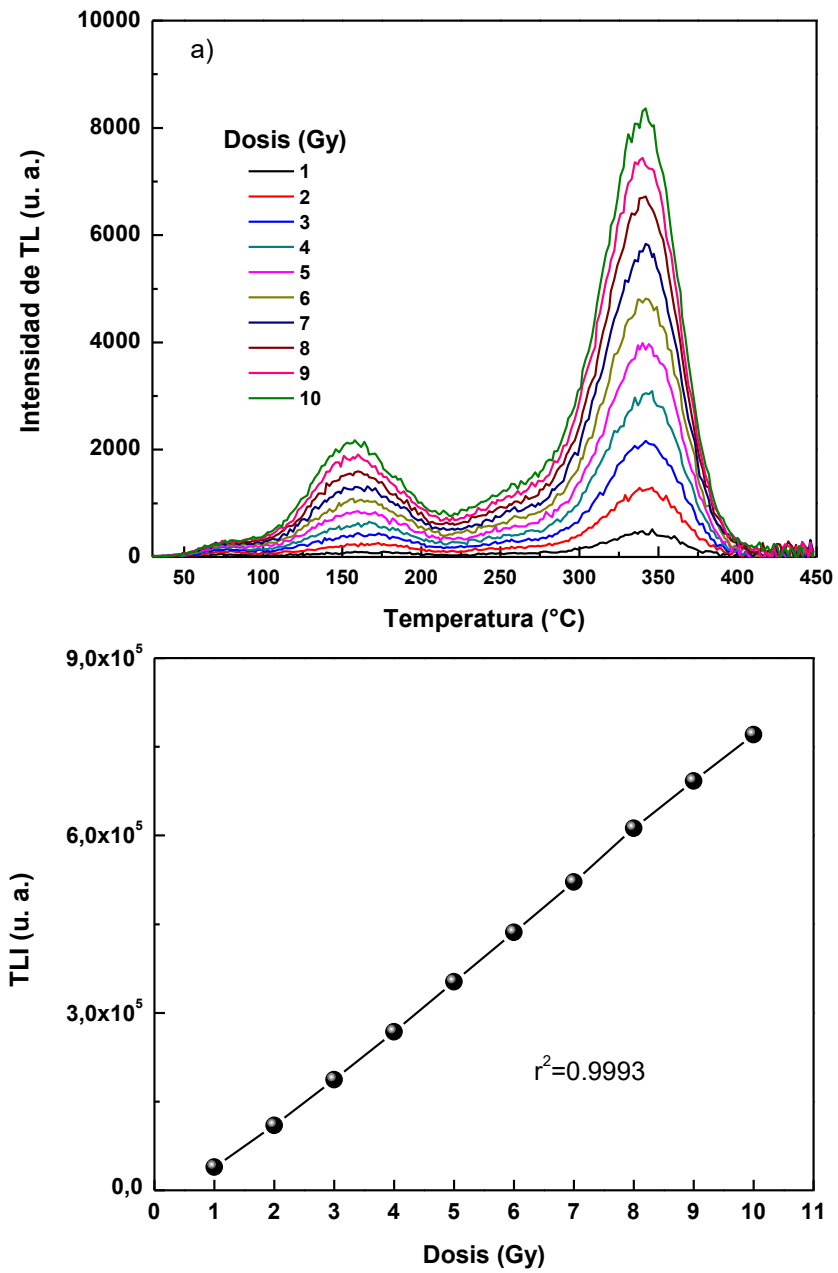
del ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 y 950 °C es de interés en el área de dosimetría de radiaciones, en particular la emisión termoluminiscente a temperaturas mayores a 200 °C [24].

La figura 23 presenta la emisión termoluminiscente y la TL integrada en función de la dosis de irradiación de una pastilla de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C la cual fue irradiada con partículas beta en un rango de dosis de 1 a 10 Gy y con una razón de calentamiento de 5 °C/s. Se observan dos máximos de emisión ubicados a 158 y 342 °C. Estos máximos no cambiarán su posición con el aumento de la dosis de irradiación, por lo cual se relacionan con procesos termoluminiscentes que siguen una cinética de primer orden. En la TL integrada no se observan indicios de saturación y la respuesta de la TLI en función de la dosis de irradiación es lineal (figura 23 (b)). La sensibilidad termoluminiscente de estas muestras fue muy baja en comparación aquellas tratadas térmicamente a 950 °C.

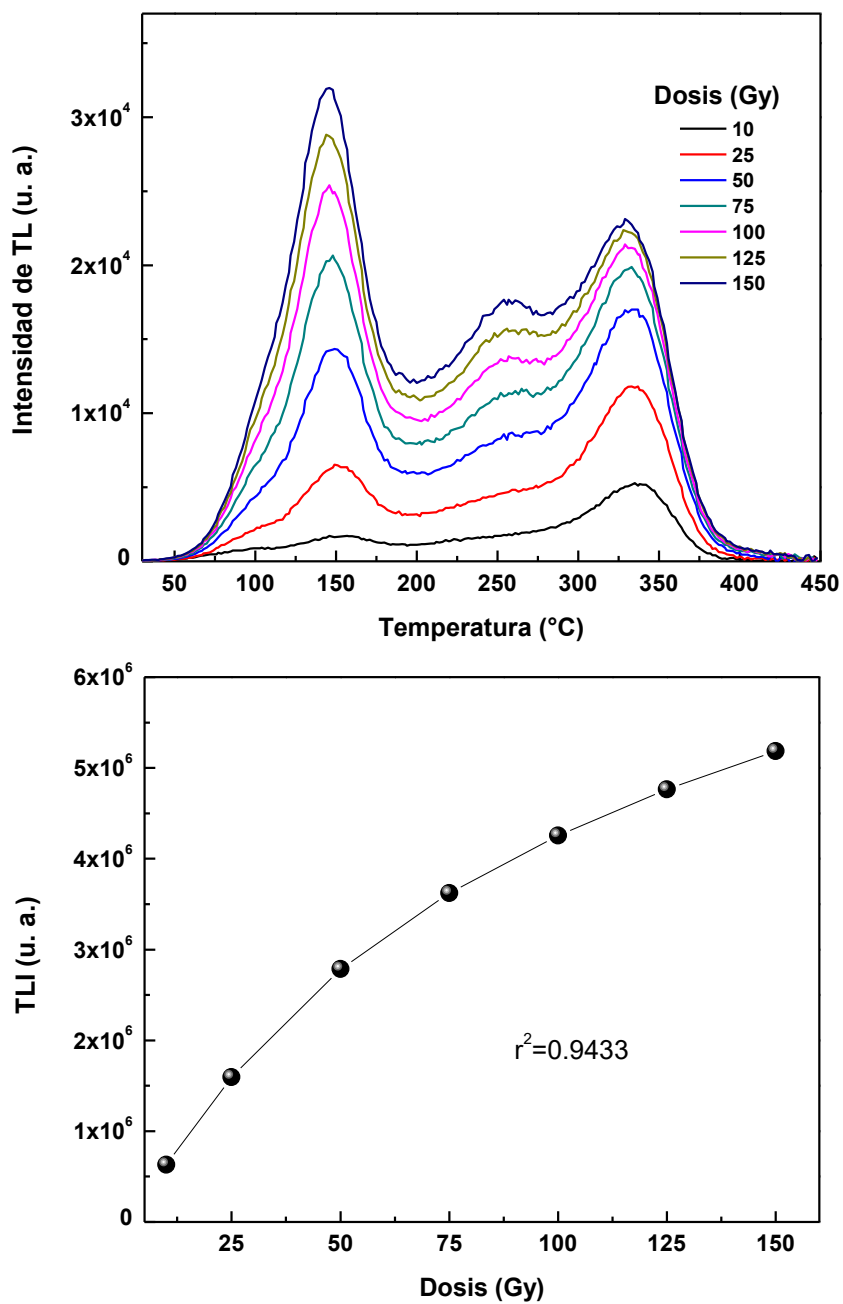
En la figura 24 se muestra la emisión termoluminiscente y la TL integrada en función de la dosis de irradiación de una pastilla de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C irradiada con partículas beta en un rango de dosis de 10 a 150 Gy, utilizando una razón de calentamiento de 5 °C/s. Se observan por lo menos tres máximos de emisión ubicados a 146, 257 y 329 °C. En este intervalo de dosis, el máximo a 146 °C no modifica su posición al variar la dosis de irradiación, lo que caracteriza a procesos con cinética de primer orden. El máximo ubicado alrededor de 257 °C, se define mejor a dosis de irradiación mayores.

El máximo a 329 °C sufre un desplazamiento a temperaturas menores a medida que aumenta la dosis de irradiación. Esto sugiere un comportamiento característico de procesos con cinética de segundo orden. La TL integrada en función de la dosis (figura 24 (b)) presenta una respuesta sublineal, lo cual puede indicar posiblemente una saturación a dosis alrededor de 200 Gy.

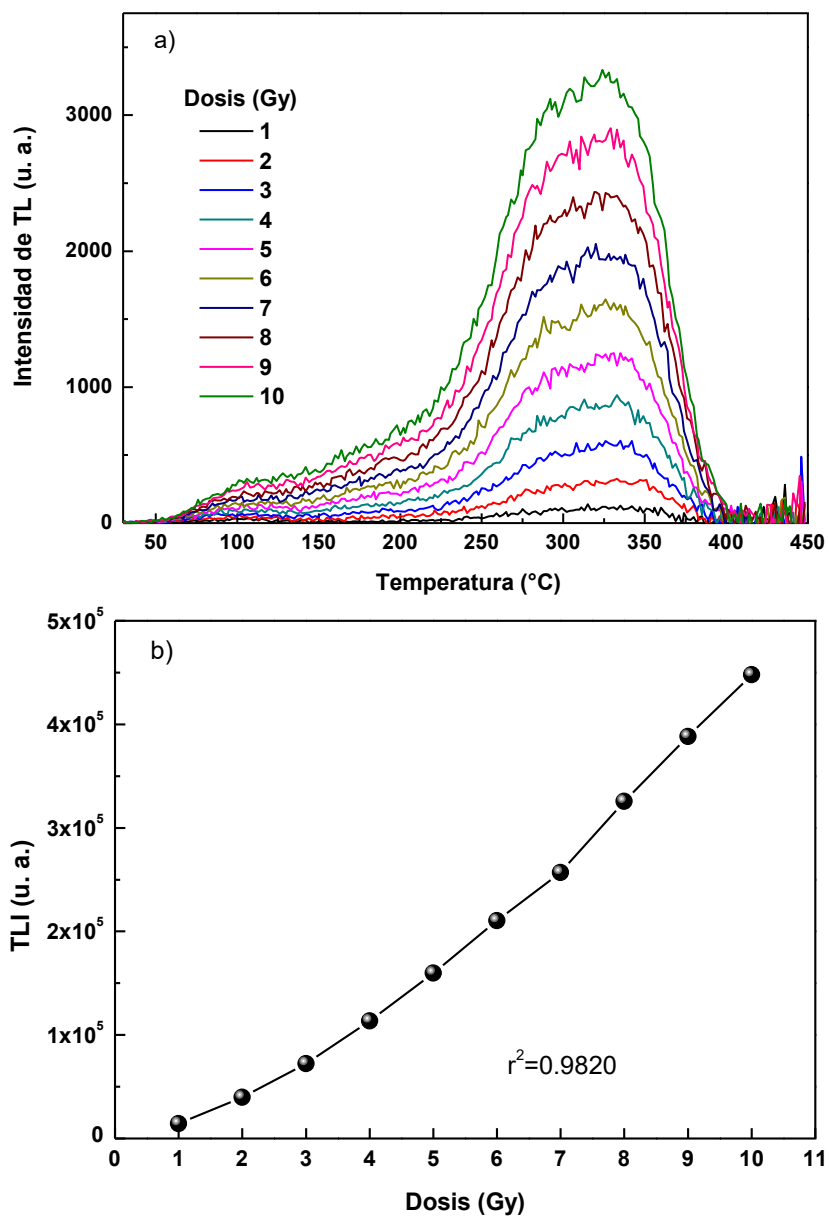
La figura 25 exhibe las curvas de brillo y la TL integrada de una pastilla de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C, la cual fue estudiada dentro del rango de irradiación de 1-10 Gy. Se puede observar una banda ancha de emisión



**Figura 23.** (a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 850 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 1 a 10 Gy, y (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.



**Figura 24.** (a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 850 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 10 a 150 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.



**Figura 25.** (a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 1 a 10 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.

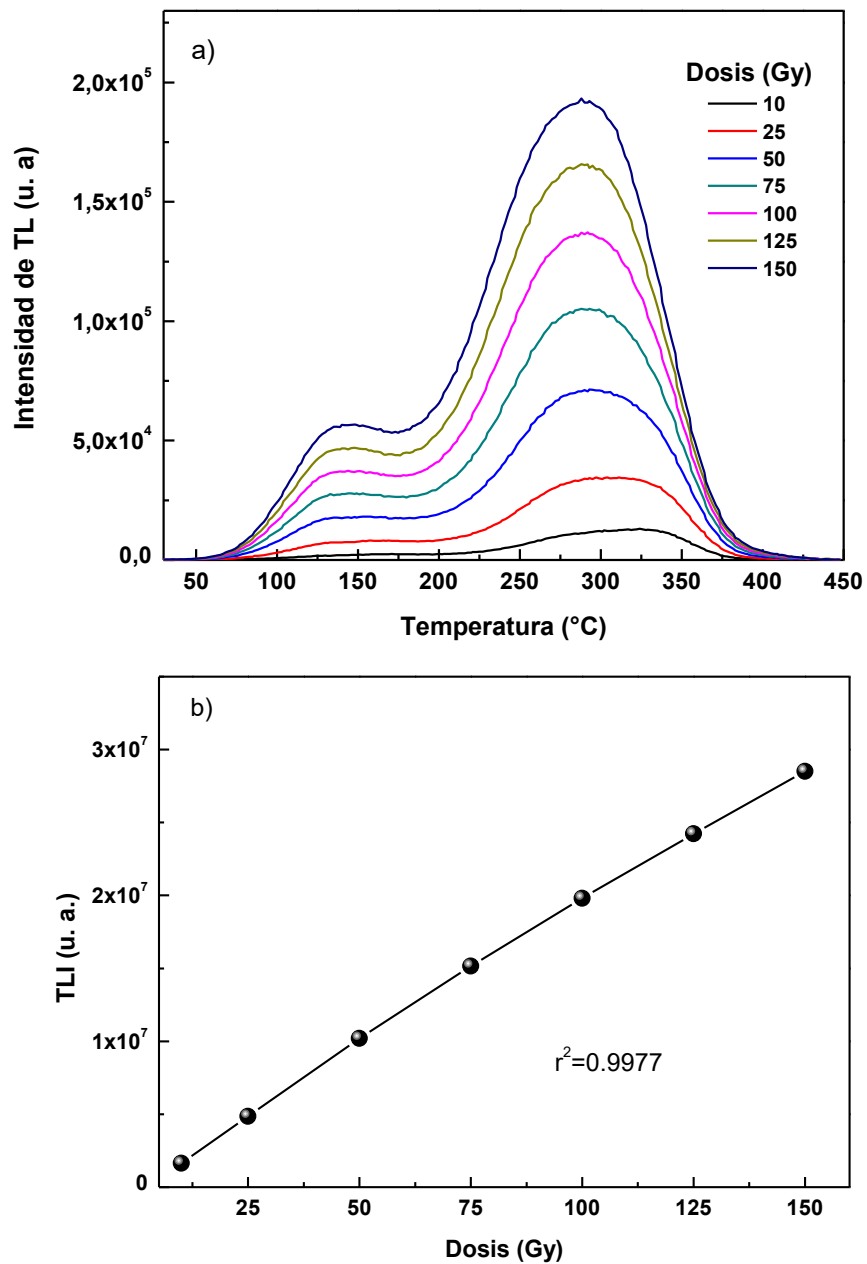
desde 200 hasta 400 °C con un máximo alrededor de 324 °C, igual que la presentada en la pastilla sometida a 850 °C, es de muy baja intensidad. La TL integrada presenta una respuesta superlineal para dosis menores a 5 Gy, seguido de un comportamiento lineal a dosis mayores.

En la figura 26 se muestra la evolución de las curvas de brillo y la TL integrada de una pastilla de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C después de exponerse a irradiación con partículas beta en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Puede observarse una banda ancha con un máximo alrededor de 288 °C, con un desplazamiento hacia temperaturas menores a medida que aumenta la dosis de irradiación a la que es sometida. Lo anterior sugiere que este máximo sigue una cinética de segundo orden. También se observa un máximo alrededor de 140 °C el cual se define mejor a dosis de irradiación mayores. Los valores de la TL integrada en función de la dosis de irradiación (figura 26 (b)), indican que el material no muestra tendencia a la saturación en el intervalo de dosis estudiado (10-150 Gy), así como una linealidad al menos hasta 100 Gy. Esto es de gran importancia ya que sugiere que el material es prometedor para ser utilizado en el área de dosimetría termoluminiscente.

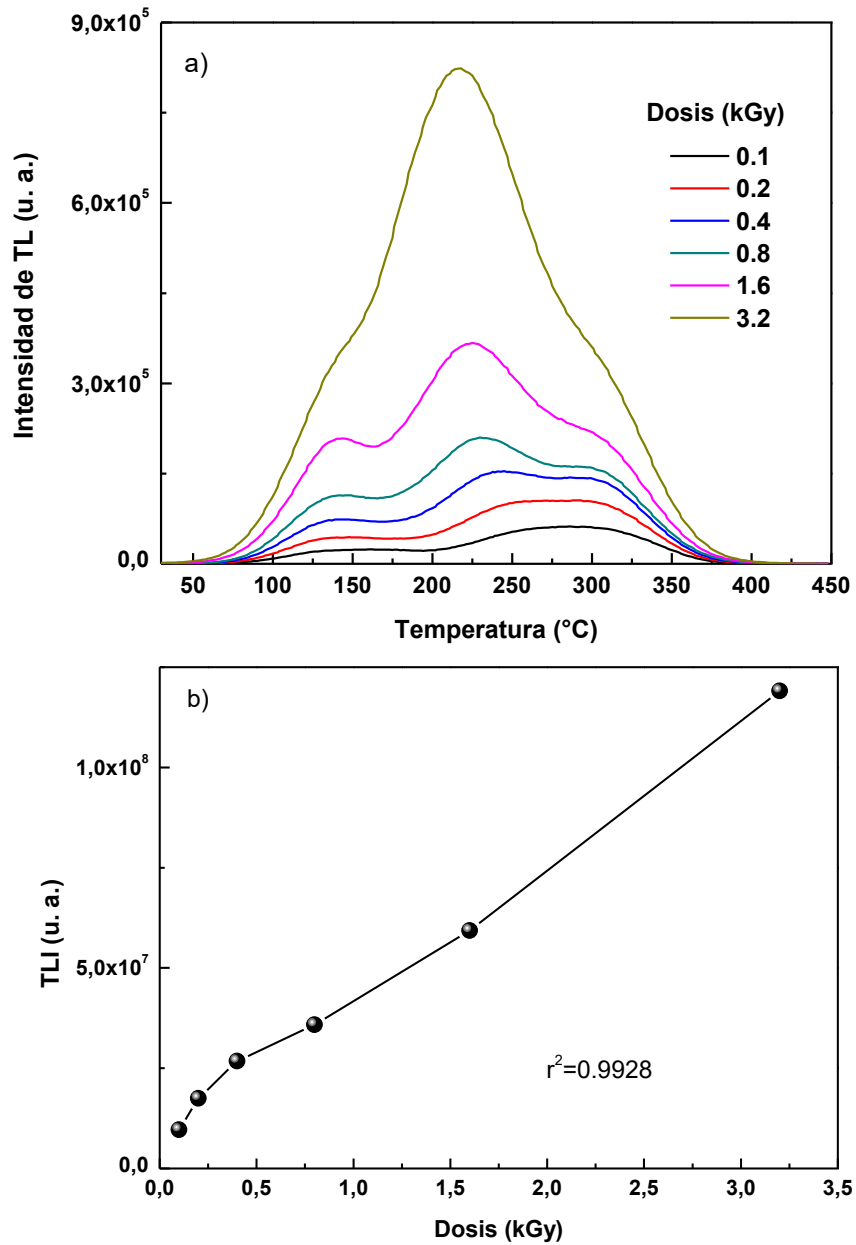
Comparando la respuesta termoluminiscente de las muestras tratadas térmicamente a 850 y 950 °C irradiadas con dosis en el rango de 10-150 Gy; el material tratado a más alta temperatura resultó ser más sensible y con una linealidad mayor.

La figura 27 (a) muestra las curvas de brillo de muestras irradiadas en el intervalo de dosis de 100 a 3200 Gy. Puede observarse que se define un nuevo máximo a una temperatura de 220 °C a medida que aumenta la dosis de irradiación; este máximo sigue una cinética de segundo orden de acuerdo al desplazamiento que presenta hacia temperaturas menores a medida que aumenta la dosis de irradiación. La TL integrada en función de la dosis (figura 27 (b)) no muestra un tipo de comportamiento definido en todo el intervalo, lo que podría deberse a que a diferentes intervalos de dosis los picos individuales cuya superposición constituye la curva de brillo completa, tienen sensibilidades diferentes. Incluso, pudiera estar





**Figura 26.** (a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950  $^{\circ}\text{C}$ , al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 10 a 150 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.



**Figura 27.** (a) Curvas de emisión termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 950 °C, al ser irradiado con partículas beta en un rango de dosis de 100 a 3200 Gy; (b) la TL integrada en función de la dosis de irradiación.

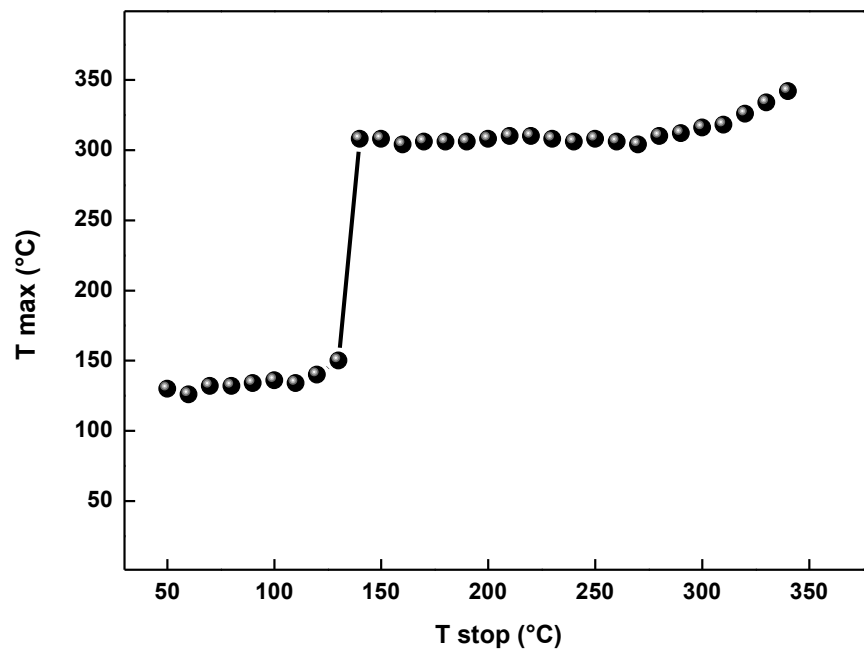
ocurriendo el efecto de saturación de algunos picos al aumentar la dosis, mientras otros siguen incrementándose, o aparecer nuevos picos a partir de ciertas dosis. Particularmente, en el intervalo de 0.5 a 1 kGy podrían aparecer nuevos picos generados por la dosis, dando lugar al nuevo máximo, que podría posteriormente estar siendo sensibilizado, lo cual explicaría la tendencia superlineal a mayores dosis.

Se llevaron a cabo borrados térmicos parciales para obtener mayor información de la distribución de trampas que dan lugar a la TL del material estudiado. Inicialmente las muestras fueron irradiadas a 25 Gy para medir la TL desde la temperatura ambiente hasta una temperatura  $T_{\text{stop}}$ . Se midió nuevamente la TL desde la temperatura ambiente hasta  $T_f = 450$  °C. Este proceso fue repetido aumentando en cada ciclo el valor de  $T_{\text{stop}}$ , hasta que  $T_{\text{stop}} = 450$  °C. Para estos experimentos se usó una razón de calentamiento de 2 °C/s, y  $\Delta T_{\text{stop}} = 10$  °C.

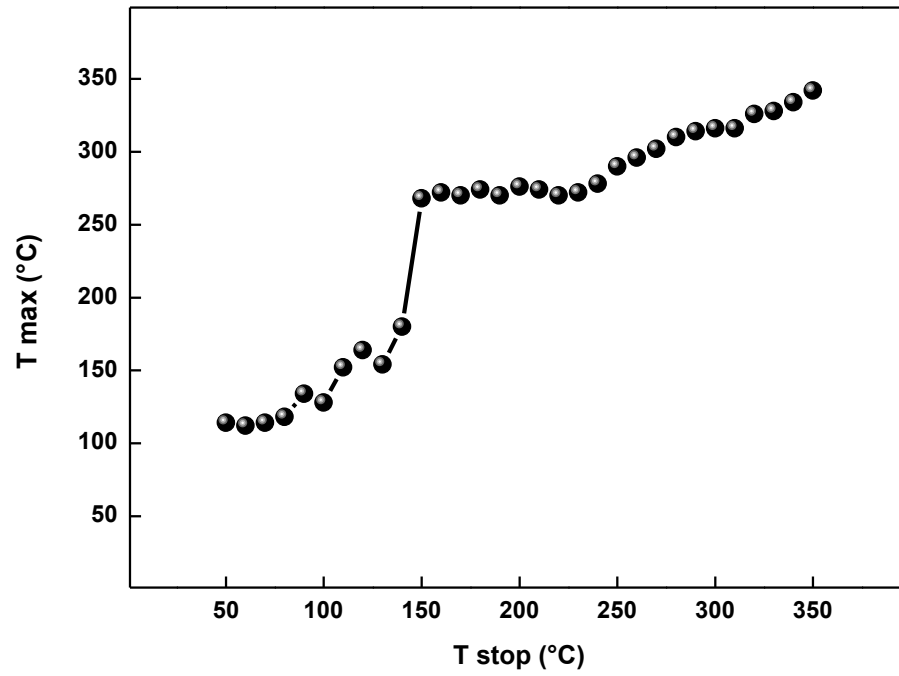
La gráfica de los valores  $T_m$  del primer máximo de la segunda curva de TL en cada ciclo como función de  $T_{\text{stop}}$  es mostrada en la figura 28, que corresponde al ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C.

Podemos observar que la temperatura del primer máximo permanece constante lo que concuerda con la información obtenida de las curvas de brillo del estudio de TL. La temperatura del máximo a 329 °C permanece constante, sugiriendo una cinética de primer orden para este máximo, lo cual contrasta con el resultado obtenido del análisis del estudio de las curvas de brillo.

En la figura 29 se presenta la gráfica  $T_{\text{stop}}-T_m$  del ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C. Puede observarse el comportamiento curvado ascendente del primer máximo de emisión, que es un comportamiento característico de cinética de segundo orden. El comportamiento de la curva  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  para valores de  $T_{\text{max}} > 250$  °C revela una estructura compleja de la curva de brillo. Inicialmente existe una zona plana que revelaría picos de primer orden, seguido de lo que podría representar la existencia de varios picos significativamente traslapados o quizás una distribución continua de trampas ya que la gráfica muestra un crecimiento en línea recta, seguido por una curvatura que sugiere pico de segundo orden. Aunque serían



**Figura 28.** Experimentos de McKeever para ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850 °C.

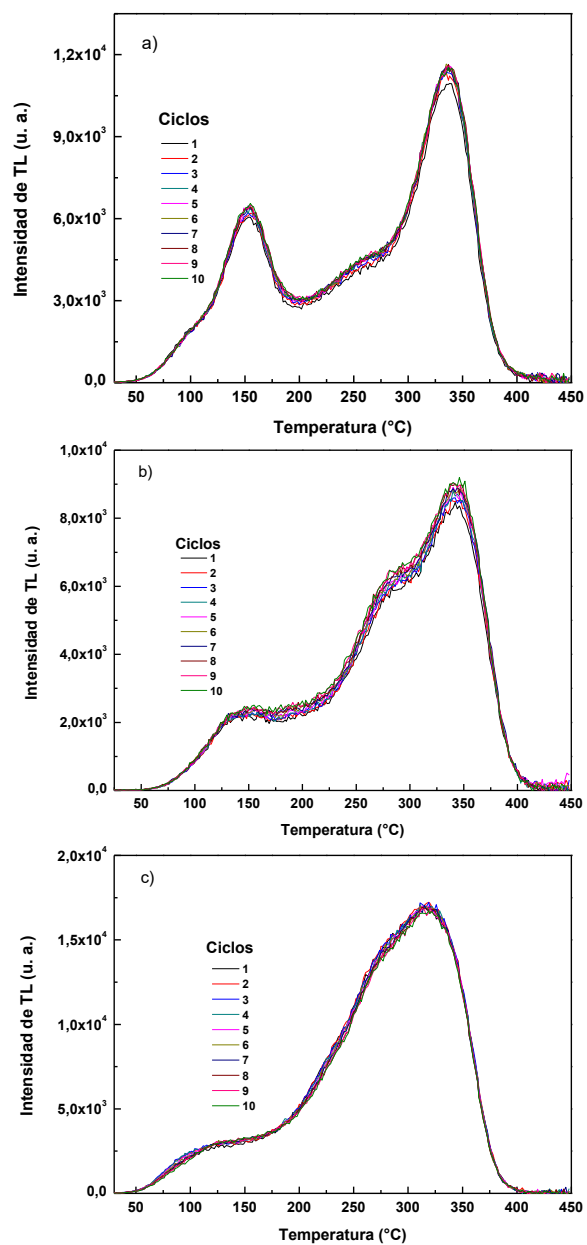


**Figura 29.** Experimentos de McKeever para ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.

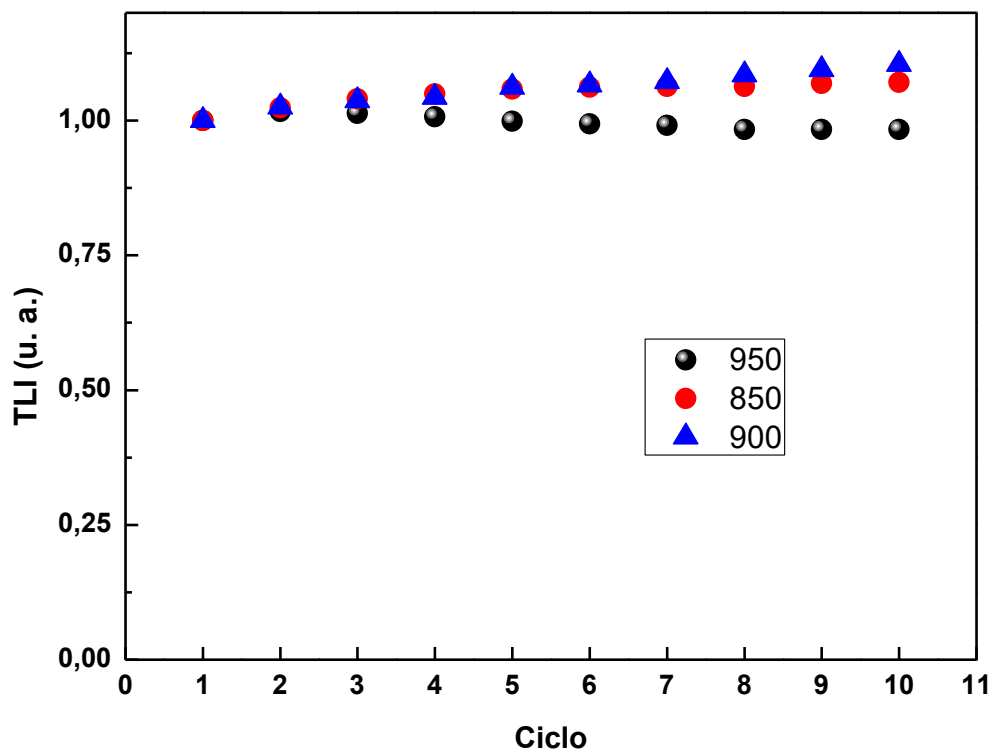
necesarios más estudios para asegurar lo anterior, si queda evidente un importante traslape de picos a  $T > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se llevó a cabo el estudio de reusabilidad para las muestras de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 850, 900 y 950 °C. Para ello, fueron realizados 10 ciclos de irradiación- lectura de TL, utilizando una dosis de irradiación constante de 25 Gy y una razón de calentamiento de 5 °C/s. En la figura 30 se muestran las curvas de brillo de pastillas tratadas térmicamente a 850, 900 y 950 °C obtenidas en estas mediciones y la figura 31 presenta la comparación del estudio de reusabilidad de las muestras. La muestra tratada térmicamente a 850 °C experimenta una sensibilización al aumentar su respuesta termoluminiscente entre el primer y último ciclo de irradiación-lectura de TL en un 7 %. El mayor porcentaje de la sensibilización (6 %) ocurre entre el primer y sexto ciclo. Posteriormente, la muestra se sensibiliza aunque en una menor proporción. La muestra tratada a 900 °C, al igual que la de 850 °C, también exhibe una sensibilización del 10 % entre el primer y el último ciclo de irradiación-lectura de TL con una tendencia a seguir aumentando. En la misma figura se observa que la muestra tratada a 950 °C sufre una pérdida de sensibilidad de solo el 2 % y se estabiliza al final de diez ciclos de irradiación-lectura de TL.

Una de las características de un material dosimétrico es mantener la información de la dosis a la que ha sido expuesto; es decir, que la TL generada no se desvanezca completamente en el tiempo que transcurre entre irradiación y la medición de TL correspondiente. Para evaluar esta propiedad, se llevó a cabo un estudio de la pérdida de la señal de TL en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL (Fading), utilizando una dosis de irradiación de 75 Gy. El estudio fue realizado para el ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C. La figura 32 muestra la respuesta termoluminiscente a distintos tiempos entre irradiación y lectura de la muestra y la TLI en función de tiempo transcurrido. Se observa una disminución en ambos máximos a medida que aumenta el tiempo entre irradiación y lectura. El desvanecimiento de la señal después de 96 h es del 38 %, el cual ocurre mayormente en las primeras 24 h (32 %). Transcurridas 96 horas, el material continua

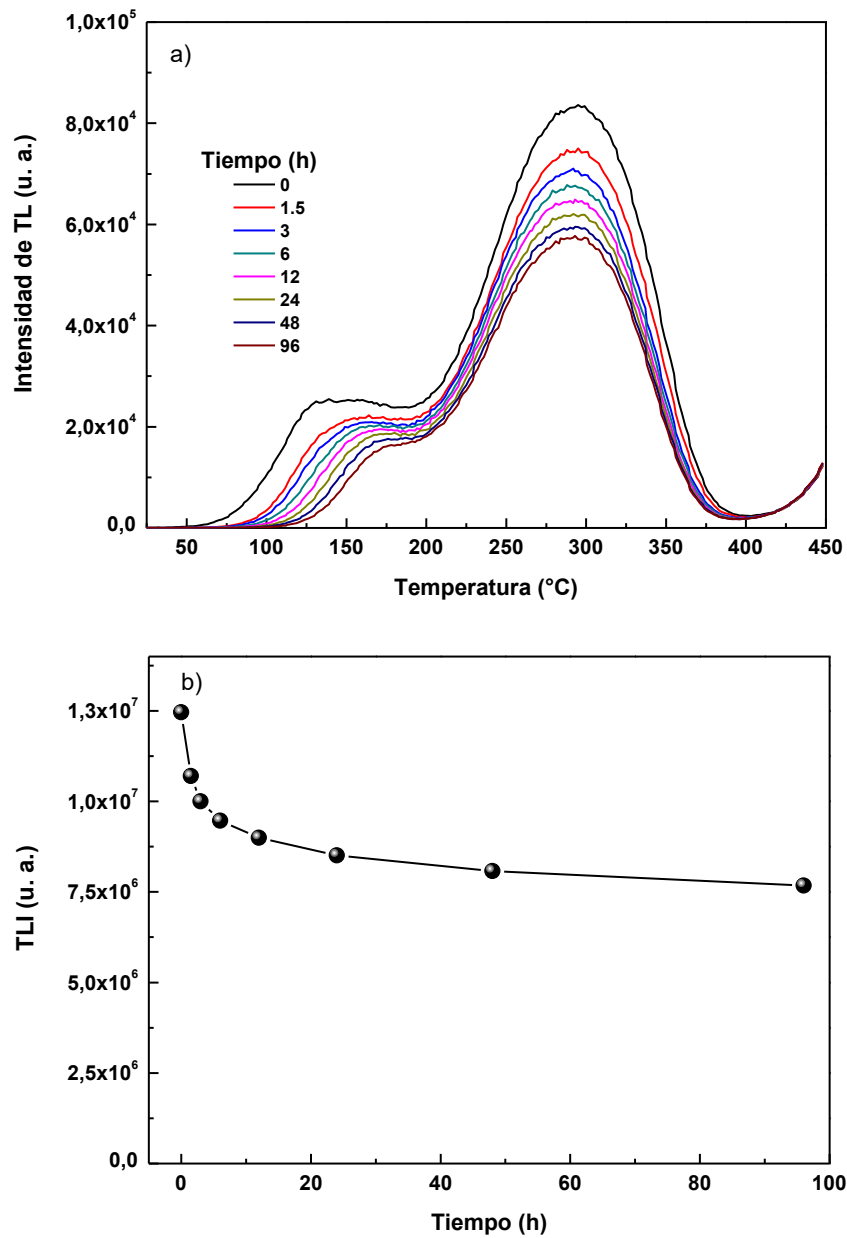


**Figura 30.** Curvas de emisión termoluminiscente obtenidas en ciclos repetidos de irradiación-lectura de TL para muestras tratadas a, a) 850 °C, b) 900 °C y c) 950 °C.



**Figura 31.** Comparación de la TLI en función del número de ciclos de irradiación y lectura de TL del ZnO obtenido de la reacción 2 por tratamiento térmico a 850, 900 y 950 °C.





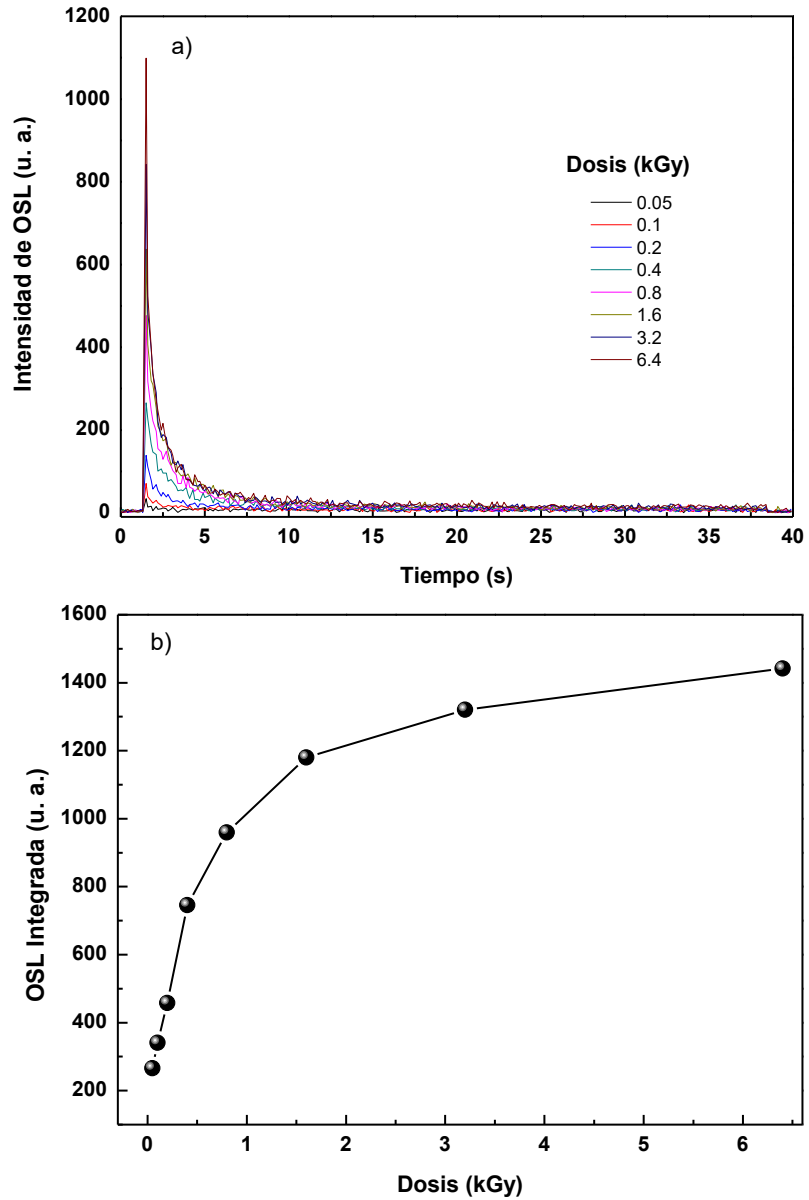
**Figura 32.** a) Respuesta termoluminiscente y b) TL integrada a distintos tiempos entre irradiación y lectura de TL de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.

perdiendo la intensidad de la señal aunque en menor proporción en relación a las primeras 24 horas.

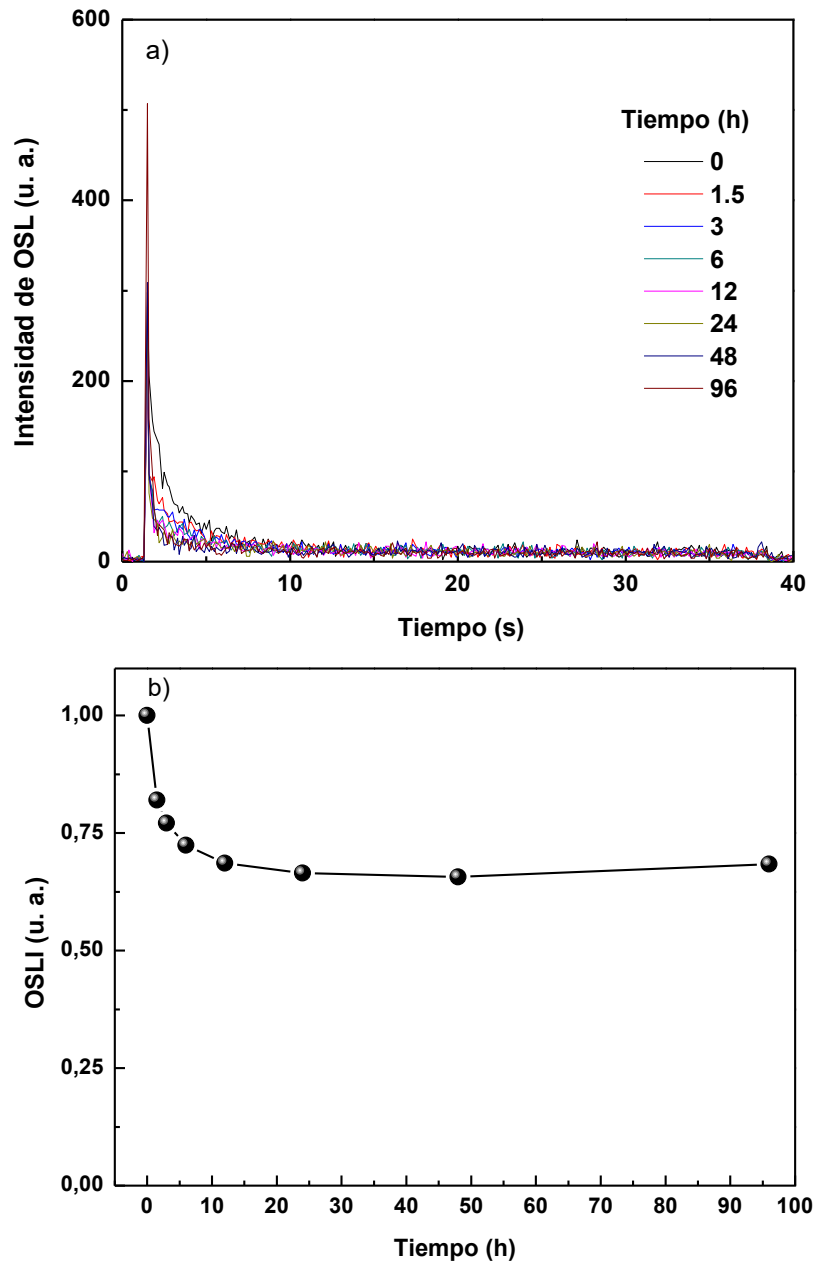
### **Caracterización de Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)**

La figura 33 muestra las curvas de decaimiento de OSL y la OSL integrada en función de la dosis de una pastilla de ZnO tratada térmicamente a 950 °C. La estimulación del material después de haber sido irradiado con partículas beta fue con luz de 480 nm de longitud de onda a una potencia de 30 mW/cm<sup>2</sup>. Las curvas de decaimiento tienen un comportamiento típico de la OSL y la OSL integrada indica que la respuesta de OSL se satura a dosis mayores a 1.6 kGy, mostrando un comportamiento lineal a dosis menores a 400 Gy.

Asimismo, se llevó a cabo el estudio del desvanecimiento de la señal de OSL en función del tiempo transcurrido entre la irradiación de la muestra y el registro de la señal de OSL. Para esto, se utilizó una dosis de irradiación de 400 Gy y las mismas condiciones de estimulación. La figura 34 muestra el desvanecimiento de la OSL a diferentes tiempos transcurridos después de la irradiación. Se observan las curvas de decaimiento típicas características de la OSL. La OSL integrada muestra que el material tuvo una pérdida de señal del 34 % después de transcurridas 96 h entre la irradiación y la lectura de OSL. Es interesante la estabilidad que el material muestra después de las primeras 24 h, lo cual es de importancia para seguir estudiando este fósforo. Los resultados mostrados en la figura 34 representan la primera evidencia experimental de un fósforo con un fading de OSL adecuado para ser usado en dosimetría de altas dosis. Estas características de OSL son de gran relevancia, ya que sugieren que el ZnO puede ser utilizado como dosímetro de OSL para altas dosis.



**Figura 33.** a) Curvas de decaimiento de OSL y b) OSL integrada en función de la dosis de irradiación, de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.



**Figura 34.** a) Curvas de decaimiento de OSL y b) OSL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de OSL, de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó ZnO a partir del tratamiento térmico de ZnS obtenido por un método de precipitación química controlada, cuyas propiedades termoluminiscentes dependen del método de síntesis y de los tratamientos térmicos aplicados.

El ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C presenta una intensidad de TL y una linealidad de la señal mayor que la del ZnO obtenido a 850 °C, así como una mejor respuesta a la dosis, la cual es lineal en todo el rango estudiado, entre 10 y 150 Gy.

Los experimentos de McKeever revelan que las complejas curvas de brillo del ZnO resultan de la superposición de varios picos individuales, y posiblemente una distribución continua de trampas para las muestras obtenidas a partir de ambos tratamientos térmicos.

Los experimentos de reusabilidad mostraron que el ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C, tiene una sensibilización del 2% en un total de 10 ciclos de irradiación y lectura de TL con una tendencia a la estabilización.

La señal de TL del ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C presenta un desvanecimiento del 38 % 96 h después de la irradiación, con un comportamiento asintótico para tiempos mayores.

Los resultados de OSL para el ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C muestran que el material presenta linealidad en el rango de 50 a 400 Gy, así como un desvanecimiento de la señal del 34 % 96 h después de la irradiación con un comportamiento asintótico a tiempos mayores. Este comportamiento es poco común en los materiales utilizados para dosimetría de OSL para bajas dosis, los cuales en su mayoría presentan un *fading* anómalo.

En este trabajo se reporta por primera vez un fósforo con un fading de OSL que puede considerarse adecuado para dosimetría de radiaciones de dosis altas.

## REFERENCIAS

- [1] C. Cruz-Vazquez, R. Bernal, S.E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores, *Optical Materials* 27/7 (2005) 1235.
- [2] J. Manam, S. Das, A. Isaac, *Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science* 83/10 (2009) 1407.
- [3] C. Cruz-Vazquez, S.E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, V. Chernov, R. Bernal, *Radiation Effects and Defects in Solids* 162/10-12 (2007) 737.
- [4] C. Furetta, P.-S. Weng, *Operational Thermoluminescence Dosimetry*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [5] S.W.S. McKeever, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 184/1-2 (2001) 29.
- [6] L. Bøtter-Jensen, S. McKeever, A. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, ELSEVIER, Netherlands, 2003.
- [7] D. De Muer, W. Maenhout-Van der Vorst, vol. 39, *Physica*, 1968, p. 123.
- [8] M.A. Seitz, W.F. Pinter, W.M. Hirthe, vol. 6, *Mat. Res. Bull.*, 1971, p. 275.
- [9] P. P.V., A.F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*, MIR, México, 1987.
- [10] J. Anderson, K. Leaver, R. Rawlings, J. Alexander, *Ciencia de los Materiales*, LIMUSA, México, 1998.
- [11] J.P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, LIMUSA, México, 1976.
- [12] D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, THOMSON, México, 1998.
- [13] N. Ashcroft, D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College, USA, 1976.
- [14] R. Serway, B. R.J., *Física para Ciencias e Ingeniería*, McGraw-Hill, México, 2002.
- [15] R. Serway, C. Moses, C. Moyer, *Física Moderna*, THOMSON, México, 2006.

- [16] K. Arshak, O. Korostynska, *Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry*, Artech House, USA, 2006.
- [17] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* 98/4 (2005).
- [18] C.E. Secu, M. Sima, *Optical Materials* 31/6 (2009) 876.
- [19] C. Cruz-Vazquez, F. Rocha-Alonzo, S.E. Burruel-Ibarra, M. Barboza-Flores, R. Bernal, M. Inoue, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 79/8 (2004) 1941.
- [20] U. Pal, R. Melendrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, *Applied Physics Letters* 89/18 (2006).
- [21] C. Cruz-Vazquez, V.R. Orante-Barron, H. Grijalva-Monteverde, V.M. Castano, R. Bernal, *Materials Letters* 61/4-5 (2007) 1097.
- [22] T.M. Borseth, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander, *Applied Physics Letters* 89/26 (2006).
- [23] G.H. Lee, N. Iwata, S.J. Kim, M.S. Kim, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 113/1313 (2005) 64.
- [24] M.S.W. S., *Thermoluminescence of Solids*, World Scientific, New Jersey, 1985.
- [25] S.E. Burruel Ibarra, Tesis de Doctorado, Universidad de Sonora, Sonora, México, 2009.
- [26] N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, *Applied Physics Letters* 81/4 (2002) 622.
- [27] H. Idriss, M.A. Barteau, *Journal of Physical Chemistry* 96/8 (1992) 3382.

## PUBLICACIONES

C. Cruz-Vázquez, J. L. Iriqui-Razcón, R. Bernal, V. R. Orante-Barrón, S. E. Burruel-Ibarra, V. M. Castaño. **Stimulated Luminescence of ZnO Phosphors Exposed to Beta Particle Irradiation**, the article has been sent for publication in the Proceedings of the *I International Conference on New Trends in Luminescence and Phosphor Material*, in the journal *Optical Materials*.