

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y  
TERMOLUMINISCENTE DE LA MEZCLA  
 $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$**

**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el Título de

**QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO**

Presenta:

**María de los Ángeles Landavazo Santos**

Hermosillo, Sonora

Julio de 2014

# 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

## FORMA DE APROBACION

## **AGRADECIMIENTOS**

Al culminar este trabajo y una etapa muy importante de mi vida quiero agradecer infinitamente a Dios por darme la vida y siempre mantenerme fuerte frente a las adversidades, pues con su amor y mi fe, siempre me protegió a lo largo del camino y estoy segura que lo seguirá haciendo.

Quiero extender mi agradecimiento a la Universidad de Sonora, Institución que me ha dado la preparación como profesionista, y siempre estaré orgullosa de representarla, orgullosa de ser búho.

Al Instituto de Ciencias Nucleares en la UNAM, por ser parte importante en la realización de este trabajo así como al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por su disposición y ayuda en todo momento.

Así también al Dr. Francisco Brown por las facilidades otorgadas durante el trabajo, a la Maestra Oralia Orduño por su disponibilidad, amabilidad y su apoyo en el desarrollo de esta tesis, y al Dr. Juan Carlos Gálvez gracias también por su aportación y su valioso tiempo.

Y por último, pero no menos importante, a la Dra. Iliana Muñoz, esa persona que me brindo todo su apoyo, me compartió de sus conocimientos, me dio sabios consejos, fue mi amiga, mi madre en unas ocasiones, a ella le debo muchas cosas, principalmente este gran logro.

## DEDICATORIA

A Dios por siempre estar ahí para protegerme y guiarme por el buen camino.

A mis padres, Gaby y Jesús, por siempre mostrarme el grande amor que me tienen, por su apoyo en cada una de las etapas de mi vida, sus consejos y regaños, son las personas más importantes de mi vida.

A mis hermanos, Abril, Mariana y Emilio, que siempre están ahí para apoyarme, levantarme el ánimo y sobre todo hacerme muy feliz, por eso esta dedicatoria va por ustedes.

Dedico esta tesis también a mis tías, que de una u otra manera estuvieron ahí para apoyarme y aconsejarme, al igual que mis primos y primas.

A mis amiguitas que siempre sacan lo mejor de mi y con su amistad alegran mi vida, a Jael por ser mi amiga de toda la vida, mi compañera en tantas cosas; Paola que además de ser mi amiga eres como mi hermana pues compartimos mucho tiempo en donde logramos conocer lo mejor de cada una; Cinthya la persona que me alegra el día con solo verla; a Paola y Aida por siempre estar ahí cuando más lo necesité; y a mis amiguitos Carlos, Samuel, Fernando y Manuel que con ustedes he aprendido varias cosas y simplemente saben sacarme una sonrisa.

## CONTENIDO

|                                            | Página |
|--------------------------------------------|--------|
| LISTA DE TABLAS                            | 8      |
| LISTA DE FIGURAS                           | 9      |
| OBJETIVOS                                  | 11     |
| General                                    | 11     |
| Particulares                               | 11     |
| RESUMEN                                    | 12     |
| INTRODUCCIÓN                               | 13     |
| ANTECEDENTES                               | 15     |
| Química del Estado Sólido                  | 15     |
| Sólidos Cristalinos                        | 15     |
| Defectos en Sólidos                        | 18     |
| Defectos Puntuales Intrínsecos             | 18     |
| Defectos Puntuales Extrínsecos             | 20     |
| Síntesis en el Estado Sólido               | 21     |
| Radiación                                  | 22     |
| Radiación Ionizante                        | 23     |
| Interacción de la Radiación con la Materia | 25     |
| Luminiscencia                              | 26     |

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| Termoluminiscencia                                         | 30 |
| Dosimetría de la Radiación                                 | 33 |
| Dosimetría Personal                                        | 33 |
| Dosimetría Ambiental                                       | 33 |
| Dosimetría Clínica                                         | 34 |
| Dosimetría Termoluminiscente                               | 35 |
| Materiales Utilizados en DTL                               | 36 |
| MATERIALES Y MÉTODOS                                       | 40 |
| Material y Equipo                                          | 40 |
| Reactivos                                                  | 40 |
| Metodología                                                | 41 |
| Síntesis de Materiales                                     | 41 |
| Caracterización por Difracción de Rayos X de Polvos        | 42 |
| Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido     | 42 |
| Caracterización Termoluminiscente                          | 42 |
| Comportamiento Dosis-Respuesta                             | 42 |
| Reproducibilidad                                           | 43 |
| Desvanecimiento de la Señal TL                             | 43 |
| Resolución de la curva de brillo por el método de McKeever | 43 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN                                     | 44 |
| Caracterización por Difracción de Rayos X de Polvos        | 44 |

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido     | 45 |
| Caracterización Termoluminiscente                          | 46 |
| Comportamiento Dosis-Respuesta                             | 46 |
| Reproducibilidad                                           | 48 |
| Desvanecimiento de la Señal TL                             | 50 |
| Resolución de la Curva de Brillo por el Método de McKeever | 52 |
| CONCLUSIONES                                               | 58 |
| RECOMENDACIONES                                            | 59 |
| BIBLIOGRAFÍA                                               | 60 |



## LISTA DE TABLAS

| <b>Tabla</b> |                                                    | <b>Página</b> |
|--------------|----------------------------------------------------|---------------|
| 1            | Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación | 27            |
| 2            | Materiales utilizados en DTL                       | 37            |

## LISTA DE FIGURAS

| Figura |                                                                                                                                                     | Página |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1      | Representación de los parámetros de red en la celda unitaria                                                                                        | 16     |
| 2      | Catorce redes de Bravais, dividido en los siete sistemas cristalinos                                                                                | 17     |
| 3      | Representación de defectos de Schottky                                                                                                              | 19     |
| 4      | Representación de defectos de Frenkel                                                                                                               | 20     |
| 5      | Representación de un centro de color                                                                                                                | 21     |
| 6      | Esquema del espectro electromagnético                                                                                                               | 23     |
| 7      | Representación esquemática del poder de penetración de las partículas $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ en diferentes tipos de material                 | 24     |
| 8      | Relacion entre los diferentes fenómenos luminiscentes y su tiempo de duracion en los que se pueden observar                                         | 28     |
| 9      | Fenómeno fluorescente donde se observa el cambio del electrón desde un estado de menor energía a uno de mayor y viceversa, el cual produce un fotón | 29     |
| 10     | Representación del fenómeno de fosforescencia                                                                                                       | 29     |
| 11     | Esquema de bandas de un conductor, semiconductor y aislante                                                                                         | 31     |
| 12     | Procesos producidos en la estructura cristalina por irradiación y el fenómeno de termoluminiscencia                                                 | 32     |
| 13     | Difractograma de rayos X de la mezcla de óxidos $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$                    | 44     |
| 14     | Microscopia electrónica de barrido de la mezcla de óxidos $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$          | 45     |

|    |                                                                                                                                                                                                         |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 15 | Selección de curvas de brillo de $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ al ser expuestas a radiación gamma en el intervalo de 150-1700 Gy                     | 47 |
| 16 | Intensidad TL integrada con respecto a la dosis para la mezcla de óxidos expuesta a radiación gamma                                                                                                     | 48 |
| 17 | Curvas de brillo obtenidas en el experimento de reproducibilidad irradiando la muestra a dosis de 500 Gy                                                                                                | 49 |
| 18 | TL integrada, normalizada con respecto a la primera lectura TL, en función del número de ciclos                                                                                                         | 50 |
| 19 | Curvas de brillo obtenidas a diferentes tiempos de almacenamiento en el intervalo de 0 h a 48 h, tras la irradiación a 500 Gy con radiación gamma                                                       | 51 |
| 20 | Desvanecimiento de la señal TLI de $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 0 a 48 h                                                         | 52 |
| 21 | Curvas de brillo obtenidas para la mezcla de óxidos a partir de 190 °C hasta 320 °C, donde se muestra el comportamiento del máximo centrado en 260 °C                                                   | 53 |
| 22 | Intensidad TL integrada, normalizada con respecto a la primera lectura TL en función del tiempo, para el pico de brillo en 260° C                                                                       | 53 |
| 23 | Curvas de $T_m$ - $T_{stop}$ para picos TL de primer orden                                                                                                                                              | 54 |
| 24 | Curvas de $T_m$ - $T_{stop}$ para picos TL de segundo orden                                                                                                                                             | 55 |
| 25 | Curvas de brillo obtenidas con el método $T_m$ - $T_{stop}$ de McKeever para la mezcla de óxidos                                                                                                        | 56 |
| 26 | Método $T_m$ - $T_{stop}$ de McKeever aplicado a la mezcla de óxidos $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , donde cada región plana corresponde a un máximo | 57 |

## OBJETIVOS

### General

Sintetizar la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  por reacción de estado sólido y caracterizarla estructural y termoluminiscentemente.

### Particulares

- Sintetizar la mezcla en equilibrio  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  mediante reacción de estado sólido y caracterizarla estructuralmente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Obtener la respuesta termoluminiscente (TL) de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  expuesta a dosis altas de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ .
- Determinar el efecto del tiempo de almacenamiento de la mezcla  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  irradiada, sobre el desvanecimiento de la señal TL a temperatura ambiente.
- Determinar la reproducibilidad de la señal TL de la mezcla de óxidos mediante su exposición a dosis fija de radiación gamma.
- Establecer el número y posición de los picos de brillo individuales que componen la curva de brillo aplicando el método de McKeever.

## RESUMEN

El desarrollo de nuevos materiales para aplicación en dosimetría de radiaciones es un campo de actualidad, cuyo objetivo es encontrar nuevos y mejores materiales. Recientemente, nuestro grupo de trabajo ha sintetizado y determinado las propiedades termoluminiscentes (TL) de los óxidos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ , obteniendo resultados interesantes. En este trabajo de tesis, se sintetizó mediante reacción de estado sólido una mezcla de dichos óxidos activada con Europio:  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ . La mezcla de óxidos en equilibrio, se caracterizó estructuralmente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. También fueron caracterizadas sus propiedades TL para conocer su posible uso en dosimetría de radiaciones. La caracterización TL se realizó a muestras expuestas a radiación gamma de fuentes de  $^{60}\text{Co}$ . La curva de brillo obtenida mostró un hombro a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y dos máximos a  $151\text{ }^\circ\text{C}$  y  $260\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla de óxidos estudiada presentó una región lineal en un intervalo de  $150\text{ Gy}$  a  $600\text{ Gy}$  con indicios de saturación a  $1000\text{ Gy}$ . Al incrementar la dosis aumentó la intensidad de los máximos sin que haya desplazamiento en su posición, lo que sugiere una cinética de primer orden del fenómeno TL observado. La reproducibilidad de la señal TL presentó buen comportamiento y la desviación estándar fue  $2.02\%$ . El segundo máximo situado a  $260\text{ }^\circ\text{C}$  no presentó cambios significativos en intensidad ni en la estructura, sin embargo, la señal se desvanece  $3\%$  después de  $12$  horas de almacenamiento y  $11\%$  a las  $48$  horas. El procedimiento de  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  de McKeever mostró dos regiones planas una a  $157\text{ }^\circ\text{C}$  y otra a  $261\text{ }^\circ\text{C}$  que indican la posición de los máximos. La forma lisa de la curva predice una cinética de primer orden para la TL observada, como se encontró en el experimento dosis-respuesta. La mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentó buenas propiedades TL, por lo que podría ser utilizado como dosímetro termoluminiscente en la región de altas dosis.

## INTRODUCCIÓN

La radiación ionizante tiene diversas aplicaciones y a partir de su empleo en la industria o en la medicina, ha cambiado significativamente la visión que se tiene de ella, evolucionando todos los ámbitos en la que es aplicada. Los usos que se le han dado a la radiación, han generado conciencia en las personas sobre sus beneficios, propiciando el aumento en sus aplicaciones, así como impulsando nuevos desarrollos tecnológicos.

El tratamiento por radiación es una tecnología en expansión, por ejemplo, se irradian para su esterilización productos para el cuidado de la salud, aguas residuales, desechos hospitalarios, etc. También se utiliza la irradiación en la modificación de polímeros y en el procesamiento de alimentos. En todos estos casos, se requiere la operación de expertos, monitoreo de áreas de trabajo y el uso de dosímetros personales (F. Fahim y col, 2003).

Es importante tener en mente que el uso de radiación siempre va a presentar un riesgo para las personas que trabajen con ella. La exposición ocupacional a la radiación ionizante puede ocurrir en una variedad de industrias, incluyendo las instituciones médicas, los centros educativos y de investigación y las instalaciones de combustible nuclear. Así, una práctica de dosimetría adecuada es esencial para el uso seguro y aceptable de la radiación, los materiales radiactivos y la energía nuclear. La elección de un tipo de detector particular para una aplicación depende de la gama de energía de interés (K. Arshak y col. 2004).

La dosimetría termoluminiscente conocida como DTL, utiliza al fenómeno de termoluminiscencia (TL), debido a que la intensidad de emisión producida por el material, puede ser relacionada de una manera directa a la dosis de radiación absorbida. La TL es la emisión de luz de un aislante o semiconductor cuando se calienta; es decir, la emisión térmicamente estimulada de luz, tras la absorción previa de energía de radiación. Es bien sabido que la DTL presenta una alta sensibilidad; así como, un amplio intervalo de detección TL, características que le permiten ser una técnica inigualable a otras técnicas dosimétricas establecidas (C. Furetta, 1998; McKeever, 1985).

Actualmente, se está en la búsqueda de materiales que puedan ser aplicados en DTL. La capacidad que tenga el material para almacenar la energía de la radiación a la que es expuesta es un aspecto importante. Además de ello, los materiales utilizados como dosímetros deben cumplir con otros requisitos para su uso comercial tales como: amplio intervalo lineal con

la dosis de exposición, buena reproducibilidad de la señal TL, entre otras. Sin embargo, no todos los materiales reúnen dichas cualidades por lo que resulta de gran importancia la búsqueda, desarrollo y análisis de las propiedades de nuevos materiales termoluminiscentes (C. Furetta, 1998; V. Kortov, 2007).

Recientemente, nuestro grupo de trabajo reportó el estudio de las propiedades TL de  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  expuesto a radiación beta. Este compuesto presentó características favorables para considerarlo como un posible dosímetro, tales como el amplio intervalo lineal entre la dosis y la respuesta TL, la buena reproducibilidad, la forma de la curva de brillo y la temperatura a la que están situados los máximos (I.C. Muñoz y col, 2014).

En otro trabajo reciente se reportaron las características TL de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  irradiado con partículas beta. Dicho óxido es un material prometedor para aplicaciones de dosimetría TL pues las curvas de brillo muestran dos máximos situados a 74 °C y 192 °C, aunque presenta un desvanecimiento de la señal un poco irregular (F. Brown y col, 2014).

Los resultados obtenidos anteriormente para cada compuesto, nos impulsan para seguir estudiándolos pero esta vez en forma de mezcla activada con europio, con el objetivo de observar el efecto de sinergia entre los compuestos involucrados y así mejorar las propiedades TL observadas individualmente. Se sabe que la mezcla de óxidos en diferentes proporciones puede controlar las propiedades de ciertos semiconductores (F. Fahim y Col, 2003).

Actualmente, no se tienen reportes acerca de la síntesis de la mezcla de óxidos,  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , como tampoco de sus propiedades termoluminiscentes, es por esto que el propósito de la presente tesis es sintetizar y caracterizar estructuralmente, así como investigar las propiedades TL de la mezcla de óxidos para conocer su posible aplicación en dosimetría de la radiación.

## **ANTECEDENTES**

### **Química del Estado Sólido**

La química del estado sólido se encarga de estudiar la síntesis, estructura y propiedades de los sólidos. Muchos sólidos exhiben propiedades deseables como la superconductividad a altas temperaturas o el color intenso. La química del estado sólido es un área vigorosa y excitante en investigación, debido en parte a las aplicaciones tecnológicas de los nuevos materiales que surgen, ya que la mayor parte de la investigación que se desarrolla actualmente en este ramo está motivada por la búsqueda de materiales comercialmente útiles (Atkins, 2005).

### **Sólidos Cristalinos**

La materia tiene diferentes estados de agregación, dependiendo del ordenamiento molecular que se tenga; así, están los gases los cuales no tienen forma ni volumen definido, los líquidos que tienen volumen mas no forma y los sólidos que tiene volumen y forma constantes, y que se caracterizan por la rigidez y regularidad de sus estructuras.

Los sólidos pueden ser amorfos, de modo que, sus partículas no tienen una estructura ordenada y, muchos de ellos son mezclas de moléculas. Entre los sólidos amorfos más comunes se encuentran el hule y el vidrio. Por otra parte, se encuentran los sólidos cristalinos, en donde los átomos, iones o moléculas están ordenados en sitios bien definidos. Estos sólidos tienen superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí (Brown, 1993).

El orden característico de los sólidos cristalinos permite tener una imagen de todo el cristal con solo examinar una pequeña parte de él. Así, el cristal de un elemento o compuesto se construye a base de elementos estructurales que se repiten con regularidad, los cuales pueden ser átomos, iones o moléculas. Ese patrón básico o la unidad de repetición del sólido se denomina celda unitaria.



La red cristalina es el patrón formado por los puntos de red y se utiliza para representar las posiciones de esos elementos estructurales que se repiten, entonces, una red es un arreglo tridimensional infinito de puntos (los puntos de red) los cuales a su vez se encuentran rodeados de estructuras idénticas que definen el patrón básico que se repite en un cristal (Atkins, 2005).

La celda unitaria es una región imaginaria paralelo delimitada, y a partir de ella es posible construir el cristal completo con solo realizar desplazamientos traslacionales, se representa en la figura 1, las celdas unitarias generadas se ajustan perfectamente unas con otras para no dejar espacios libres. Los ángulos y las aristas utilizadas para definir el tamaño y la forma de la celda unitaria comprenden los parámetros de red, entonces, el ángulo entre  $a$  y  $b$  es  $\gamma$ , entre  $b$  y  $c$  es  $\alpha$  y entre  $a$  y  $c$  es  $\beta$ .

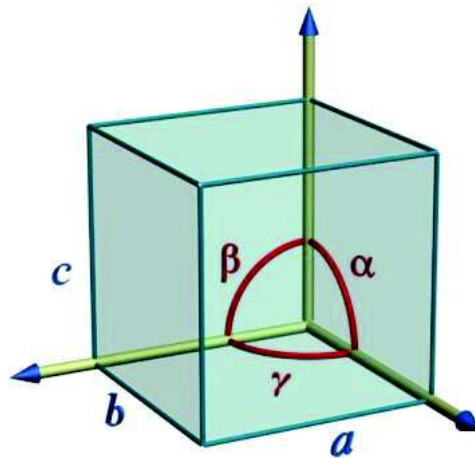


Figura 1. Representación de los parámetros de red en la celda unitaria.

Fuente: Atkins, 2005

La relación entre los parámetros de red, en tres dimensiones, como resultado de la simetría de la estructura da lugar a siete diferentes combinaciones de los lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que representan sistemas cristalinos los cuales son el cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico (Atkins, 2005).

Una celda unitaria cúbica simple posee solo un punto de red en la celda, otros tipos de red más complejos son la centrada en el cuerpo y la centrada en las caras, con dos y cuatro puntos de red en la celda, respectivamente, y así teniendo en cuenta los diferentes modos de acomodar los puntos de red, como se muestra en la figura 2, son posibles en total 14 combinaciones, las llamadas 14 redes de Bravais. Cualquier red espacial se puede imaginar producida a partir de una de estas 14 celdas elementales por continua traslación (Atkins, 2005; Christen, 1977).

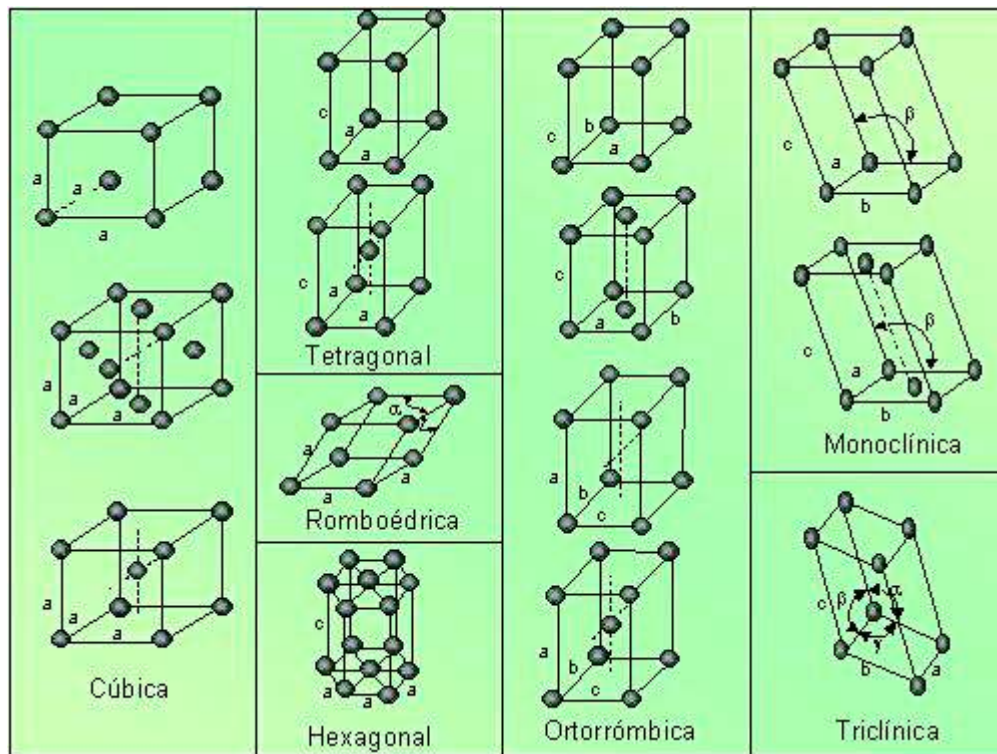


Figura 2. Catorce redes de Bravais, dividido en los siete sistemas cristalinos.

Fuente: <http://induquimtec.blogspot.mx/>, 2012

## Defectos en Sólidos

En el estado sólido cristalino se supone que todas las sustancias puras tienen redes ideales en las cuales cada posición está ocupada por el tipo correcto de átomos o ion. Este estado sólo se cumple a 0 K y, por encima de esa temperatura, siempre se dan defectos de red. Así todos los sólidos contienen defectos o imperfecciones en su estructura o composición. Los defectos son importantes pues influyen en diversas propiedades que tiene o puede adquirir el sólido, por ejemplo, la conductividad eléctrica, la resistencia mecánica y la reactividad química, entre otras (Housecroft, 2006).

Deben considerarse, básicamente, tanto los defectos intrínsecos, defectos que ocurren en la sustancia pura; como los defectos extrínsecos, que surgen de la presencia de impurezas. También es común distinguir entre defectos puntuales, que suceden en ubicaciones únicas, y defectos extendidos, que se ordenan en una, dos y tres dimensiones. Los defectos puntuales son errores aleatorios en una red, como la ausencia de un átomo en su localización usual o la presencia de un átomo en un lugar que no está normalmente ocupado. Los defectos extendidos incluyen varias irregularidades en el arreglo de los planos de los átomo (Atkins, 2005).

### Defectos Puntuales Intrínsecos

Los físicos W. Schottky y J. Frenkel quienes estudiaban el estado sólido, identificaron dos tipos específicos de defectos puntuales, los cuales llevan sus nombres. El defecto Schottky, es una vacancia en un arreglo de átomos en una red, es decir, se trata de un defecto puntual en el que un átomo o ion se encuentra ausente de su posición normal en la estructura tal como se especifica en la figura 3. Aquí la estequiometría global de un sólido no se ve afectada por la presencia de dichos defectos, dado que, para asegurar el balance de carga, los defectos aparecen por pares en un compuesto con estequiometría MX y existe igual número de vacancias en sitios catiónicos y aniónicos. En sólidos de composición diferente, por ejemplo  $MX_2$ , los defectos deben aparecer con cargas balanceadas, por lo que dos vacancias aniónicas deben crearse por cada catión perdido.

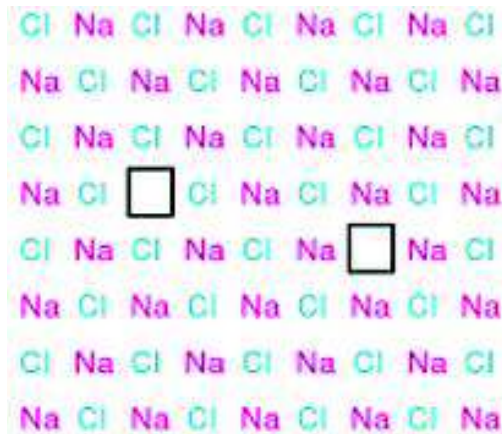


Figura 3. Representación de defectos de Schottky

Fuente: West, 2013

Por otra parte se encuentran los defectos Frenkel, que son defectos puntuales en el que un átomo o ion ha sido desplazado hacia una posición intersticial, es decir, en lugares no apropiados en la red, generando vacancias preferentemente catiónicas (figura 4).

Los defectos de Schottky y Frenkel son sólo dos de los muchos posibles tipos de defectos ya que, por ejemplo, están los defectos de antisitio que consisten en un par de átomos intercambiados, este tipo de defecto es común en aleaciones metálicas con intercambio de átomos neutros. Tanto los defectos Schottky como los de Frenkel son defectos estequiométricos, por lo que no cambia la composición del material, debido a que, como ya se mencionó, las vacancias que se generan, se presentan por pares con balance de carga (Schottky) o cada intersticio se deriva de un átomo o ion desplazado (Frenkel).



Figura 4. Representación de defectos de Frenkel.

Fuente: West, 2013

### Defectos Puntuales Extrínsecos

Los defectos extrínsecos son el resultado de la presencia de impurezas en la red, estos son inevitables debido a que, en la práctica, la pureza no se puede alcanzar en la formación de cristales. Un ejemplo de estos defectos es la introducción de un átomo diferente de una red cristalina la cual desplazará a un átomo de la misma y así el electrón adicional de la impureza entra a la banda de conducción, esto con la finalidad de modificar sus propiedades, como por ejemplo su conductividad.

Otro defecto puntual extrínseco es un centro de color, estos se refieren a los defectos responsables de modificaciones a las características de absorción en el IR, UV y visible de los sólidos que han sido irradiados o expuestos a tratamiento químico. Este efecto se observó en cristales de haluros alcalinos al exponerlos a radiación, pues los cristales se coloreaban intensamente, formando así los conocidos centros de color. Los centros de color, también llamados centros F, se puede producir por el calentamiento de un cristal en el vapor de un metal alcalino; esto da un indicio de la naturaleza de este tipo de defectos. El exceso de átomos de metales alcalinos se difunde dentro del cristal y se sitúa en las posiciones catiónicas, al mismo tiempo se crea un número equivalente de vacantes aniónicas y la ionización produce un catión

de metal alcalino con un electrón atrapado en la vacante aniónica. Con el electrón atrapado hay una serie de niveles de energía disponibles, y la energía requerida para transferirlo de un nivel a otro está en la parte visible de espectro, dando lugar al color del centro F (Smart, 1995).

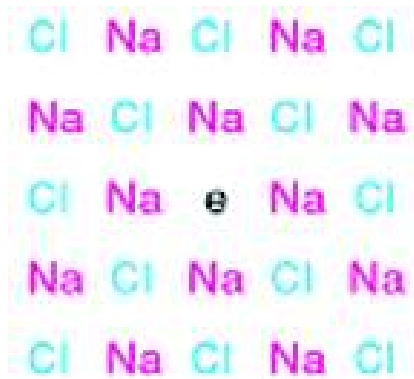


Figura 5. Representación de un centro de color.

Fuente: West, 2013

### Síntesis en el Estado Sólido

La manera más simple y más común de preparación de sólidos es el método cerámico que consiste en calentar juntos dos sólidos no volátiles que reaccionan para formar el producto requerido. Este método es ampliamente utilizado tanto industrialmente como en el laboratorio, con el objetivo de sintetizar toda una gama de materiales tales como óxidos mixtos de metales, sulfuros, nitruros, aluminosilicatos y muchos otros, los primeros superconductores de alta temperatura fueron hechos por un método de cerámica.

El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas de los óxidos binarios, se muelen en un mortero para dar un pequeño tamaño de partícula uniforme, y después compactar los polvos en una pastilla para que haya una mejor reacción al llevarlas a calentamiento, así se llevan a un horno durante varias horas en un crisol de alúmina. En

general, los sólidos no se elevan a sus temperaturas de fusión, y la reacción se produce en el estado sólido. La cual puede tener lugar en la interface de los dos sólidos y una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continúa a medida que los reactivos tienen una mayor difusión en la interface.

Elevando la temperatura, se permite la reacción en la interface y que la difusión a través del sólido se lleve a cabo de una manera más rápida en comparación con temperaturas ambientales; una regla general sugiere que una temperatura de alrededor de dos tercios de la temperatura de fusión del sólido, da un tiempo de reacción razonable. Aun así, la difusión es a menudo la etapa limitante. Debido a esto, es importante que los materiales de partida se muelan para dar un tamaño de partícula pequeño, y estar muy bien mezclados para maximizar el área de contacto de la superficie y minimizar la distancia que los reactivos tienen que difundir.

Para lograr una mezcla homogénea de partículas pequeñas es necesario ser muy cuidadoso en la molienda de los reactivos. El número de caras del cristal que están en contacto directo uno con el otro también se puede mejorar mediante la granulación de los polvos mezclados en una prensa hidráulica. Comúnmente, se retira la mezcla de reacción durante el proceso de calentamiento y se hace una remolienda para tener, a partir de ella, superficies frescas en contacto y así acelerar la reacción (Smart, 2005).

## **Radiación**

La radiación se refiere a todo el espectro electromagnético, así como a todas las partículas atómicas y subatómicas que se han descubierto, como se muestra en la figura 6. Una forma en la que se pueden clasificar los diferentes tipos de radiación es en radiaciones ionizantes y no ionizantes, en donde la palabra ionizante se refiere a la capacidad de la radiación para ionizar un átomo o una molécula.

La radiación no ionizante es radiación electromagnética con una longitud de onda alrededor de los 10 nm de longitud y en la parte del espectro electromagnético incluye las microondas, luz visible y luz ultravioleta; y la radiación ionizante abarca las demás partes del espectro como lo son los rayos X, gamma, incluye todos los átomos y partículas subatómicas, electrones, protones, neutrones, positrones, alfas (Tsoufanidis, 1983).

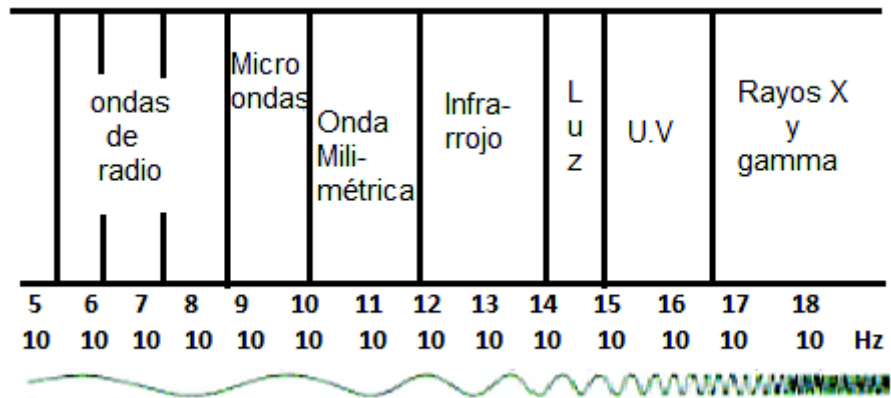


Figura 6. Esquema del espectro electromagnético.

Fuente: Cura Rodríguez, 2009

## Radiación Ionizante

La radiación ionizante es un tipo de energía liberada por los átomos en forma de ondas electromagnéticas (rayos gamma o rayos X) o partículas (partículas alfa y beta o neutrones). La desintegración espontánea de los átomos se denomina radiactividad, y la energía excedente emitida es una forma de radiación ionizante.

En el desarrollo de este trabajo nos enfocamos a la radiación ionizante, específicamente a los rayos  $\gamma$ ; sin embargo, es primordial conocer los diferentes tipos de radiación ionizante y como se producen, como lo son las partículas alfa y beta, los rayos X y rayos  $\gamma$ .

Las partículas alfa ( $\alpha$ ) son núcleos de helio, el átomo original pierde dos protones y dos neutrones, por lo tanto, su número atómico disminuye dos unidades y su número de masa cuatro. Las partículas alfa emitidas por los radionucleidos naturales no son capaces de atravesar una hoja de papel o la piel humana y se frenan en unos pocos centímetros de aire, en la figura 7 se representa esquemáticamente el poder de penetración que tienen las partículas



alfa y beta así como los rayos gamma en diferentes materiales. Sin embargo, si un emisor alfa es inhalado, ingerido o entra en el organismo a través de la sangre (por ejemplo una herida) puede ser muy nocivo.

Las partículas beta son electrones, los de energías más bajas son detenidos por la piel, pero la mayoría de los presentes en la radiación natural pueden atravesarla. Al igual que los emisores alfa, si un emisor beta entra en el organismo puede producir graves daños.

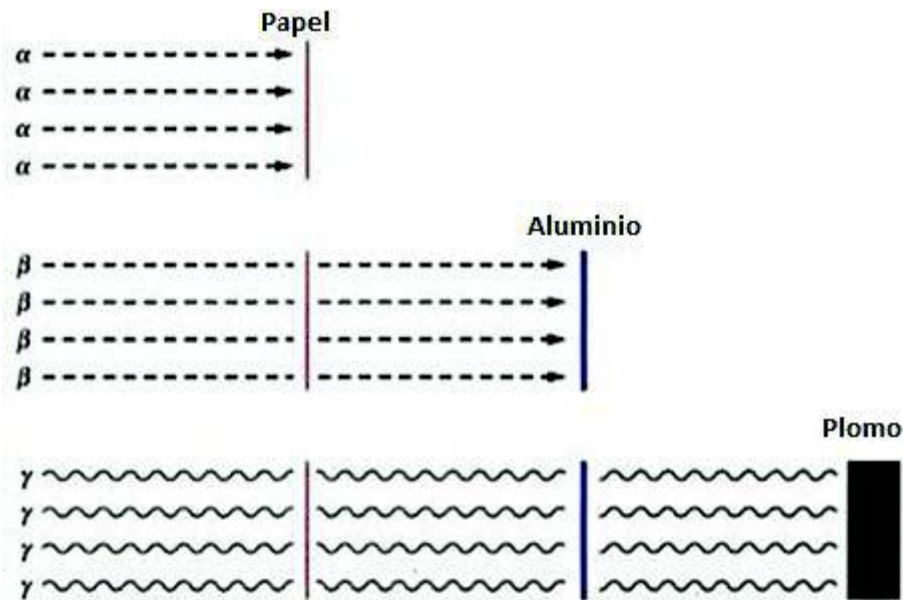


Figura 7. Representación esquemática del poder de penetración de las partículas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ) en diferentes tipos de material.

Fuente: Hill, 1999

Los rayos X son radiación emitida cuando un electrón es expulsado del núcleo. Los electrones de niveles de energía más altos en el átomo harán transiciones al estado más bajo que ha quedado desocupado, dado que la diferencia de energías entre los niveles internos de los átomos son grandes y ocurre la emisión de este tipo de radiación.

Los rayos  $\gamma$  se producen cuando un núcleo, inicialmente en estado excitado, hace una transición a un estado de energía más bajo y en el proceso emite un fotón (rayo  $\gamma$ ). Este tipo de

radiación emerge con energías discretas, ello demuestra que los núcleos poseen niveles de energía discretos y como los fotones no portan carga o masa, la carga y el número atómico del núcleo no cambian con el decaimiento gamma. Los rayos gamma atraviesan fácilmente la piel y otras sustancias orgánicas, por lo que puede causar graves daños en órganos internos. Los rayos X caen en esta categoría –también son fotones– pero con una capacidad de penetración menor que los gamma (Gautreau, 1982).

Las radiación X, gamma y neutrónicas son las más peligrosas por irradiación externa, lo es menos la radiación beta y una escasa o nula peligrosidad la radiación alfa. La capacidad de producir daño biológico de las distintas radiaciones crece con su alcance en la materia viva. La radiación es imperceptible para nuestros sentidos, por lo que es necesario utilizar métodos para detectarla y cuantificarla. Estos métodos dependerán del tipo de radiación que se esté utilizando, 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 empleo de materiales termoluminiscentes, lo que se conoce como dosímetros, porque permiten medir dosis, ya sea de manera directa o indirecta (Jorba, 1996).

El tratamiento por radiación es una tecnología en expansión con numerosas aplicaciones; por ejemplo, en la esterilización de productos para el cuidado de la salud, tratamiento de aguas residuales y de desechos hospitalarios, también se utiliza la irradiación en la modificación de polímeros y en el procesamiento de alimentos. En todos estos casos, se necesita de la operación de expertos, monitoreo de áreas de trabajo y el uso de dosímetros personales (Fahim y col. 2003).

### **Interacción de la Radiación con la Materia**

El daño que causa la radiación en los órganos y tejidos depende de la dosis absorbida, es decir, la energía depositada en una unidad de masa, que se expresa en una unidad llamada Gray (Gy) el cual es equivalente a un Joule por kg de masa ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$ ). El daño que puede producir una dosis absorbida depende del tipo de radiación y de la sensibilidad de los diferentes órganos y tejidos (Mercado, 2007).

Se considera que la acción de las radiaciones sobre el organismo es siempre de tipo lesivo, es decir, que produce daño o alteración de una función. En algunas ocasiones es ese efecto lesivo

el que se busca, como ocurre con los tratamientos de la radioterapia antitumoral. En otras ocasiones, aparecen al utilizar las radiaciones ionizantes para obtener un beneficio diagnóstico o terapéutico. La interacción de las radiaciones ionizantes con la materia viva es una función de probabilidad, puede o no producirse la interacción con la materia, y si esta sucede, puede o no dar lugar a una modificación (Alcaraz Baños, 2001).

La acción de la radiación ionizante sobre la materia viva viene determinada por los procesos antes expuestos, los cuales pueden provocar efectos o lesiones sobre la célula de dos tipos diferentes; acción directa e indirecta. La acción directa, produce efectos sobre estructuras blanco (directo en núcleo, mitocondrias, etc); y la acción indirecta formando radicales libres al descomponer las moléculas de agua de las células. La probabilidad de que la radiación produzca daños en la célula es mucho mayor mediante su acción indirecta que directa en cualquiera de las estructuras celulares (Alcaraz Baños, 2001; Finestres Zubeldia, 2012).

### **Luminiscencia**

El proceso de luminiscencia se da cuando algún tipo de radiación incide sobre un material, y éste puede absorber parte de la energía y después re-emitirla como luz pero de una longitud de onda más larga. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la substancia luminiscente y no de la radiación incidente. Existen varios fenómenos luminiscentes que reciben distintos nombres dependiendo del tipo de radiación que se usa para estimular la emisión. En la tabla 1 se muestran los distintos fenómenos de luminiscencia así como su fuente de excitación.

La emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la luminiscencia en fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia se obtiene por la radiación del material y, por lo tanto, excitación de sus electrones, lo que lleva a la absorción de energía y la emisión de luz; sin embargo, al parar la fuente de radiación la emisión de luz cesa, es este tipo de luminiscencia que se puede apreciar en un tiempo menor de  $10^{-8}$  segundos. En cambio, en la fosforescencia, se puede observar la emisión de luz aun quitando la fuente de excitación, el tiempo en el que se puede observar es mayor a  $10^{-8}$  segundos, por lo que se caracteriza por un retraso entre la absorción de la radiación y el tiempo para alcanzar la máxima intensidad, figura 8.

Tabla 1. Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación

| <b>Fenómeno de luminiscencia</b> | <b>Método de excitación</b>               |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
| Bioluminiscencia                 | Energía de reacciones bioquímicas         |
| Catodoluminiscencia              | Rayos catódicos                           |
| Quimioluminiscencia              | Energía de reacciones químicas            |
| Electroluminiscencia             | Campo eléctrico                           |
| Fotoluminiscencia                | Fotones ( U.V., luz visible e infrarrojo) |
| Triboluminiscencia               | Fricción                                  |
| Fluorescencia                    | Radiación ionizante, U.V. y luz visible   |
| Fosforescencia                   |                                           |
| Termoluminiscencia               |                                           |

Fuente: C. Furetta, 1998.

Sin embargo, esto no es suficiente para distinguir entre el fenómeno de fluorescencia y fosforescencia. La fosforescencia puede convenientemente subdividirse en dos tipos principales, la de corto periodo ( $t$  es menor a  $10^{-4}$  s) y largo periodo ( $t$  es mayor a  $10^{-4}$  s). Para tener una idea clara y distinguir entre los dos fenómenos se necesita estudiar el efecto de la temperatura en el desvanecimiento de la luminiscencia.

La fluorescencia es independiente de la temperatura, y se determina por la probabilidad de la transición de un nivel excitado  $E_e$  hacia el estado fundamental  $E_0$ . Este proceso se puede apreciar en la figura 9 donde se muestra el fenómeno fluorescente.

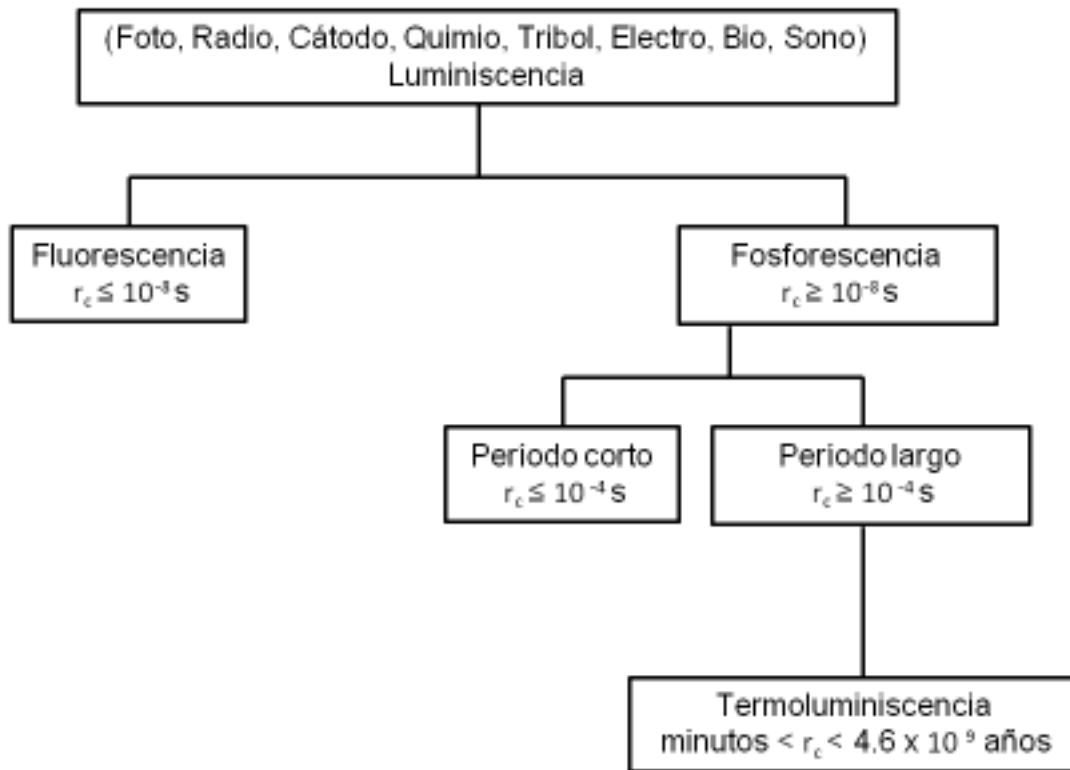


Figura 8. Relación entre los diferentes fenómenos luminiscentes y su tiempo de duración en los que se pueden observar.

Fuente: McKeever, 1985.

En cambio el decaimiento de la fosforescencia tiene una fuerte dependencia de la temperatura. En la fosforescencia un electrón es excitado desde un estado  $E_0$  a un estado metaestable  $E_m$  (trampa de electrón), como se observa en la figura 10, si se supone que existe un mayor nivel excitado,  $E_e$ , entonces para que el sistema pueda ser elevado a este nivel se requiere de la absorción de energía para completarlos ( $E_e - E_m$ ) la cual supone una transición radiativa. Esta  $E_e - E_m$  de energía se puede proporcionar por medios térmicos a temperatura ambiente. La emisión de luminiscencia continua se puede observar incluso después de retirar la fuente de excitación. Esta emisión continuará con la disminución de intensidad hasta que ya no haya ninguna carga en el estado metaestable (McKeever, 1985).

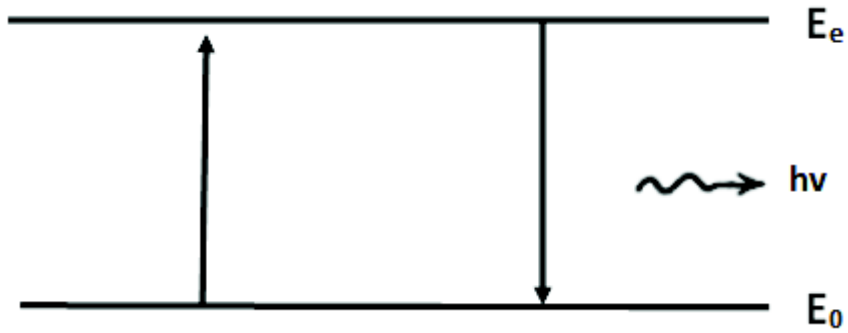


Figura 9. Fenómeno fluorescente donde se observa el cambio del electrón desde un estado de menor energía a uno de mayor y viceversa, el cual produce un fotón.

Fuente: C. Furetta, 1998.

Los efectos de la luminiscencia pueden ser utilizados en dosimetría de estado sólido para la medición de la dosis de radiación ionizante absorbida. Entre las principales técnicas de dosimetría luminiscente se encuentra la radiotermoluminiscencia la cual consiste en una emisión transitoria de la luz a partir de un sólido irradiado cuando se calienta y de la cual hablaremos más adelante; otra técnica es la radioluminiscencia que consiste en una emisión transitoria de la luz de un sólido irradiado al disolverse en agua o algún otro disolvente y la radiofotoluminiscencia que es la emisión de luz de un sólido irradiado por luz ultravioleta.

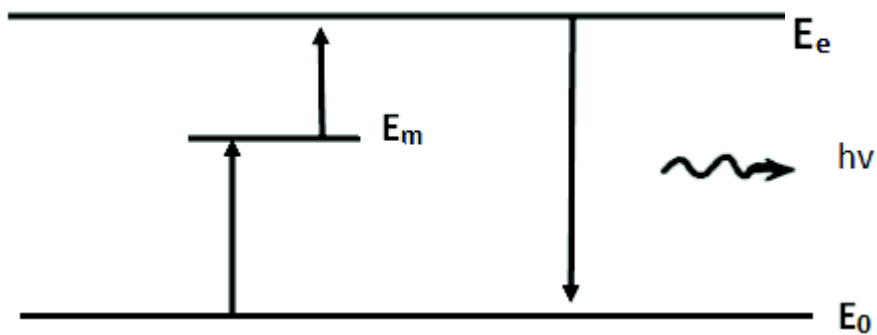


Figura 10. Representación del fenómeno de fosforescencia

Fuente: C. Furetta, 1998.

## Termoluminiscencia

La termoluminiscencia (TL) es un fenómeno que es exhibido por algunos materiales y consiste en la emisión de radiación luminosa cuando el material, que ha sido irradiado previamente, se calienta a una temperatura suficientemente alta por debajo de su temperatura de incandescencia. La emisión de luz se debe, en particular, a la excitación de electrones atómicos que son inducidos a experimentar una transición y puestos en trampas en los estados metaestables existentes en la brecha prohibida. Cuando el material se calienta, estos electrones vuelven al estado emisor de radiación luminosa fundamental (Rivera et al., 2010).

El fenómeno de termoluminiscencia se observa en materiales sólidos, aislantes o semiconductores, ya que se necesita de una banda prohibida para que se dé el almacenamiento de energía, es por eso que la termoluminiscencia se puede explicar mediante la teoría de bandas. Dicha teoría menciona que en la estructura cristalina los electrones están repartidos en bandas de energía de conducción y de valencia, separados por bandas prohibidas.

La teoría de bandas nos describe a la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas de energía. Esta teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares, y la energía entre los orbitales moleculares individuales sería tan parecida que resultaría imposible distinguirla. Trasladando esto a la estructura del sólido, cuando se unen una gran cantidad de átomos, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede aparentar que los niveles de energía forman bandas continuas. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independientemente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas (Kotz, 2005).

El esquema de dicha teoría se basa en diferentes bandas, la banda de valencia, de baja energía, en donde se encuentran los orbitales moleculares llenos de electrones, mientras que la banda de conducción, de alta energía, está formada por los orbitales moleculares vacíos. Como se mencionó antes, entre dichas bandas se encuentran brechas de bandas o bandas prohibidas

en las cuales no hay orbitales moleculares y en donde un electrón puede ser atrapado al querer cruzar de una banda a otra al excitarlo. Por este principio se puede explicar el fenómeno de termoluminiscencia.

Para entender la teoría de bandas son útiles los esquemas de conductores, semiconductores y aislantes, mostrados en la figura 11. Los conductores poseen las bandas de valencia y conducción solapadas, es decir en este tipo de materiales no existe la banda prohibida por lo que no presentan el fenómeno TL, en cambio semiconductores y aislantes poseen la banda prohibida en la cual se puede alojar a electrones en los orbitales moleculares vacíos que en ésta se encuentran.

La brecha de banda o banda prohibida es considerada como una banda en la cual se encuentran diferentes trampas que pueden alojar a los electrones. Los defectos en la estructura de la red son responsables de estas trampas. Un defecto típico puede ser creado por el desplazamiento de un ion negativo, proporcionando una vacante de iones negativos que actúa como una trampa de electrones. Una vez atrapado, un electrón eventualmente será desalojado por vibraciones térmicas de la red. A medida que la temperatura se eleva, estas vibraciones se hacen más fuertes y la probabilidad de desalojo aumenta tan rápidamente que en un intervalo de temperatura estrecho los electrones atrapados son rápidamente liberados y al recombinarse producen luminiscencia (Yang y col, 2009).

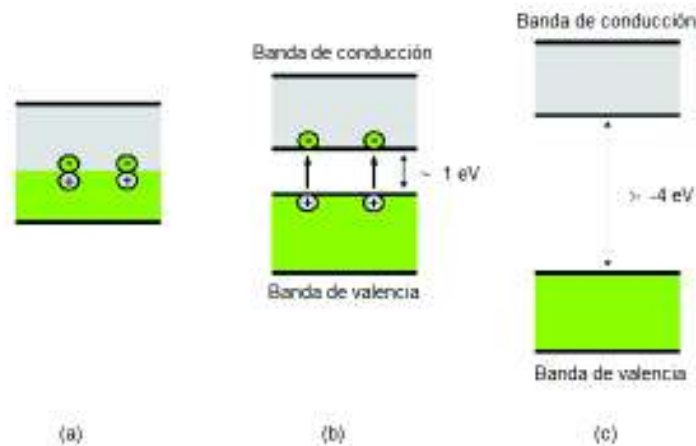


Figura 11. Esquema de bandas de un conductor (a), semiconductor (b) y aislante (c).

Fuente: <http://thetuzaro.wordpress.com>, 2012.



En la figura 12, se muestra esquemáticamente el fenómeno de termoluminiscencia. Se representa cómo en un cristal, después de ser irradiado, los electrones que se encuentra en la banda de valencia son excitados a la banda de conducción y algunos son atrapados en agujeros o trampas en diferentes niveles de la banda prohibida, dichas trampas, están asociadas con los defectos en la estructura tales como vacancias intersticiales o impurezas.

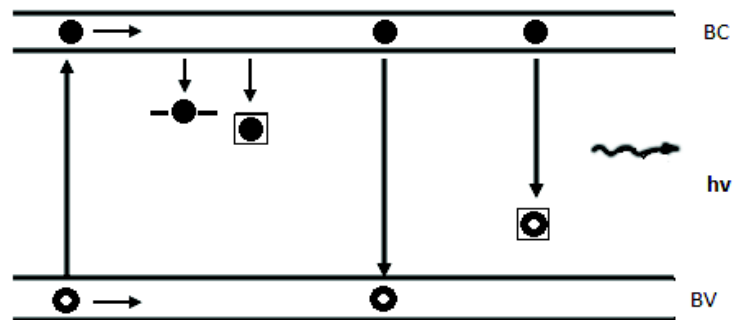


Figura 12. Procesos producidos en la estructura cristalina por irradiación y el fenómeno de termoluminiscencia.

Fuente: C. Furetta, 1998.

La señal de TL se caracteriza por dar lugar a la curva de brillo, la cual contiene picos distintos que ocurren a diferentes temperaturas, que corresponden a las trampas de electrones presentes en la muestra. El número de picos, su forma y el espectro de emisión de las curvas de brillo dependen de la naturaleza de la excitación inicial (luz UV, radiación alfa, beta o gamma) y de la dosis, así como de las trampas e impurezas en estado metaestable. Las de baja energía, generan picos a bajas temperaturas, mientras que las de mayor energía producen picos de alta temperatura. La termoluminiscencia se utiliza en diferentes ramas, como en geología, para determinar la edad de algunas rocas o para estudiar material lunar y meteoritos. Sin embargo, una de las aplicaciones ampliamente utilizadas y de interés es en la dosimetría de radiación, pues se advirtió que algunos materiales poseían una alta sensibilidad lo que quiere decir que se produce la emisión de luminiscencia detectable para las pequeñas dosis absorbidas de radiación. Esto ha significado la aplicación de TL en la dosimetría (Chen, 1997).

## **Dosimetría de la Radiación**

La dosimetría se define como la medición de la dosis de radiación ionizante utilizando un equipo adecuado. La medida de la cantidad de radiación se logra cuantificando algunos de los efectos que produce; por ejemplo, la luminiscencia, la producción de ionizaciones en la materia y las alteraciones biológicas en los seres vivos. Entre los métodos más utilizados en la práctica médica para la medida de la cantidad de radiación se encuentra la dosimetría por cuerpos sólidos, llamada también dosimetría termoluminiscente. El uso de la dosimetría es muy importante para así controlar y monitorear la radiación en diferentes ámbitos. Esto conduce a un mejor lugar de trabajo y protección para el personal. La dosimetría tiene varias aplicaciones en distintos enfoques que se mencionan a continuación.

### **Dosimetría Personal**

El principal objetivo de la dosimetría personal es monitorear la dosis de radiación recibida por el personal durante la exposición ocupacional. En ejemplos de este tipo de dosimetría se incluyen a los trabajadores en los reactores nucleares y técnicos de radioterapia de hospitales. Además de la vigilancia de rutina, el campo de la dosimetría personal también incluye la determinación de la dosis absorbida causada por la exposición accidental a la radiación. El objetivo general deseado es limitar la exposición total de una persona por debajo de los valores máximos permisibles de dosis recomendadas (Chen, 1997).

### **Dosimetría Ambiental**

El monitoreo continuo de la radiación liberada al medio ambiente se ha convertido en una preocupación importante para los países industrializados, ya que la medición de la radiación liberada de una estación nuclear, por ejemplo, ha sido una preocupación para la población en general, pues de que se lleve a cabo su vigilancia correctamente puede depender en ocasiones su salud.

Los materiales utilizados en los dosímetros ambientales requieren un conjunto de características diferentes de rendimiento a las utilizadas en la dosimetría personal. Los niveles de dosis que deben medirse son muy inferiores por lo que se requiere de una alta sensibilidad, los períodos de medición son mucho más largos por lo que estos necesitan de una alta estabilidad térmica y óptica; y como el dosímetro pasa a menudo largos períodos expuestos a la intemperie necesita un alta resistencia química así como a la humedad.

Por lo tanto la dosimetría ambiental es de gran utilidad para conocer si un lugar puede ser frecuentado normalmente por personas o si es necesario establecer algunas restricciones o impedir el acceso por el riesgo que esto puede implicar (McKeever, 1985; McKeever, 1995).

### **Dosimetría Clínica**

El uso de la radiación en la medicina ha tenido un auge importante en los diferentes problemas de salud. Sus aplicaciones van desde la utilización de rayos X hasta radioterapias, por lo que la dosimetría emplea diversos materiales dosimétricos, con el propósito de estimar la dosis absorbida por el paciente lo cual ha sido realizado con éxito durante varios años.

El tener un material de tamaño pequeño y una alta sensibilidad, han sido características que se han aprovechado en los estudios clínicos, pues estos se pueden insertar en aberturas en el cuerpo humano, antes de exponer al paciente a radiaciones ionizantes durante el diagnóstico y/o terapia. De esta manera, los médicos pueden determinar las dosis reales que el organismo está recibiendo durante estos procedimientos.

Algunos de los requisitos importantes para la utilización de materiales dosimétricos es sin duda que tenga un número atómico efectivo, equivalente al del tejido, así como una alta sensibilidad debido al pequeño tamaño del dosímetro que se utiliza, de tal modo que pueda mantenerse esta propiedad para mediciones in vivo. Además, los materiales para DTL no deben ser tóxicos, y si deberían tener un amplio intervalo lineal de respuesta a la dosis (Chen, 1997; McKeever, 1985)

## Dosimetría Termoluminiscente

La dosimetría por termoluminiscencia (DTL), aprovecha las propiedades de ciertos dieléctricos sólidos que, al recibir radiación ionizante o ultravioleta, atrapan en “trampas” naturales o artificiales de su red cristalina a electrones que fueron liberados por las radiaciones. Estos electrones, pueden ser forzados a ocupar centros luminiscentes mediante una adecuada estimulación térmica; en tal caso, se produce una emisión luminosa que es proporcional a la dosis de radiación recibida por el material dosimétrico y puede ser medida con un montaje experimental de TL. La premisa básica en el uso de TL en la dosimetría es que la intensidad de la TL puede ser relacionada, de una manera directa, a la dosis de radiación absorbida. En un sistema ideal, la señal de TL es directamente proporcional a la dosis absorbida en un amplio intervalo de dosis. La sensibilidad y amplio intervalo dinámico de TL en esta aplicación son inigualables por otras técnicas dosimétricas establecidas (Furetta, 1998).

Para que un material pueda ser utilizado en dosimetría TL, deben cumplir también con ciertos requisitos como lo son:

- Un amplio intervalo en el que la intensidad de la luminiscencia es lineal con la dosis absorbida,
- Una alta sensibilidad, es decir, una señal de TL alta por unidad de dosis absorbida. Esta es importante para su uso en la dosimetría personal y médica, así como en la vigilancia de la radiación ambiental.
- Desvanecimiento bajo, es decir, la capacidad de almacenar información dosimétrica durante mucho tiempo.
- Curva TL simple (con un pico aislado). Si están presentes varios picos, el protocolo de calentamiento del dosímetro es complicado.
- El espectro de luminiscencia debe coincidir con la máxima sensibilidad espectral del fotomultiplicador.
- El material dosimétrico TL debe ser mecánicamente fuerte, químicamente inerte, y resistente a la radiación.

Materiales de prueba en la esterilización de alimentos y otras aplicaciones similares requieren el uso de dosis muy altas de irradiación ( $10^2$  a  $10^6$  Gy) y la dosimetría

termoluminiscente (DTL) también ha encontrado aplicación en estos regímenes de dosis altas. Muchos materiales sufren de la aparición de la súper (supra) linealidad severa en estos niveles de dosis y, por lo tanto, el número de materiales que pueden ser utilizados en estas aplicaciones es un poco limitado.

Un desafío para el desarrollo de materiales DTL es la fabricación de materiales con una alta dosis de saturación, la cual define el límite superior de la dosis medible en este contexto.. Actualmente se distinguen varios grupos de materiales cuyas propiedades se estudian con respecto a los requisitos de dosimetría TL. Estos materiales incluyen haluros alcalinos y alcalinotérreos, cuyos representantes típicos son LiF y CaF<sub>2</sub>. Los siguientes son los sulfatos (MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>) y sulfuros (Mg, Sr, Ca, Ba), y óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, SiO<sub>2</sub> (Kortov, 2007).

### **Materiales Utilizados en DTL**

Algunos de los materiales que son utilizados en la DTL se observan en la tabla 2. Además se muestra el intervalo de dosis en los que son utilizados y el desvanecimiento o decaimiento de la señal con respecto al tiempo. Entre los diversos tipos de materiales utilizados en dosimetría se encuentra el LiF:Mg, Ti mejor conocido como TLD-100 el cual es un material con un número equivalente cercano al del tejido, además de poseer una buena sensibilidad, es quizás la mejor opción para la dosimetría de la radiación. Se ha utilizado comúnmente para fines médicos, sin embargo las características más cuestionables de TLD-100 para la dosimetría en radioterapia es la precisión, la existencia de desvanecimiento significativo y cambios en la sensibilidad. La respuesta TL de TLD-100 no es lineal para dosis grandes y su eficacia depende del campo de radiación (Shani, 1991).

Tabla 2. Materiales utilizados en DTL.

| <b>Materiales</b>                 | <b>Dosímetros</b> | <b>Intervalo</b>      | <b>Decaimiento</b> |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| LiF:Mg, Ti                        | TLD-100           | 10 $\mu$ Gy - 10 Gy   | 5-10% por año      |
| LiF:Mg, Cu, P                     | TLD-100H          | 1 $\mu$ Gy - 20 Gy    | 3% por año         |
| <sup>6</sup> LiF:Mg, Ti           | TLD-600           | 10 $\mu$ Gy - 20 Gy   | Despreciable       |
| <sup>6</sup> LiF:Mg, Ti           | TLD-600H          | 1 $\mu$ Gy - 20 Gy    | Despreciable       |
| CaF <sub>2</sub> :Dy              | TLD-200           | 0.1 $\mu$ Gy - 10 Gy  | 16% en dos semanas |
| CaF <sub>2</sub> :Mn              | TLD-400           | 0.1 $\mu$ Gy - 10 Gy  | 15% en 3 meses     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C | TLD-500           | 0.05 $\mu$ Gy - 10 Gy | 3% por año         |
| BeO                               | Thermalox 995     | 0.1 $\mu$ Gy - 50 Gy  | 7% por año         |

Fuente: Kortov, 2007.

Entre los óxidos desarrollados como dosímetros se encuentran el BeO, el cual presenta un número atómico efectivo cercano al de tejido (7.4), que es un importante factor para la dosimetría personal, además de mostrar excelentes propiedades termoluminiscentes cuando se dopa con distintas impurezas. Otros óxidos de importancia son GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanocerámicos, los cuales han sido ampliamente estudiados por sus características termoluminiscentes. Otro material utilizado como dosímetro es el CaF<sub>2</sub>, sin embargo, uno de los mayores problemas al utilizar este compuesto al natural es la complejidad de su curva de brillo por lo que se puede sintetizar y dopar con elementos de tierras raras para mejorar su desempeño. A pesar de esto, tiene un desvanecimiento de los picos de brillo sorprendentemente alto (McKeever, 1985).

El compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C es mucho más sensible a la radiación, se le considera el material con mayor rendimiento de TL conocido, el cual se asocia a un muy eficiente proceso de atrapamiento-desatrapamiento. Presenta una sencilla curva de brillo además de un tratamiento

térmico extremadamente simple, sin embargo posee un alto desvanecimiento, característica indeseable para aplicaciones dosimétricas (C. Furetta, 1998).

Se han realizado varias investigaciones con relación a la búsqueda de otros tipos de materiales que pueden ser utilizados en dosimetría, tratando de mejorar las características que los materiales comerciales actualmente empleados tienen, con el objetivo de desarrollar un dosímetro con mayor rendimiento y mejor desempeño para dosimetría termoluminiscente. En la búsqueda de estos materiales se han obtenido diversos resultados. Por ejemplo, se han desarrollado películas de  $ZrO_2$  sin dopar y dopadas con tierras raras de los cuales los resultados obtenidos al irradiarlos con luz UV y visible han sido satisfactorios, la curva TL de  $ZrO_2:Eu$  mostró tres máximos centrados en  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $290\text{ }^\circ\text{C}$  y  $390\text{ }^\circ\text{C}$ . También se encuentran resultados del óxido de zirconio dopado con praseodimio, las cuales muestran en su curva de brillo un pico TL a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  después de la exposición a luz UV (Azorín, 1999; Rivera 2002).

Recientemente nuestro grupo de trabajo reportó la caracterización TL de  $Sc_2TiO_5$  expuesto a radiación beta. Este compuesto presentó características favorables para considerarlo como un posible dosímetro. La dosis-respuesta TL fue lineal en un intervalo amplio de dosis y con saturación en niveles de dosis alta (mayor a  $1500\text{ Gy}$ ). Los máximos están situados en la curva de brillo a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $317\text{ }^\circ\text{C}$ . Se encontró que el compuesto presentó una buena reproducibilidad con una desviación estándar de menos de  $1\%$  (I. C Muñoz y col, 2014).

También se reportaron las características de  $Sc_2O_3$  expuestos a la irradiación de partículas beta. Dicho óxido es un material prometedor para aplicaciones de dosimetría TL pues en las curvas de brillo se muestran dos máximos situados en  $74\text{ }^\circ\text{C}$  y  $192\text{ }^\circ\text{C}$ , aunque presenta un fading un poco irregular, y se necesita más investigación sobre este material óxido (F. Brown y col, 2014).

El  $Sc_2O_3$  tiene una alta densidad en sitios catiónicos, y su empaquetamiento, favorece las transferencias de energía eficientes pues posee una red cúbica pequeña. Los estudios realizados con  $Sc_2O_3$  se basan principalmente en material dopado (Lupei y col, 2008).

Con el objetivo de observar el efecto de sinergia entre ambos materiales,  $Sc_2TiO_5$  y  $Sc_2O_3$ , además de que se sabe que la mezcla de óxidos en diferentes proporciones pueden controlar las propiedades de ciertos semiconductores (Fahim y Col, 2003), se consideró en este trabajo obtener una mezcla en equilibrio de los mismos, y adicionalmente activarlos mediante la introducción de europio.

El ion europio es una tierra rara típicamente conocida como activador de la TL, debido a que introduce nuevos estados metaestables a la banda prohibida, con lo que se mejora la eficiencia del proceso de TL. Con base en lo antes expuesto, en este trabajo se realizó la síntesis de una mezcla de óxidos,  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , para investigar su posible uso en dosimetría TL.



## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales y Equipo

Crisol de alta alúmina

Mortero de ágata

Molde de acero Carver modelo 4359

Prensa hidráulica Carver modelo C

Horno Thermolyne modelo FB1300

Difractómetro de rayos x de polvos Bruker AXS D8 ADVANCE

Microscopio electrónico Jeol modelo JSM-5410LV

Lector TLD Harshaw 3500 Thermo Scientific

Irradiador de alberca profunda Gamma beam que aloja fuentes de  $^{60}\text{Co}$

### Reactivos

Óxido de escandio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) rare metallic 99.9%

Óxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) rare metallic 99.9%

Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) rare metallic 99.9%

Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) Merck 99.9% para análisis

## Metodología

### Síntesis

En este trabajo se llevaron a cabo dos reacciones, la primera para la síntesis de titanato de escandio ( $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ) y con este producto, una segunda reacción de la cual se obtuvo una mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Para la síntesis del titanato de escandio ( $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ) se realizó una reacción en estado sólido en relación molar 1:1 de óxido de escandio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).



El procedimiento consistió en añadir en un mortero de ágata 0.63 g de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y 0.37 g de  $\text{TiO}_2$  los cuales fueron mezclados y sometidos a molienda de 25 minutos. Durante el proceso se añadió alcohol etílico para una mayor homogenización de la mezcla. Posteriormente se moldearon pastillas de 1 g empleando un molde de acero y una prensa hidráulica, mismas que se colocaron en un crisol de alta alúmina para llevarlas a horneado a una temperatura de 1200 °C durante 48 h. El producto  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  fue caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), a partir de los patrones de difracción se confirmó la obtención del producto

El  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  obtenido se hizo reaccionar con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en proporción de 5% molar para obtener  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ . El procedimiento empleado para la síntesis de la mezcla de óxidos fue similar al que se utilizó para el titanato de escandio. En este caso se colocaron 0.08 g de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y se mezclaron con 0.92 g de  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ .



En una prensa hidráulica fueron preparadas pastillas empleando 1 g de la mezcla de óxidos. Posteriormente las pastillas fueron llevadas a un crisol de alta alúmina para su calcinación en un horno calibrado a 1100 °C durante 48 h. El producto de esta reacción fue caracterizado estructuralmente mediante DRX y MEB.

## **Caracterización por Difracción de Rayos X de Polvos**

Para determinar las fases presentes en el producto de reacción se procedió a pulverizar la muestra en un mortero de ágata, para su caracterización por difracción de rayos X de polvos en el equipo Bruker AXS D8, equipado con una fuente de radiación de Cu y monocromador de grafito. Este procedimiento se realizó durante la síntesis en repetidas ocasiones hasta que el patrón de difracción no cambió después de tratamientos térmicos sucesivos.

## **Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido**

Las muestras del producto de la reacción en el equilibrio, fueron analizadas por MEB en un microscopio electrónico marca Jeol modelo JSM-5410LV.

## **Caracterización Termoluminiscente**

Con el fin de conocer las propiedades TL de la mezcla de óxidos sintetizada, se llevaron a cabo algunos experimentos que establecen aspectos importantes del material para su posible aplicación dosimétrica. A continuación se describe a detalle cada propiedad TL evaluada.

**Comportamiento Dosis-Respuesta.** Este experimento se llevó a cabo para determinar la región de comportamiento lineal de la señal TL integrada en función de la dosis así como también observar las características que presenta la curva de brillo.

Se utilizaron pastillas de 60 mg, las cuales fueron previamente sinterizadas a 1100°C durante 2 h, con el propósito de facilitar su manejo. Las muestras fueron expuestas a radiación gamma de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  alojada en el irradiador Gamma beam 651PT instalado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Todas las medidas de termoluminiscencia se realizaron en una atmósfera de nitrógeno para evitar la aparición de señales espurias. El intervalo de dosis para este estudio fue de 150-1700 Gy, las curvas de brillo se obtuvieron en un

equipo lector Harshaw TLD 3500 calentando la muestra hasta 400 °C. Para la interpretación de los resultados se graficó la intensidad total del área de la curva de brillo (TLI) contra la dosis.

**Reproducibilidad.** La reproducibilidad de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  se evaluó mediante la exposición de la muestra a una dosis fija de 500 Gy de radiación gamma y la lectura inmediatamente después de la irradiación, en el lector TL Harshaw 3500. El procedimiento se repitió durante 10 ciclos de irradiación-lectura, con el objetivo de conocer las posibilidades de reutilización de los materiales tras varios ciclos de irradiación-lectura, y así descartar un posible daño por radiación en el material.

**Desvanecimiento de la señal TL.** Este experimento se realizó para conocer y establecer la pérdida de información en los materiales respecto a la radiación absorbida, con el tiempo de almacenamiento en la oscuridad.

El comportamiento fading o desvanecimiento de la señal TL, se obtuvo mediante la irradiación de la muestra a una dosis fija de 500 Gy. La dosis fue obtenida de la región lineal de la gráfica de dosis vs respuesta. Posterior a la irradiación de la muestra, se obtuvo la curva de brillo a tiempo cero almacenando las muestras en la oscuridad. El procedimiento se repitió variando el tiempo de almacenamiento en el intervalo comprendido de 0 h hasta 48 h. Finalmente, se graficó la TL integrada obtenida de la curva de brillo contra el tiempo.

**Resolución de la curva de brillo con el método de McKeever.** Este experimento permite estimar el número y posición de los picos termoluminiscentes individuales que componen a una curva de brillo compleja. En este procedimiento la muestra fue irradiada a una dosis fija de 500 Gy de radiación gamma, posteriormente se obtuvo la lectura TL a una razón de calentamiento de 2°C/s hasta una temperatura dada  $T_{\text{stop}}$ , la muestra es enfriada a temperatura ambiente y de nuevo sometida a calentamiento para obtener el remanente de la curva de brillo. Se repitió el procedimiento pero incrementando la  $T_{\text{stop}}$  en 10 °C. Se graficó la temperatura máxima del primer pico ( $T_m$ ) contra la temperatura de calentamiento ( $T_{\text{stop}}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización por Difracción de Rayos X de Polvos

La figura 13 muestra el difractograma de rayos X de polvos de la mezcla tratada térmicamente a 1100 °C por 48 horas. Puede observarse que los picos de difracción coinciden con aquellos correspondientes en las fases  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (tarjetas número 00025-1333, 00-042-1463, 01-087-1852, respectivamente de la base de datos del JCPDS (Joint Comite Patron Diffraction Sheet). Confirmando la obtención de los óxidos esperados mediante reacción de estado sólido.

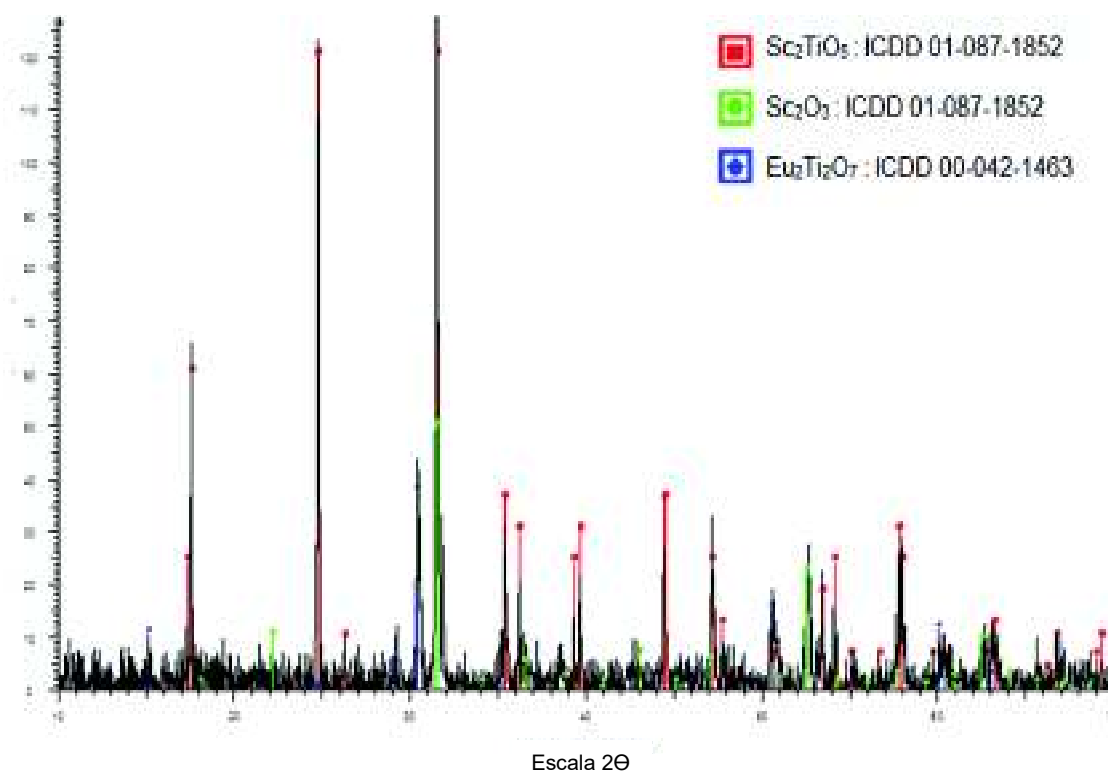


Figura 13. Difractograma de rayos X de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

## Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

La micrografía mostrada en la figura 14 exhibe tres zonas de distintas tonalidades, las cuales representan las tres fases presentes en la mezcla,  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Se distinguen gránulos de entre 2 y 3  $\mu\text{m}$  con bordes redondeados; cúmulos con dimensiones de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  y pequeños gránulos blancos, cuyas dimensiones son menores a 1  $\mu\text{m}$  y que se presentan en formas irregulares.

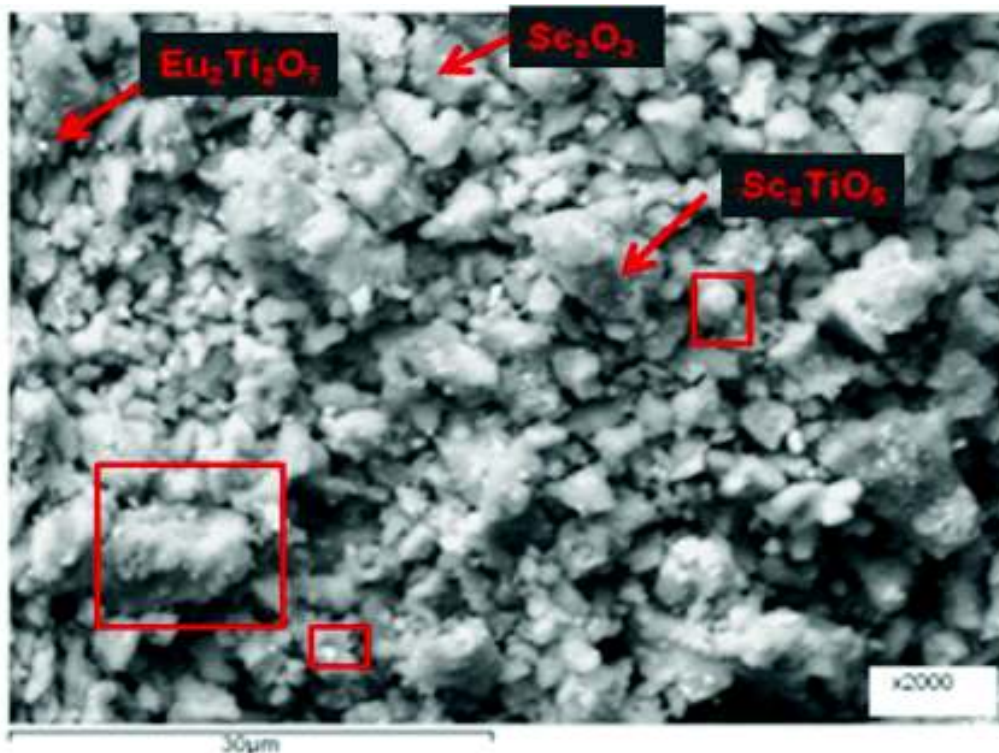


Figura 14. Microscopía electrónica de barrido de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

## Caracterización Termoluminiscente (TL)

Para conocer la posible aplicación de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  se llevaron a cabo estudios de respuesta a la dosis, la reproducibilidad y desvanecimiento de la señal TL. Además, para caracterizar la curva de brillo se llevó a cabo el experimento Tm-Tstop de McKeever. En todos los experimentos se utilizaron muestras moldeadas en forma de pastilla cuyo diámetro fue de 6 mm, 0.5 mm de espesor y masa de 0.060 g. Las pastillas fueron sinterizadas a 1100 °C durante 2 h para facilitar su manejo y evitar pérdida de masa. A continuación se describen los resultados obtenidos en dichos estudios.

### Dosis-Respuesta

Las curvas de brillo obtenidas en el experimento de dosis–respuesta aparecen en la figura 15. La forma de la curva de brillo resultó muy similar a dosis relativamente bajas que a las dosis más elevadas empleadas en el experimento. La curva de brillo mostró dos máximos prominentes, el primero centrado a 151 °C y el segundo localizado alrededor de 260 °C. Acompañando al primer máximo, aparece un pequeño hombro del lado de menor temperatura. Particularmente, el máximo a 260 °C es de interés para aplicaciones dosimétricas debido a que se encuentra en el intervalo de temperatura adecuado para dicho propósito (200 °C- 300 °C). La intensidad de los máximos y del hombro en la curva de brillo, aumentó al incrementarse la dosis sin que se observe desplazamiento en su posición, lo cual refleja un posible mecanismo de primer orden para el fenómeno de TL que presenta el material. Esto quiere decir que el electrón es liberado de su trampa y se recombina liberando un fotón de luz sin que ocurra reatrapamiento. Ahora bien, la forma de la curva de brillo obtenida, que contiene picos anchos, es característica de materiales óxidos en los que es también típico encontrar picos de brillo cercanamente traslapados (F. Brown y col., 2014; I. C Muñoz y col, 2014).

En la figura 16 se presenta el comportamiento de la termoluminiscencia integrada (TLI) de  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  con respecto a la dosis, en el intervalo de 150 Gy a 1700 Gy. Se distingue una primera región en donde se observa linealidad entre la intensidad TLI y la dosis de exposición misma que abarca el intervalo de 150 Gy a 600 Gy. A dosis más elevadas el

comportamiento se aleja de la linealidad y finalmente a partir de 1000 Gy se muestran indicios de saturación de la señal TLI.

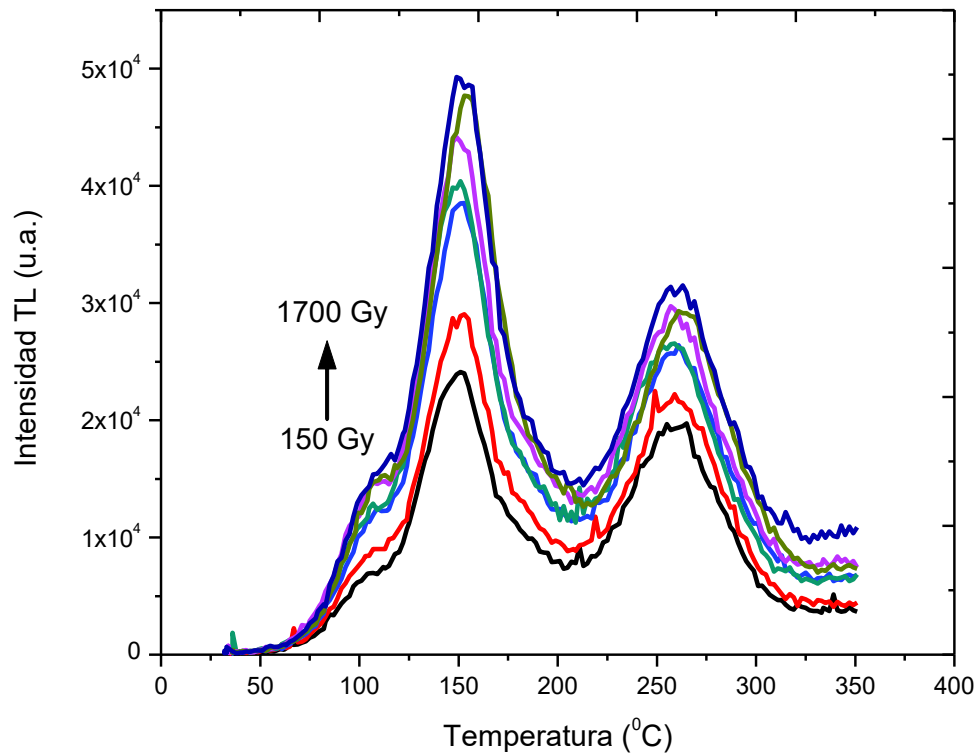


Figura 15. Selección de curvas de brillo de  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  al ser expuestas a radiación gamma en el intervalo de 150-1700 Gy.

Estos resultados sugieren como posibles aplicaciones para este material la detección de radiación en dosis altas, por ejemplo en plantas nucleares, así como en accidentes que involucren materiales radiactivos.



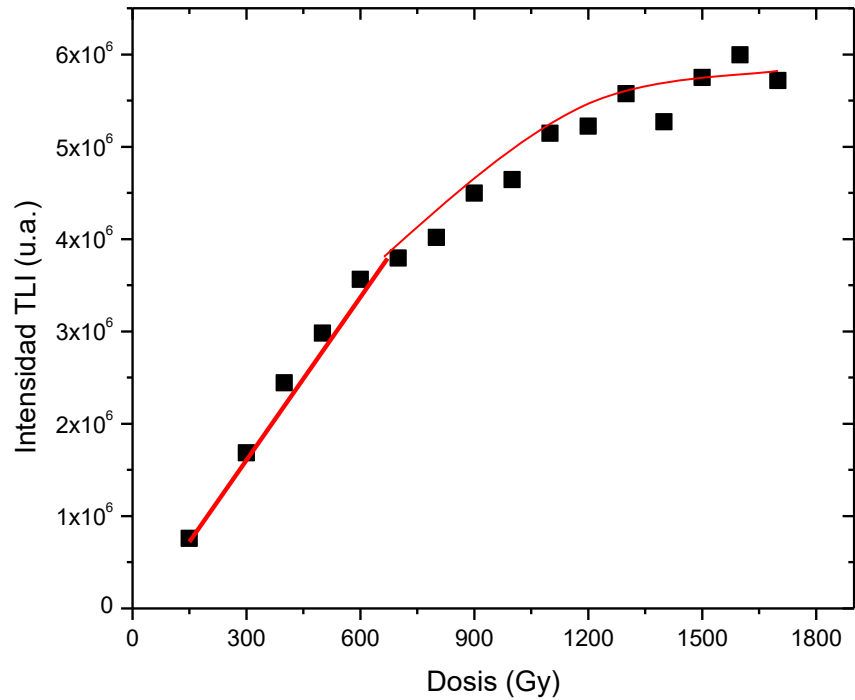


Figura 16. Intensidad TL Integrada con respecto a la dosis para la mezcla de óxidos expuesta a radiación gamma.

### Reproducibilidad

Se llevó a cabo el experimento de reproducibilidad de la señal TL empleando, como ya se mencionó, muestras con una masa de 0.060 g moldeadas en forma de pastilla y sinterizadas a 1100 °C por 2 horas. La dosis empleada en este experimento fue de 500 Gy, misma que se estableció a partir del intervalo de comportamiento lineal encontrado en el experimento de dosis respuesta.

En la figura 17 se muestran las curvas de brillo generadas durante el experimento, la dosis de exposición fue de 500 Gy. Se observa que la estructura de la curva prácticamente no cambia respecto al número de ciclos repetidos de irradiación-lectura llevados a cabo, lo que refleja estabilidad del material en el reuso para mediciones consecutivas de radiación.

Como se observa en la figura 18, inicialmente la muestra se presenta inestable pero después del cuarto ciclo ya muestra mejor comportamiento. La desviación estándar encontrada es del 2.02 % lo cual nos indica que se tiene una reproducibilidad aceptable para su uso en dosimetría. Es posible que un protocolo de calentamiento, previo a la irradiación y lectura de la muestra, mejoraría el desempeño del material en los primeros ciclos de irradiación-lectura.

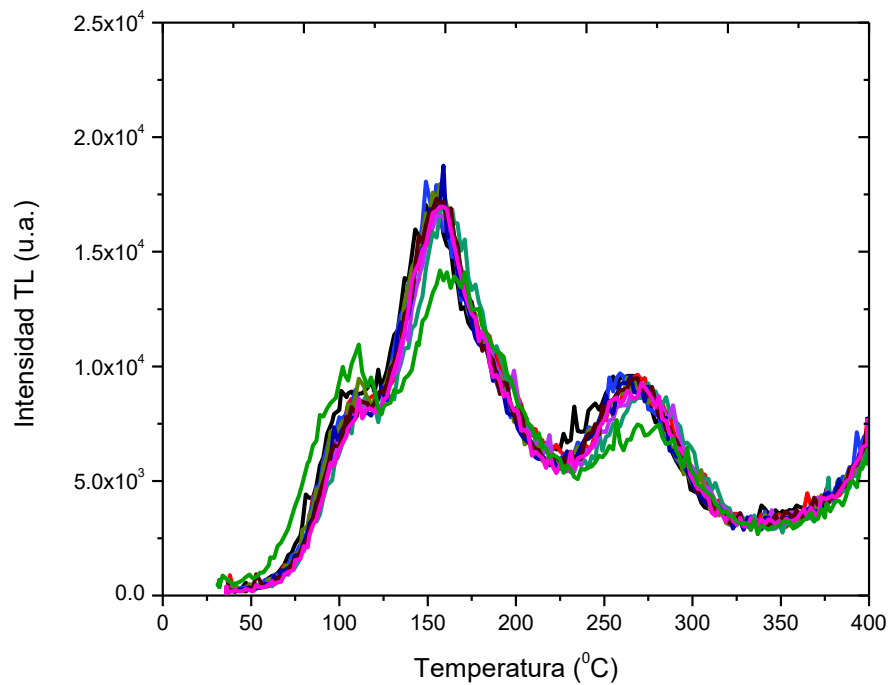


Figura 17. Curvas de brillo obtenidas en el experimento de reproducibilidad irradiando la muestra a dosis de 500 Gy.

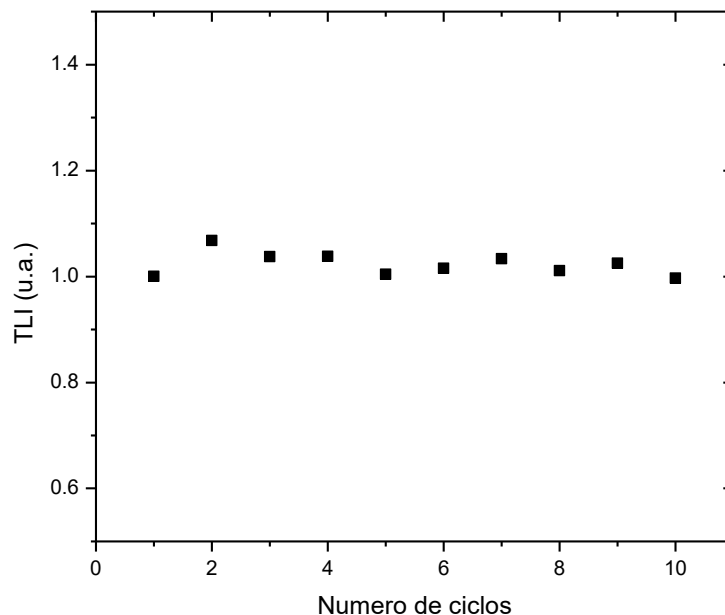


Figura 18. TL integrada, normalizada con respecto a la primera lectura TL, en función del número de ciclos.

### Desvanecimiento de la Señal Termoluminiscente

Para observar la liberación de trampas no intencional con el tiempo, que presenta un material, se llevó a cabo el experimento de desvanecimiento de la señal TL, también llamado fading. En este experimento se irradió la muestra a una dosis fija dentro del intervalo lineal, se almacenó en la oscuridad a temperatura estable por un tiempo determinado y luego se obtuvo su curva de brillo. El procedimiento se repitió variando el tiempo de almacenamiento.

En la figura 19 se muestran las curvas de brillo de una muestra seleccionada, obtenidas en el experimento del desvanecimiento de la señal TL de la mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$ . La dosis de exposición fue de 500 Gy y los tiempos de almacenamiento fueron de 0 h, 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 20 h y 48 h a la temperatura del laboratorio, aproximadamente 22 °C.

Como se puede apreciar en la figura 19 el hombro situado alrededor de los 110 °C desaparece después de la primera lectura, lo que impacta claramente la primera parte de la curva mostrada en la figura 20. Se observa que la estructura de la curva de brillo se mantiene a lo largo de todo el experimento (figura 19) lo cual sugiere la estabilidad del material con el tiempo. Sin embargo, el primer máximo situado en 151 °C decrece su intensidad a partir de las 8 h de almacenamiento.

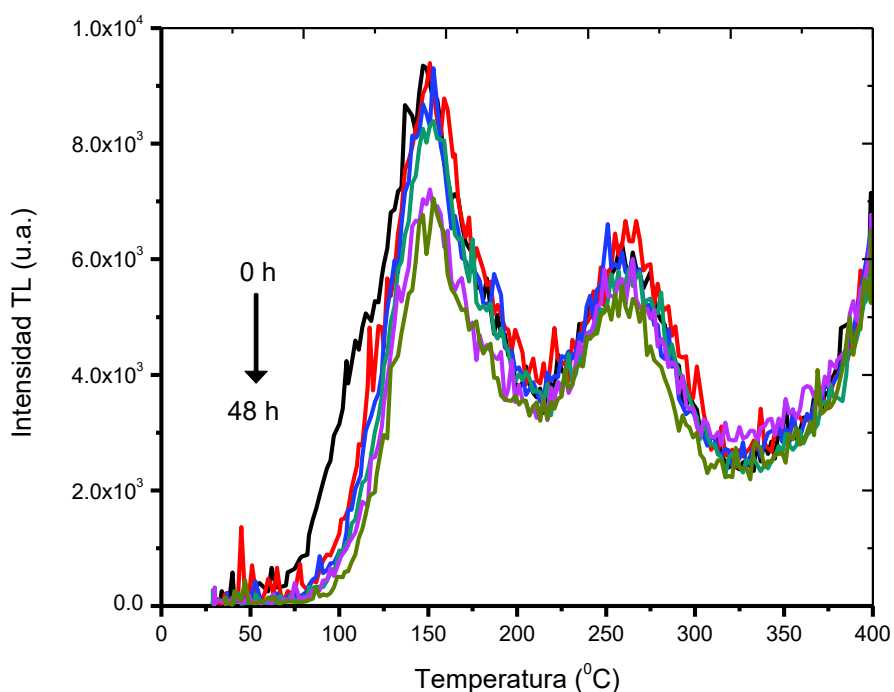


Figura 19. Curvas de brillo obtenidas a diferentes tiempos de almacenamiento en el intervalo de 0 h a 48 h, tras la irradiación a 500 Gy con radiación gamma.

El máximo más interesante que está situado a 260 °C, permanece prácticamente sin cambios desde 0 hasta 48 h, tanto en su estructura como en su intensidad. Esto es relevante dado que dicho máximo puede aislarse, mediante calentamiento, para que sirva en la detección de radiación por dosimetría TL.

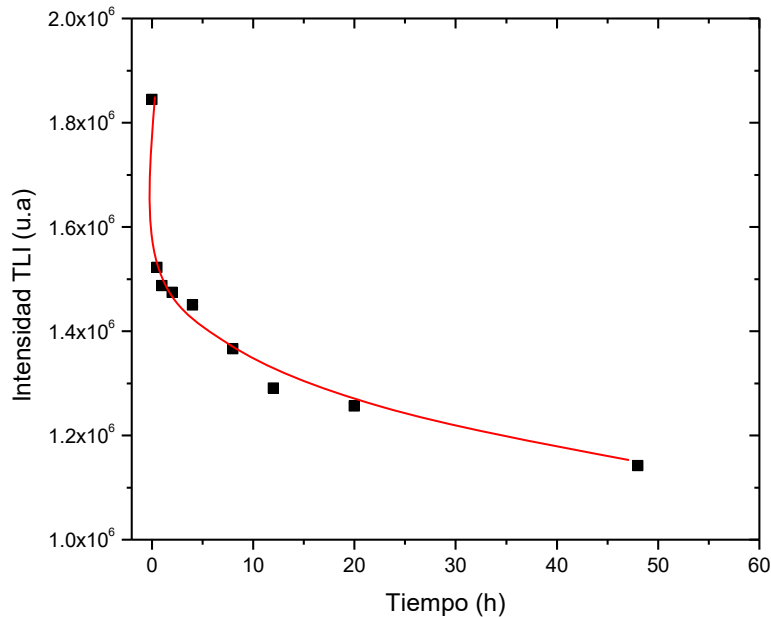


Figura 20. Desvanecimiento de la señal TLI de  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  en el intervalo de 0 a 48 h.

En la figura 21 se observa que el máximo de mayor interés para aplicaciones dosimétricas, centrado en 261 °C es relativamente estable, ya que su estructura y posición prácticamente no cambia mientras que el valor de intensidad TL integrada, (figura 22), se reduce en 3% después de 12 h de almacenamiento en la oscuridad y en 11 % después de 48 h.

### Resolución de la Curva de Brillo con el Método de McKeever

En 1980 S.W.S. McKeever describió un método para estimar el número de picos termoluminiscentes individuales en la envolvente de una curva de brillo compleja. El método consiste en calentar la muestra a una temperatura  $T_{stop}$ , dejar enfriar a temperatura ambiente y de nuevo calentar registrando la curva de brillo remanente. La posición del primer máximo  $T_{max}$  en la curva de brillo obtenida, se grafica versus la  $T_{stop}$  y de esta gráfica se obtienen las posiciones aproximadas de los picos TL más prominentes.

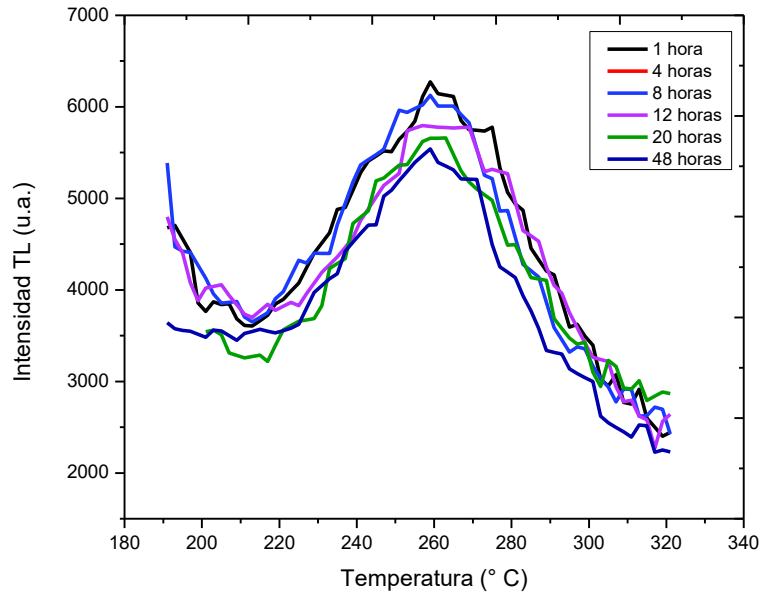


Figura 21. Curvas de brillo obtenidas para la mezcla de óxidos a partir de 190 °C hasta 320 °C, donde se muestra el comportamiento del máximo centrado en 260 °C.

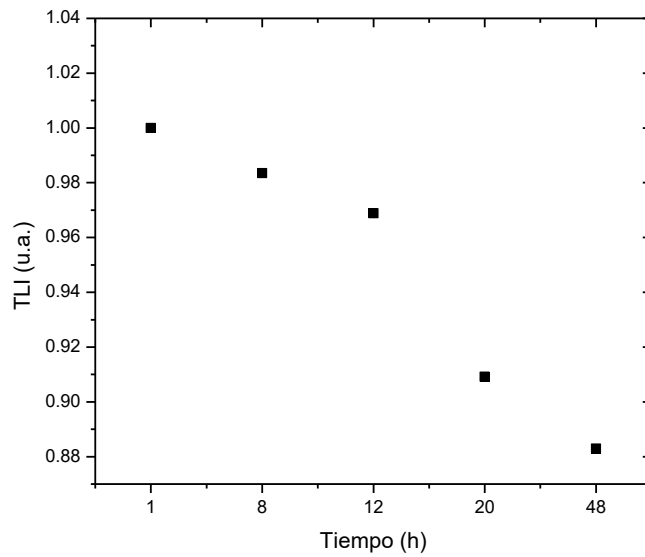


Figura 22. Intensidad TL integrada, normalizada con respecto a la primera lectura TL en función del tiempo, para el pico de brillo en 260 °C.

Para una curva de brillo que consiste de un solo pico de brillo, se obtendrá una gráfica  $T_{max}$  vs  $T_{stop}$  la cual será simplemente una recta de pendiente cero, como se representa en la figura 23(a), ( $T^* = T_{max}$ ).

En una curva de brillo que contenga varios picos de brillo de primer orden bien separados, la gráfica  $T_{max}$  vs  $T_{stop}$  exhibe una forma característica de escalones en los cuales cada región plana corresponde a un pico individual. Cuando ocurre traslape entre los picos, la temperatura  $T^*$  no necesariamente es igual a  $T_{max}$ , la gráfica  $T_{max}$  vs  $T_{stop}$  tendría el aspecto que se muestra en la figura 23(b).

En el caso de que se presenten una serie de picos cercanamente traslapados, la gráfica  $T_{max}$  vs  $T_{stop}$  resulta más llana, de manera que los valores de  $T_{max}$  correspondientes a las regiones planas sólo pueden usarse como un indicador de la posición de los picos individuales.

Conforme se presenta mayor traslape entre los picos la tendencia es hacia la existencia de una distribución quasi-continua de picos, y en consecuencia de centros de atrapamiento, el resultado en este caso es el surgimiento de una línea continua de pendiente 1, este caso esta esquematizado en la figura 23(c).

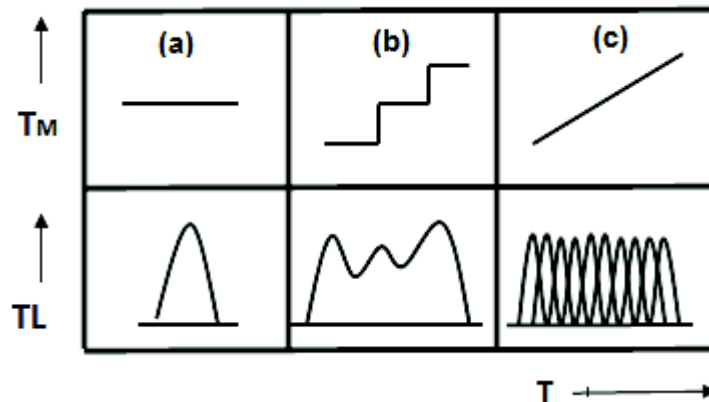


Figura 23. Curvas de  $T_m$ - $T_{stop}$  para picos  $TL$  de primer orden.  $TL$  (respuesta termoluminiscente),  $TM$  (temperatura máxima).

Fuente: McKeever, 1980

La situación es más complicada cuando se tiene una serie de picos de segundo orden. La figura 24 representa estos casos. La gráfica  $T_{stop}$  vs  $T_{max}$ , es mucho más lisa pero la interpretación es similar al caso de primer orden, es decir, cada región plana corresponde a la presencia de un pico individual (McKeever, 1980).

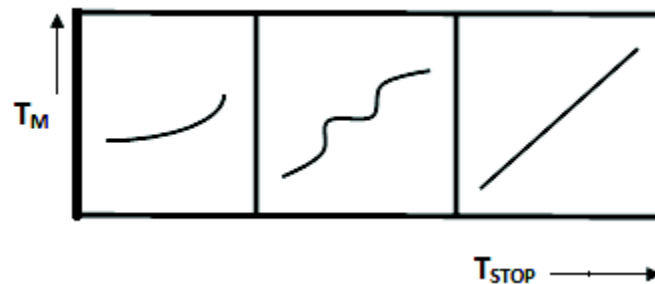


Figura 24. Curvas de  $T_m$ - $T_{stop}$  para picos TL de segundo orden.

Fuente: McKeever, 1980

Para la mezcla de óxidos estudiada en este trabajo de tesis, se tiene como resultado las distintas curvas de brillo que se observan en la figura 25, donde cada gráfica tiene un  $\Delta T=10$  °C en la  $T_{stop}$  y el intervalo de temperaturas del estudio fue desde 70 °C hasta 280 °C. Así también, la gráfica  $T_{stop}$  vs  $T_{max}$  mostrada en la figura 26 presenta las características que se asocian a la de una curva de brillo que contiene una serie de picos con un traslape muy significativo. En la primera parte se puede identificar una región plana que podría ser indicativa de la posición aproximada de un pico de brillo, esto es, de la posición de un centro de atrapamiento. Este pico estaría situado alrededor de  $T_{max}=157$  y  $159$  °C. Enseguida se observa una segunda serie de puntos, que describen casi una recta desde  $T_{max}=261$  °C. Si comparamos los valores de los máximos mostrados en las curvas de brillo del experimento de dosimetría, se encuentra cierta coincidencia (150 y 261 °C).



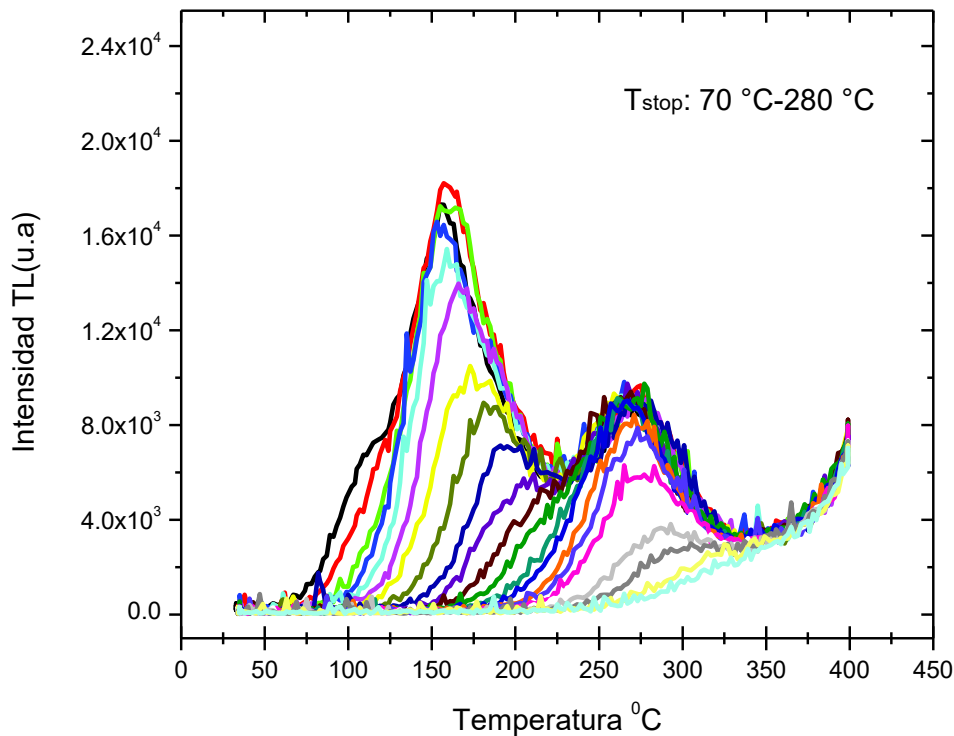


Figura 25. Curvas de brillo obtenidas con el método  $T_m$ - $T_{stop}$  de McKeever para la mezcla de óxidos.

Con base en los fundamentos teóricos expuestos al inicio de este apartado, se puede decir que la forma lisa de la curva  $T_{stop} - T_{max}$  obtenida experimentalmente, sugiere la presencia de picos de brillo traslapados. Es posible que otros picos adicionales superpuestos también estén presentes, pero que debido a la sensibilidad de la técnica, no haya sido posible revelarlos en la gráfica. Por otro lado, recordemos que en el experimento dosis-respuesta, los máximos se muestran sin cambio en su posición al incrementar la dosis, sugiriendo una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado. Los resultados de este experimento también coinciden con la predicción de una cinética de primer orden para el caso de picos de brillo cercanamente traslapados.

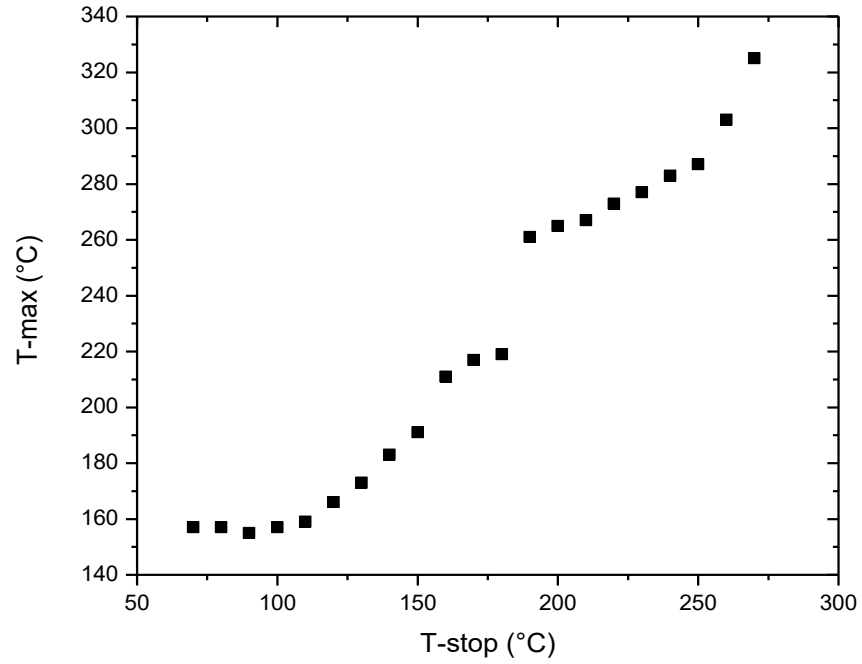


Figura 26. Método  $T_m$ - $T_{stop}$  de McKeever aplicado a la mezcla de óxidos  $Sc_2TiO_5:Eu_2Ti_2O_7:Sc_2O_3$ , donde cada región plana corresponde a un máximo.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó en el laboratorio la mezcla de óxidos en equilibrio  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  la cual se caracterizó por DRX y MEB.

La curva de brillo de la mezcla de óxidos mostró dos máximos prominentes el primero centrado a 151 °C y el segundo a 260 °C, acompañados por un hombro aproximadamente a 110 °C.

Al aumentar la dosis aumenta la intensidad de los máximos pero sin que haya desplazamiento en su posición, lo que sugiere una cinética de primer orden del fenómeno TL observado.

Se identificó la región lineal del comportamiento dosis-respuesta en el intervalo de 150 Gy a 600 Gy con indicios de saturación a partir de los 1000 Gy.

El material presentó buena reproducibilidad de la señal TLI ya que arrojó una desviación estándar del 2.02 %, un porcentaje aceptable en dosimetría.

El máximo que se encuentra a 260 °C no presentó cambios significativos en su intensidad ni en la estructura del pico de brillo, con el tiempo de almacenamiento. Es posible que mediante un tratamiento térmico, este máximo pueda aislarse y ser utilizado en dosimetría.

Con el procedimiento de  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  de McKeever se obtuvieron dos regiones planas las cuales indican la posición de un máximo en la curva, una alrededor de los 157 °C y otro a 261 °C, valores comparables con los encontrados en el experimento de dosimetría.

La mezcla de óxidos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Sc}_2\text{O}_3$  presenta buenas propiedades TL lo que indica que podría ser utilizado en dosimetría de altas dosis.

## RECOMENDACIONES

Obtener información sobre los parámetros cinéticos que caracterizan las trampas involucradas en la emisión de luz como lo es la energía de activación y el factor de frecuencia.

Además, se recomienda establecer un protocolo de calentamiento para aislar el máximo que nos interesa (260 °C) debido a su posible aplicación en dosimetría.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alcaraz Baños, (2001). *Bases físicas y biológicas del radiodiagnóstico médico*. Universidad de Murcia.
- Arshak, K., Arshak, A., Zleetni, S., & Korostynska, O. (2004). Thin and thick films of metal oxides and metal phthalocyanines as gamma radiation dosimeters. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 51(5), 2250-2255.
- Atkins, (2005). *Shriver & Atkins química inorgánica*. Mexico, D.F.: McGraw-Hill.
- Azorin N, J (1999). *Thermoluminescence of films of metal oxides and its application to the dosimetry low energy ionizing radiation*, international conference: EPR Dosimetry-Present and Future; 12. National Congress on Solid State Dosimetry; Mexico City (Mexico); Mexico City (Mexico); 22-24 Sep 1999; 22-24 Sep 1999.
- Brown, F., Alvarez-Montaña, V. E., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Orante-Barrón, V. R., Borbón-Núñez, H. A. Castaño, V. M. (2014). Thermoluminescence of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposed to beta-particle irradiation. *Optical Materials*, 36(4), 820-822.
- Brown, (1993). *Química : la ciencia central*. México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Chen, (1997). *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. Singapore; River Edge, N.J.: World Scientific.
- Christen, H. R. (1977). *Fundamentos de la química general e inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Cura Rodríguez, (2009). *Radiología esencial*. Madrid: Editorial Médica Panamericana.
- E, F. L., & Myron, P. (2001). Biologic responses to low doses of ionizing radiation: Detriment versus hormesis. Part 1. Dose responses of cells and tissues. *The Journal of nuclear medicine (1978)*, 42(7), 17N-27N.
- Fahim, F. K., Arshak, K. I., y Korostynska, O.(2003, October). Hybrid oxide mixtures as radiation sensors. In sensors, 2003. Proceedings of IEEE (Vol. 1, pp 84-87). IEEE.
- Finestres Zubeldia, (2012). *Protección en radiología odontológica*. Barcelona: Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Furetta, (1998). *Operational thermoluminescence dosimetry*. Singapore; River Edge, N.J.: World Scientific.
- Gautreau, R. S. W. (1982). *Física moderna*. Milano: Etas libri.
- Hill, (1999). *Química para el nuevo milenio*. México: Prentice-Hall : Pearson : Addison-Wesley.
- Housecroft, (2006). *Química Inorgánica*. España: Person Prentice Hall.
- Jorba, (1996). *Radiaciones ionizantes : utilización y riesgos*. Barcelona: Edicions UPC.

- Kortov, V. (2007). Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. *Radiation Measurements*, 42(4–5), 576-581.
- Kotz, (2005). *Química y reactividad química*. Mexico: Thomson.
- Lupei, A., Lupei, V., Gheorghe, C., & Ikesue, A. (2008). Excited states dynamics of Er<sup>3+</sup> in Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic. *Journal of Luminescence*, 128(5–6), 918-920.
- McKeever, (1980). On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks. *PSSA physica status solidi (a)*, 62(1), 331-340.
- McKeever, (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge [Cambridgeshire]; New York: Cambridge University Press.
- McKeever, (1995). *Thermoluminescence dosimetry materials : properties and uses*. Ashford, Kent, England: Nuclear Technology Pub.
- Mercado U, (2007), *La física de las radiaicones y dosimetria*, cinvestav.
- Muñoz, I. C., Brown, F., Durán-Muñoz, H., Cruz-Zaragoza, E., Durán-Torres, B., & Alvarez-Montaño, V. E. (2014). Thermoluminescence response and glow curve structure of Sc<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> β-irradiated. *Applied Radiation and Isotopes*, 90(0), 58-61.
- Rivera, T., Azorin, J., Falcony, C., Garcia, M., & Martinez, E. (2002). Thermoluminescent response of ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup> PTFE prepared in Mexico to 90Sr/90Y beta particles. *Radiation protection dosimetry*, 100(1-4), 317-319.
- Rivera, T., Roman, J., Azorín, J., Sosa, R., Guzmán, J., Serrano, A. K., Alarcón, G. (2010). Preparation of CaSO<sub>4</sub>:Dy by precipitation method to gamma radiation dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(4–5), 623-625.
- Shani, G. (1991). *Radiation dosimetry : instrumentation and methods*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Smart, (2005). *Solid state chemistry : an introduction*. Boca Raton: CRC Press.
- Smart, (1995). *Química del estado sólido : una introducción*. Wilmington (Delaware, E.U.A.): Addison-Wesley Iberoamerica.
- Stabin, M. G. (2007). *Radiation protection and dosimetry an introduction to health physics*.
- Tsoufanidis, N. (1983). *Measurement and detection of radiation*. Washington; New York: Hemisphere Pub. Corp. ; McGraw-Hill.
- West, A. R. (2013). *Solid State Chemistry and its Applications*.
- Yang, X.-B., Xu, J., Li, H.-J., Bi, Q.-Y., Su, L.-B., Cheng, Y., & Tang, Q. (2009). Thermoluminescence properties of carbon doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) crystal. *Journal of Applied Physics*.

Yu, F., Yang, J., Delsing, A., & Hintzen, B. (2010). Preparation, characterization and luminescence properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering additive. *Journal of Luminescence*, 130(12), 2298-2304.

<http://induquimtec.blogspot.mx/>, 2012.

<http://thetuzaro.wordpress.com>, 2012.