



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN  
POLÍMEROS Y MATERIALES**

**MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ÓXIDO DE ZINC CON  
MAGNESIO: ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE  
LA RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES  
ELECTRÓNICAS Y TERMOLUMINISCENTES**

**TESIS**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

Por

**M.C. HUGO ALEJANDRO BORBÓN NUÑEZ**

**Hermosillo, Sonora.**

**Enero del 2015**

# 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

## **APROBACIÓN DE TESIS**

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Doctorado de Hugo Alejandro Borbón Nuñez han dictaminado:

Que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

---

Dra. Catalina Cruz Vázquez  
Presidente

---

Dr. Francisco Brown Bojórquez  
Secretario

---

Dr. Jorge Gaspar Armenta  
Sinodal

---

Dr. Pedro Salas Castillo  
Sinodal Externo

---

Dr. Rodolfo Bernal Hernández  
Sinodal

---

Dr. Victor Ramón Orante Barrón  
Sinodal Suplente

Dedica con mucho amor para Kenia y Danna Fernanda,  
que son mi razón para seguir adelante

Con cariño para mis padres, José Trinidad y Raquel: por lo  
mucho que me han enseñado.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la vida, y permitirme llegar a cumplir esta meta.

Expreso mi agradecimiento al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo este proyecto de Investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial para la Dra. Catalina Cruz Vázquez y el Dr. Rodolfo Bernal Hernández, por todo su apoyo y muy acertada asesoría durante mi formación académica.

Al Dr. Jorge Gaspar Armenta, por su asesoría académica y apoyo brindado durante la elaboración de este trabajo.

A los miembros del comité evaluador, Dr. Francisco Brown Bojórquez, Dr. Víctor Ramón Orante Barrón y Dr. Pedro salas Castillo por su desinteresado trabajo de revisión y por sus acertadas recomendaciones.

A mis hermanos, Edgar y Gildardo, que siempre han tenido palabras de aliento hacia mi y me han brindado su apoyo incondicional.

Al Departamento de Investigación en Física y al Área de Cómputo de Alto Rendimiento de la Universidad de Sonora, por facilitarme sus instalaciones y permitirme efectuar los cálculos teóricos de este trabajo.

A los maestros del Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales por sus invaluable enseñanzas.

A todos los miembros y ex-miembros del GIMM por sus consejos, pero sobre todo por haberme brindado su amistad.

A todos mis compañeros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, por su apoyo para y sobre todo por brindarme su amistad de forma incondicional.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
ÍNDICE	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	xii
RESUMEN	xiii
OBJETIVOS	xvii
INTRODUCCIÓN	2
MARCO TEÓRICOS	6
1. Óxido de Zinc (ZnO)	6
2. Estructura cristalina del ZnO	7
3. Estructura electrónica de bandas del ZnO	10
4. Defectos en ZnO	12
5. Propiedades Luminiscentes del ZnO y ZnO:Mg	17
5.1. Espectroscopia de absorción UV-Visible	18
5.2. Reflectancia difusa	19
5.3. Fotoluminiscencia	22
5.4. Luminiscencia Térmicamente Estimulada	23
5.4.1. Determinación de los Parámetros Termoluminiscentes	30
5.4.2. Propiedades termoluminiscentes del ZnO	30
6. Cálculos de Primeros Principios de Propiedades Electrónicas	32
6.1. Métodos	33
6.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	33

6.1.2. Método autoconsistente de Hartree-Fock	34
6.1.3. Teoría del Funcional de la Densidad	36
6.2. Conjuntos de bases.	37
6.2.1. Ondas Planas	38
6.2.2. Pseudopotenciales	39
6.2.3. Funcionales de correlación-intercambio	40
6.2.4. LDA+U	42
6.3. Cálculos de Primeros Principios de Propiedades Electrónicas de ZnO:Mg	43
6.4. Quantum ESPRESSO	43
DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
Materiales	45
Métodos	46
Síntesis de fósforos de ZnO	46
Tratamiento térmico	47
Caracterización	48
Detalles computacionales	50
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
Síntesis de los fósforos	51
Difracción de rayos X	52
Microscopía Electrónica de Barrido	55
Caracterización óptica	57

Reflectancia difusa	57
Fotoluminiscencia	59
Caracterización Termoluminiscente	61
Respuesta a la dosis	63
Reproducibilidad	65
Estabilidad	66
Luminiscencia persistente	68
Cálculo de parámetros cinéticos	70
Levantamiento inicial	70
Diferentes razones de calentamiento	71
Métodos basados en la forma de la curva de brillo	73
Síntesis método hidrotérmico	75
Difracción de rayos X	75
Microscopía Electrónica de Barrido	76
Caracterización Termoluminiscente	77
Cálculos teóricos	80
Supercelda de ZnO	81
Supercelda de ZnO:Mg	81
Supercelda con Vacancia de oxígeno	86
CONCLUSIONES	90
PERSPECTIVAS	93
BIBLIOGRAFÍA	94

PUBLICACIONES 101

ANEXOS 102

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura.</b>	<b>Página</b>
<b>1</b> Representación de las estructuras cristalinas del ZnO: (a) cubica centrada en las caras, rocksalt (B1), b) blenda de zinc (B3), y (c) hexagonal wurtzite (B4). Las esferas grises y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.	<b>8</b>
<b>2</b> Estructura de bandas del ZnO en fase: (a) hexagonal wurtzita (B4), b) cubica centrada en el cuerpo, CsCl (B1), y (c) cubica centrada en las caras, rocksalt (B1). Las estructuras de bandas se obtuvieron utilizando DFT, mediante la aproximación local de la densidad.	<b>11</b>
<b>3</b> Dependencia de la energía de formación con respecto al nivel de Fermi.	<b>14</b>
<b>4</b> Variación de la energía de formación de los diferentes defectos en relación con el nivel de Fermi, bajo niveles ricos en zinc (izquierda) y oxígeno (derecha), obtenidos mediante cálculos utilizando GGA+U.	<b>15</b>
<b>5</b> Niveles de transición en la banda de energía prohibida calculado mediante GGA (a) y GGA+U (b).	<b>16</b>
<b>6</b> Representación gráfica de los procesos de fluorescencia (a) y fosforescencia (b).	<b>18</b>
<b>7</b> Reflectancia difusa	<b>20</b>
<b>8</b> Representación esquemática de un experimento de termoluminiscencia.	<b>25</b>
<b>9</b> Modelo simple de Termoluminiscencia, utilizando dos niveles localizados, una trampa, y un centro de recombinación. Este modelo también es conocido como OTOR, por sus siglas en inglés (One Tramp, One Recombination center)	<b>26</b>

<b>10</b>	Aumento de la temperatura, $T(t)$ , concentración de huecos atrapados, $nh(t)$ , en los centros de recombinación y la intensidad de termoluminiscencia, $I(t)$ , en función del tiempo, $t$ .	<b>27</b>
<b>11</b>	Diferencias geométricas entre una curva de brillo termoluminiscente con una cinética de primer orden y una curva de brillo que sigue una cinética de segundo orden.	<b>29</b>
<b>12</b>	Baño a temperatura constante y agitador mecánico para llevar a cabo la síntesis de polvo de ZnO	<b>47</b>
<b>13</b>	Equipo utilizado para la obtención de las pastillas de ZnO tratadas térmicamente: (a) molde para fabricar pastillas de un diámetro de 7 mm, y (b) horno Thermolyne 4000 y crisol de alúmina utilizados para llevar a cabo los tratamientos térmicos de las pastillas de ZnO	<b>47</b>
<b>14</b>	Sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de $Sr^{90}$ , utilizado para la caracterización termoluminiscente y dosimétrica	<b>49</b>
<b>15</b>	(a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, y (b) patrones de DRX de polvos de ZnO y ZnO:Mg tratados térmicamente a 700 °C. Los difractogramas se comparan con el patrón de difracción de ZnO en su fase <i>zincita</i> (de la base de datos ICDD # 36-1451).	<b>53</b>
<b>16</b>	Desplazamiento de los picos de difracción de rayos X producido por la incorporación de Mg en la red de ZnO en difractogramas de polvos de ZnO y ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, tratados térmicamente a 700 °C.	<b>53</b>

<b>17</b>	Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de polvos de ZnO. Las figuras 17a y 17b muestra las imágenes del ZnO, antes y después de ser tratadas térmicamente, respectivamente.	<b>55</b>
<b>18</b>	Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de polvos de ZnO:Mg. Las imágenes 18a-18d corresponden a las muestras con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, antes y después de ser tratadas térmicamente, (18e-18h) respectivamente.	<b>56</b>
<b>19</b>	Espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO TT y ZnO:Mg TT 1, 3, 5 y 10 % de Mg.	<b>57</b>
<b>20</b>	Gráficas de $(K\hbar\nu)^{\frac{1}{2}}$ en función de $\hbar\nu$ de polvos de ZnO TT y ZnO:Mg TT con 1, 3, 5 y 10 % de Mg.	<b>59</b>
<b>21</b>	Espectros de FL de fósforos de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando una longitud de onda de excitación de 360 nm.	<b>60</b>
<b>22</b>	Espectros de FL de fósforos de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando una longitud de onda de excitación de 300 nm.	<b>60</b>
<b>23</b>	Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Mg tratadas térmicamente a a) 700, b) 800 y c) 900 °C. Las curvas de brillo se obtuvieron irradiando las muestras a una dosis de 100 Gy	<b>61</b>
<b>24</b>	Curvas de brillo de muestras de ZnO dopadas con Mg tratadas térmicamente a 700 ° durante 24 h, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta.	<b>62</b>
<b>25</b>	Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg, tratadas térmicamente a 700 °C. Las curvas de	

- brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. **64**
- 26** Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg. Las curvas de brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 25 a 2500 Gy. **64**
- 27** TL Integrada medida en diez ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de fósforos de ZnO:Mg TT, utilizando una dosis de 100 Gy de partículas beta en cada irradiación. **65**
- 28** Desvanecimiento isotérmico de la señal de Termoluminiscencia de muestra de ZnO:Mg con 5 % de Mg en un período de 4 días. La dosis de irradiación utilizada fue de 1000 Gy. **67**
- 29** Gráfica de  $T_M - T_{stop}$  correspondiente a la muestra de ZnO:Mg con 5% de Mg. **68**
- 30** (a) Luminiscencia persistente de muestra de ZnO:Mg con 5 % de Mg, expuesta a una dosis de 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. **69**
- 31** Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastilla de ZnO:Mg, después de haberles medido la luminiscencia persistente. Las curvas de brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 10 a 150 Gy **70**
- 32** Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Mg con 5% de Mg, utilizando diferentes razones de calentamiento, expuestas a una dosis de 75 Gy de partículas beta **77**

- 33** Representación esquemática de los parámetros de forma de una curva de brillo. **74**
- 34** Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO impurificados con 1, 5 y 10 % de Mg, antes (a) y después (b) de ser tratados térmicamente a 500 °C, comparadas con el patrón de difracción de ZnO, en su fase *zincita* (de la base de datos ICDD # 36-1451). **76**
- 35** Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de muestras ZnO y ZnO:Mg. Las figuras muestran las imágenes de las muestras con 1, 5 y 10 % de Mg, antes (18a-18c) y después (18e-18g) de ser tratadas térmicamente, respectivamente. Mientras que las Figuras 18d y 18h, muestran las imágenes de las muestras de ZnO, antes y después de ser tratadas térmicamente, respectivamente **77**
- 36** Curvas de brillo y la respuesta de la TL en función de la dosis de pastillas de ZnO y ZnO:Mg sintetizadas mediante el método hidrotérmico, tratadas térmicamente a 500 °C, expuestas a dosis de 50, 100, 200 y 400 Gy de partículas beta. Las figuras 36a-36c presentan las curvas de muestras de ZnO:Mg con 1, 5 y 10 % de Mg, respectivamente, mientras que la figura 36 d muestra las curvas de brillo de la muestra de ZnO. **79**
- 37** Supercelda de ZnO:Mg de 2x2x2. Las esferas rojas, moradas y azul, representan átomos de oxígeno, zinc y magnesio, respectivamente. **80**
- 38** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_{O} = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2. **82**

- 39** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 con un átomo de Mg calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2 con Mg. **83**
- 40** Esquema de las posiciones de defectos intrínsecos en la banda de energía prohibida. Los defectos intrínsecos estudiados son vacancias de oxígenos ( $V_O$ ), vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ), oxígeno intersticial ( $O_i$ ), Zinc intersticial ( $Zn_i$ ) y Zinc antisitio ( $Zn_O$ ). **85**
- 41** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 con una vacancia de oxígeno, calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2 con una vacancia de oxígeno. **87**
- 42** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 con un átomo de Mg y una vacancia de oxígeno, calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2 con un átomo de Mg y una vacancia de oxígeno. **89**
- 43** Esquema de las posiciones de trampas en la banda de energía prohibida, responsables de la emisión termoluminiscente de ZnO:Mg con 5 % de Mg. **89**

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1 Parámetros de red $a$ y $c$ , volumen, relación $c/a$ y parámetro $u$ de polvos de ZnO y ZnO:Mg.	54 59
2 Valores de tamaño de partícula de polvos de ZnO dopados con Magnesio, obtenidos mediante la relación de Debye-Scherrer.	54 60
3 Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la $D_{MD}$ de la muestra de ZnO:Mg 5% de Mg.	66 71
4 Valores de Energía de activación y factor de frecuencia de muestra de ZnO:Mg 5% de Mg. utilizando los métodos de la forma de la curva de brillo	72 79
5 Valores de parámetros geométricos de los máximos localizados en la curva de brillo de la muestra de ZnO:Mg 5% de Mg.	74 80
6 Valores del máximo de la banda de valencia (MBV), el mínimo de la banda de conducción (MBC), el band gap y parámetros de red calculados teóricamente de superceldas de ZnO y ZnO con impurezas de Mg colocadas de forma sustitucional en diferentes posiciones dentro de la red comparado con los valores obtenidos experimentalmente.	83 89
7 Valores de energía de la posición de los defectos intrínsecos del ZnO dentro de la banda de energía prohibida y valores de la energía de activación de las trampas responsables de la emisión de TL del ZnO:Mg.	86 59

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de fósforos de ZnO y ZnO impurificados con Magnesio a partir de un método químico de precipitación controlada, utilizando una sal de zinc y tiourea en un medio alcalino. Para el dopaje de Mg, se utilizó una sal de magnesio, con concentraciones de 1, 3, 5 y 10 % molar. Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a una temperatura de 700 ° C por 24 horas en atmósfera aire. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X muestran que se forma una solución sólida de los materiales obtenidos, cristalizando en su fase hexagonal zincita. Al incorporar Mg en la red de ZnO, se observa un cambio en la morfología de los fósforos sintetizados, así como una disminución del tamaño de partícula.

Se observa un corrimiento del borde de absorción del ZnO hacía el azul al aumentar la concentración de Mg en la red en el espectro de reflectancia difusa. De igual manera el espectro de fotoluminiscencia presenta un corrimiento hacía mayor energía del pico localizado a 420 nm al introducir mayor cantidad de Mg. Se observó un incremento del valor del band gap de 2.25 a 3.35 eV al incorporar Mg.

Los fósforos de ZnO:Mg con 5 % de Mg presentan propiedades atractivas para ser utilizados en dosimetría termoluminiscente (DTL) en un amplio intervalo de dosis. La curva de brillo obtenida presenta un máximo de emisión localizado en una posición considerada estable a temperatura ambiente. Así como un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 10 a 800 Gy Adicionalmente, este fósforo exhibe buena estabilidad en pruebas de reusabilidad en ciclos repetidos de irradiación-lectura, así como un bajo desvanecimiento de la

termoluminiscencia al almacenar muestras irradiadas en condiciones ambientales, una mínima dosis detectable de 3 Gy.

Los resultados teóricos mostraron que la incorporación de Mg en superceldas de ZnO, no produce estados localizados en la banda de energía prohibida, sino que la principal contribución que produce, es la presencia de estados localizados en el tope de la banda de conducción, debido a los estados de orbitales *s*. Además, se encontró una correspondencia directa entre los resultados obtenidos de forma experimental con los resultados teóricos, en los valores obtenidos de la banda de energía prohibida y los parámetros estructurales de las celdas de ZnO en su fase hexagonal.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la emisión de TL del pico principal se puede atribuir a vacancias de oxígeno, esto debido a que la posición de este defecto, obtenido por cálculos teóricos, se encuentra a una profundidad muy cercana al valor de energía de activación calculada experimentalmente para este pico, así como el pico de emisión fotoluminiscente en la región del azul, obtenido de los fósforos, atribuida a este tipo de defectos en el ZnO.

## ABSTRACT

In the present work, ZnO and ZnO:Mg phosphorus were synthesized through a controlled chemical reaction, using a zinc salt and thiourea in an alkali environment. A Mg salt was employed for the Mg doping, to obtain 1, 3, 5 and 10 %mol. The powders obtained were sintered at 700 °C for 24 h in air atmosphere. X-ray diffraction patterns confirmed that Mg entered in a substitutive way in Zn sites and reveal that the thermodynamic solubility limits for Mg in ZnO matrix by employing current method is  $\geq 10\%$ . SEM images show a change in ZnO morphology when Mg is incorporated in the lattice, moreover a decrease in particle size.

The optical properties of the synthesized nanostructures have revealed a blue shift from the absorption band in DR and for the PL peak at 450 nm than the Mg has been introduced in the lattice. Furthermore a significantly enhanced the bandgap energy of ZnO, from 2.25 to 3.35 eV were observed.

To investigate their Thermoluminescence (TL) properties, some samples were exposed to beta-particle irradiation. The results reported here show that 5% Mg doping improves ZnO TL features that are important for TL dosimetry applications, such as the shape of the glow curve, the temperature at which the maximum TL intensity is observed, the linear behavior and the TL fading and reproducibility. No saturation clues of the TL response as a function of the dose is observed for doses below 1600 Gy.

The theoretical results reveal that incorporation of Mg on the ZnO lattice not introduces localized states on the band gap, if not been at the top of the conduction band. Moreover, has been obtained a correspondence between the theoretical results and the experimental results.

According to the obtained results, the TL emission main peak is attributed to oxygen vacancies, because the position of the defect, obtained by theoretical results, is very close to the activation energy value calculated for this peak, furthermore the photoluminescence emission in the blue region, which is attributed to these defects in ZnO.

## **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar teórica y experimentalmente los efectos que produce la incorporación de impurezas de magnesio, sobre las propiedades termoluminiscentes de ZnO.

### **Objetivos Particulares**

1. Síntesis de ZnO
  - 1.1 Sintetizar ZnO por medio de un método químico de precipitación controlada.
  - 1.2 Incorporar impurezas de Magnesio en el óxido de zinc obtenido.
  - 1.3 Variar las concentraciones de dopante en las muestras.
2. Caracterización estructural y morfológica.
  - 2.1 Analizar los materiales obtenidos por estudios de difracción de rayos X.
  - 2.2 Obtener las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras obtenidas.
  - 2.3 Llevar a cabo el análisis elemental de las muestras por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.
3. Caracterización termoluminiscente de los fósforos sintetizados.
  - 3.1 Obtener las curvas de brillo características del ZnO, dopado y sin dopar, así como su comportamiento en función de la dosis de irradiación.
  - 3.2 Aplicar los diferentes métodos reportados en la literatura para obtener los parámetros cinéticos del ZnO obtenido.
  - 3.3 Llevar a cabo borrados térmicos graduales para resolver la estructura de la curva de brillo, y llevar a cabo la deconvolución de la misma.



## INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) ha obtenido un gran interés en diversas áreas de investigación debido a la gran variedad de propiedades que este presenta, y la capacidad que tiene de poder modular estas propiedades, con el fin de mejorar las presentadas por los materiales empleados en la actualidad. Por ejemplo, algunas aleaciones de ZnO presentan pueden ser una alternativa en vez de aleaciones de GaN, el cual es un material ampliamente utilizado en dispositivos optoelectrónicos.

El ZnO es un semiconductor con una banda de energía prohibida ancha ( $E_g \approx 3.37$  eV) y una alta energía de enlace excitónico (60 meV), a temperatura ambiente<sup>1, 2</sup>. Aunado a lo anterior, el ZnO tiene la capacidad de formar un sin número de estructuras a nivel nanométrico, dependiendo del método de síntesis, otorgándole el potencial para ser utilizado en la fabricación de una gran variedad de nuevos dispositivos optoelectrónicos<sup>2, 3</sup>. Basado en estas propiedades, el ZnO puede ser utilizado en dispositivos como diodos emisores de luz azul y UV, en celdas solares, láseres, dispositivos piezoeléctricos, etc<sup>1-4</sup>.

Las propiedades del ZnO, pueden variar de forma drástica por medio de la incorporación de impurezas de diferentes elementos, que cumplen la función de *dopantes* (ingeniería de *Band-gap*). Los principales dopantes utilizados para modular el band gap del ZnO son el Magnesio (Mg) y el Cadmio (Cd). Al agregar impurezas de Mg en la red de ZnO se observa un aumento en la banda de energía prohibida, mientras que al agregar impurezas de Cd, se presenta una disminución de la misma. Además, a pesar de que el MgO y el CdO cristalizan en una estructura tipo NaCl, en concentraciones moderadas, las aleaciones de

$Mg_xZn_{1-x}O$  y  $Cd_xZn_{1-x}O$  adoptan la estructura hexagonal wurtzita, siendo esta la fase más estable del ZnO.

Otro efecto que puede observarse con la incorporación de impurezas en el ZnO es el producido sobre las propiedades eléctricas, las cuales pueden variar de aislante a conductor, dependiendo del dopante utilizado.

El estudio sobre los defectos intrínsecos o impurezas que se presentan en el ZnO es uno de los objetivos más ampliamente investigado, debido a que pequeñas cantidades de estos (por debajo de 0.01 ppm) producen cambios significantes en las propiedades eléctricas y ópticas de semiconductores. Por lo tanto, comprendiendo el efecto de defectos intrínsecos (vacancias, intersticiales, antisitios) y la incorporación de impurezas, es una clave para diseñar materiales de acuerdo a las necesidades requeridas.

De forma paralela a las investigaciones mencionadas anteriormente para el ZnO, se han llevado a cabo un sinnúmero de investigaciones utilizando métodos computacionales. El principal objetivo de este tipo de investigaciones es realizar algunas simulaciones de experimentos que no se pueden realizar de forma práctica, así como para obtener información de apoyo sobre resultados experimentales obtenidos. Estas investigaciones se han llevado a cabo utilizando principalmente la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), utilizando pequeños cúmulos de átomos o superceldas de cientos de átomos. Las principales líneas de investigación a nivel teórico para el ZnO es el estudio de defectos intrínsecos y extrínsecos, el estudio de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Durante los últimos años, se ha incrementado notablemente el interés por el monitoreo permanente de distintos tipos de radiación (dosimetría de radiaciones), debido a la importancia de utilizar radiaciones en forma segura y adecuada tanto en disciplinas científicas como en

cualquier otro ámbito. En especial, la dosimetría termoluminiscente ha mostrado ser una técnica más versátil que otras técnicas utilizadas para la detección de radiación ionizante, además de ser una técnica eficaz y confiable, utilizando principalmente materiales aislantes o semiconductores.

Los estudios teóricos relacionados con las propiedades termoluminiscentes se basan principalmente en el análisis de las curvas de brillo para evaluar los parámetros cinéticos involucrados en el proceso de TL. A pesar de que las propiedades de TL están directamente relacionadas con defectos localizados dentro de la banda de energía prohibida de los materiales, no se encuentran estudios que correlacionen resultados sobre defectos presentes en la banda de energía prohibida de los materiales, obtenidos mediante DFT u otros métodos de cálculos teóricos, con las trampas de electrones (o huecos) responsables de las posiciones de los máximos de emisión de TL.

Aún cuando se han estudiado de forma extensiva las propiedades del ZnO, la información que se encuentra en la literatura relacionada con la potencial aplicación del ZnO en dosimetría termoluminiscente es limitada. El ZnO es un material que presenta una notable resistencia a la radiación, además de ser inerte y estable en condiciones ambientales, no es tóxico y es insoluble en agua, lo que lo convierte en un material que puede ser propuesto como un dosímetro de radiaciones.

En la literatura se pueden encontrar reportes de propiedades termoluminiscentes del ZnO comercial y sintetizado, sin embargo las propiedades de TL presentadas por los fósforos no son las más adecuadas para su aplicación en dosimetría termoluminiscente. De igual manera se han estudiado estas mismas propiedades de fósforos de ZnO dopados con metales de transición y tierras raras, mostrando mejores resultados que los obtenidos para ZnO puro.

Como se mencionó anteriormente, el dopaje de ZnO con Mg es utilizado con el objetivo de modular el valor del band gap. Variando la cantidad de Mg en la red de ZnO, se puede modular el band gap desde 3.2 a 7.8 eV, proporcionándole propiedades atractivas para su potencial aplicación en nuevos dispositivos optoelectrónicos y dispositivos nanométricos. El dopaje de ZnO con Mg se presenta en una amplia concentración de dopante, a pesar de que ZnO tiene una fase cristalina distinta al MgO. Esta particularidad se presenta debido a que los radio iónicos del  $Zn^{+2}$  (0.60 Å) y  $Mg^{+2}$  (0.58 Å) son muy similares, permitiendo que se presente la solución sólida entre estos materiales.

Los estudios realizados sobre las propiedades luminiscentes del ZnO dopado con Mg, indican que este es un material que presenta propiedades interesantes para su aplicación en dispositivos emisores de luz, sin embargo no se encontró con reportes de las propiedades termoluminiscentes del ZnO con Mg.

En el presente trabajo se llevó acabo la síntesis de fósforos de ZnO dopados con Mg mediante un método químico de precipitación controlada. Se utilizaron diversas concentraciones de Mg, para evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales obtenidos. Así mismo, se llevó acabo el estudio de las propiedades termoluminiscentes los mismos, y la evaluación para su posible aplicación como dosímetro termoluminiscente. De forma paralela al trabajo experimental se realizó un estudio teórico de los efectos producidos por la incorporación del Mg en la estructura de bandas de superceldas de ZnO, con el objetivo de correlacionar los resultados obtenidos teóricamente con los resultados experimentales.

## MARCO TEÓRICO

### Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, que en los años recientes ha ganado un sustancial interés dentro de la comunidad científica, debido a las propiedades físicas que presenta, haciéndolo un material promisorio para una gran gama de aplicaciones<sup>1</sup>. El ZnO es un material tecnológico clave, esto debido a que presenta una banda prohibida ancha ( $E_g \approx 3.37$  eV) lo que lo hace adecuado para aplicaciones optoelectrónicas de corta longitud de onda. La alta energía de enlace excitónica que presenta el ZnO (60meV), garantiza una emisión excitónica eficiente del cristal de ZnO a temperatura ambiente<sup>1-3</sup>.

El ZnO es un material que puede sintetizarse, ya sea en forma de películas delgadas o como polvos, mediante diversos métodos de síntesis, como son sol-gel, hidrotérmico, depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés), baño químico, solución en combustión, etc. Aunado a lo anterior, el ZnO es un material funcional versátil que tiene la capacidad de formar un sin número de estructuras a nivel nanométrico, tales como nanopines, nanoanillos, nanohélices, nanocintas, nanocables, nano-cajas, etc, dependiendo del método de síntesis, otorgándole el potencial para ser utilizado en la fabricación de una gran variedad de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Es bien conocido que con la reducción en tamaño, se presentan nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, lo cual es provocado por efectos de superficie y confinamiento cuántico<sup>4</sup>. El ZnO nanoestructurado ha recibido mucha atención debido a su aplicación en electrónica, óptica y fotónica.

Las propiedades del ZnO, pueden variar de forma drástica por medio de la incorporación de impurezas de diferentes elementos, que cumplen la función de *dopantes*. Un

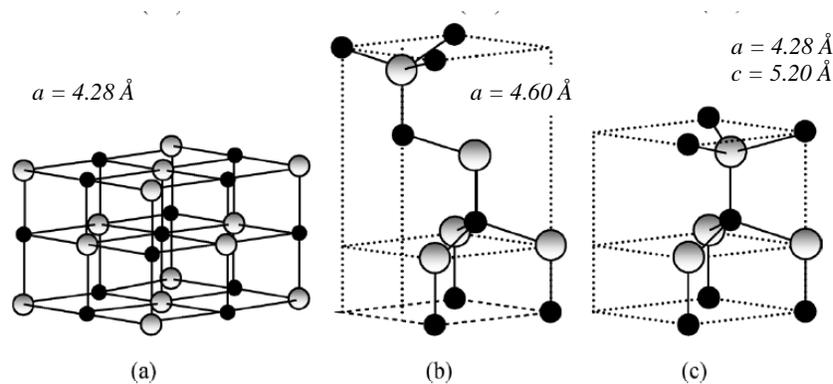
ejemplo de este efecto es la modificación que se produce sobre las propiedades eléctricas del ZnO, las cuales pueden variar de aislante a conductor, dependiendo del dopante utilizado<sup>4</sup>. La incorporación de impurezas de metales alcalinotérreos en el ZnO, produce cambios en su estructura electrónica, induciendo un aumento en su banda de energía prohibida (*band gap* óptico). Utilizando las concentraciones adecuadas de dopante, la banda de energía prohibida del ZnO puede ser modificada para la fabricación de dispositivos emisores de luz en una región muy amplia de longitudes de onda. Así, la variación de la banda de energía prohibida por medio de la incorporación de dopantes (ingeniería de “*band gap*”) es una alternativa muy eficiente para ampliar el rango de longitudes de onda útiles y mejorar la eficiencia de los dispositivos a base de ZnO<sup>1,2, 5-9</sup>.

El ZnO es un material que presenta una notable resistencia a la radiación<sup>10</sup>, además de ser inerte y estable en condiciones ambientales, no es tóxico y es insoluble en agua, lo que lo convierte en un material que puede ser propuesto como un dosímetro de radiaciones<sup>11</sup>. Sin embargo, es limitada la información que se encuentra en la literatura relacionada con la potencial aplicación del ZnO en dosimetría termoluminiscente.

### **Estructura cristalina del ZnO**

La mayor parte de los semiconductores binarios del grupo II-VI cristalizan en las estructuras cristalinas cúbica (blenda de zinc) o hexagonal (wurtzita), donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica de un enlace covalente  $sp^3$ , sin embargo, en el caso de ZnO también posee un cierto carácter iónico<sup>12</sup>. El ZnO es un semiconductor en el cual su carácter iónico reside en el umbral entre un semiconductor covalente y uno iónico. Las estructuras cristalinas que puede

presentar el ZnO son wurtzita, blenda de zinc y cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés), como se muestra en la figura 1<sup>2</sup>. A condiciones normales, la fase termodinámicamente más estable es la fase hexagonal wurtzita. La estructura de blenda de zinc del ZnO solo es estable cuando se hace el crecimiento de películas delgadas de ZnO sobre sustratos con una fase cristalina cúbica, y la estructura fcc se puede obtener a altas presiones<sup>2</sup>.



**Figura 1.** Representación de las estructuras cristalinas del ZnO: (a) cubica centrada en las caras, rocksalt (B1), b) blenda de zinc (B3), y (c) hexagonal wurtzite (B4). Las esferas grises y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.

La estructura de blenda de zinc (figura 1b), puede considerarse como un arreglo de dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetradas, desplazadas por 1/4 del eje diagonal del cuerpo. Se localizan cuatro átomos por celda unitaria, y cada átomo de Zn está tetraédricamente coordinado con cuatro átomos de oxígeno, y viceversa. La simetría de la estructura blenda de zinc está dada por el grupo espacial  $F\bar{4}3m$ <sup>12</sup>.

La estructura wurtzita está formada por una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red,  $a$  y  $c$ , con una razón de  $c/a = 8/3 = 1.633$ , y pertenece al grupo espacial

$P6_3mc$ . La representación esquemática de la estructura wurtzita se muestra en la figura 1c. La estructura está compuesta por dos subredes interpenetradas de empaquetamiento hexagonal compacto (hcp, por sus siglas en inglés), cada una de las cuáles consiste de un tipo de átomo desplazado con respecto del otro a lo largo del eje  $c$  por la cantidad de  $u = 3/8 = 0.375$  (estructura wurtzita ideal). El parámetro  $u$  se define como la longitud del enlace paralelo en el eje  $c$ , en unidades de  $c$ . Cada subred incluye cuatro átomos por celda unitaria y cada átomo de grupo II, está rodeado por cuatro átomos del grupo VI, o viceversa, los cuáles están coordinados en los bordes de un tetraedro<sup>2</sup>.

Al igual que otros semiconductores del tipo II-VI, el ZnO en su fase hexagonal, wurtzita, se puede transformar a la estructura fcc a relativamente altas presiones. La razón de este tipo de cambio es debido a la reducción de las dimensiones de la red producidos por la interacción Coulombica entre los iones, favoreciendo el carácter iónico sobre la naturaleza covalente de la wurtzita. El grupo espacial de simetría de la fase fcc es  $Fm\bar{3}m$  y la estructura tiene número de coordinación de seis. A diferencia de la estructura de blenda de zinc para el ZnO, la estructura fcc no puede estabilizarse mediante un crecimiento epitaxial sobre sustratos<sup>2,3,12</sup>. En ZnO, la presión necesaria para inducir la transición de fase de wurtzita a fcc es de aproximadamente 10 GPa (Bates *et al*).

Los valores de los parámetros de red para la estructura wurtzita, determinados mediante varios métodos experimentales y cálculos teóricos, varía entre 3.247 y 3.250 Å para el parámetro  $a$ , mientras que para el parámetro  $c$  varía entre 5.204 y 5.207 Å. La relación entre  $c/a$  y el parámetro  $u$  varían entre 1.593 y 1.603 y entre 0.383 y 0.385, respectivamente. Para el caso de la estructura de blenda de zinc, los valores de la constante de red  $a$ , obtenidos

experimental y teóricamente, varían entre 4.60 y 4.619 Å. Por otra parte los valores de la constante de red de la estructura fcc están en el rango de 4.271 a 4.294 Å.

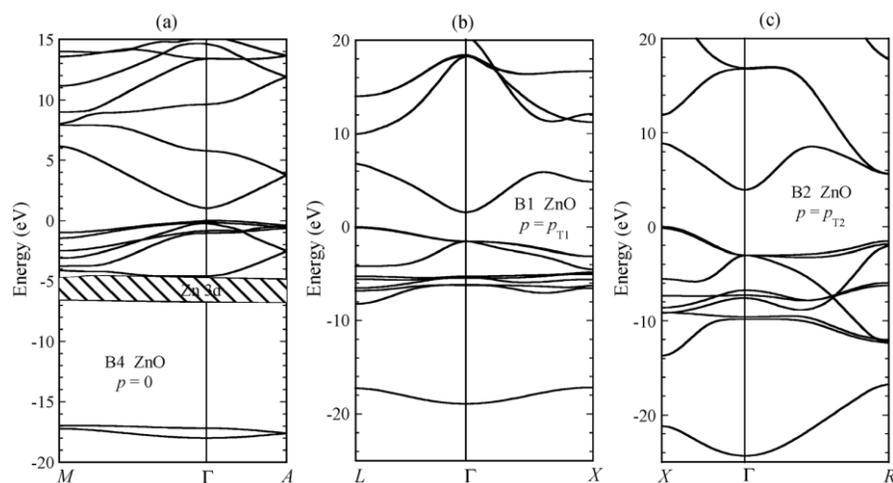
Los reportes experimentales muestran que la estructura preferible del ZnO es la wurtzita, lo cual también es confirmado mediante cálculos teóricos. A través de diversos métodos de primeros principios utilizados, los que muestran valores más similares a los experimentales son los obtenidos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), dando valores de energía de enlace de 7.692 eV para wurtzite, 7.679 eV para blenda de zinc y 7.455 eV para fcc. Estos resultados ponen en evidencia la preferencia por la estructura wurtzita, sin embargo la diferencia entre esta y blenda de zinc es muy pequeña. A pesar de que los valores numéricos reportados teóricamente dependen del método aplicado, estos favorecen constantemente a la estructura wurtzita<sup>1-3,12</sup>.

### **Estructura electrónica de bandas del ZnO**

La estructura de bandas de un semiconductor es de suma importancia para determinar su potencial utilidad. Consecuentemente, un acertado conocimiento de la estructura de bandas es crítico si este semiconductor se incorpora a una familia de materiales considerados para aplicarlos en dispositivos<sup>3</sup>. Diferentes aproximaciones teóricas con diversos grados de complejidad se han empleado para calcular la estructura de bandas del ZnO para las estructuras de wurtzita, blenda de zinc y fcc (Figura 2)<sup>2</sup>. De igual manera, se ha obtenido de forma experimental la estructura de bandas de los estados electrónicos de ZnO en su fase hexagonal. Técnicas como reflexión/absorción de rayos X o luz UV o de emisión, son las más convencionales para medir los estados electrónicos de los sólidos. Estos métodos básicamente

miden la diferencia de energía al inducir transiciones entre los niveles energéticos, por ejemplo, transiciones desde estados localizados en el borde de la banda de valencia hasta estados localizados en el borde de la banda de conducción, o desde estados por debajo de la banda de valencia<sup>2</sup>.

Después de los estudios teóricos sobre la estructura de bandas del ZnO reportados por Rössler utilizando las funciones de Green, en 1969, varios grupos de investigadores han realizado trabajos experimentales sobre el ZnO en su fase hexagonal, los cuales han probado que los resultados propuestos por Rössler estaban muy alejados de los resultados experimentales<sup>2</sup>.



**Figure 2.** Estructura de bandas del ZnO en fase: (a) hexagonal wurtzita (B4), b) cubica centrada en el cuerpo, CsCl (B1), y (c) cubica centrada en las caras, rocksalt (B1). Las estructuras de bandas se obtuvieron utilizando DFT, mediante la aproximación local de la densidad<sup>2</sup>.

Actualmente, los cálculos realizados para estudiar la estructura de bandas de sólidos se basa principalmente en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés),

utilizando diferentes aproximaciones. El cálculo teórico de bandas utilizando la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés), es muy demandante, computacionalmente hablando, debido a que están involucrados los electrones  $d$  del Zn. Si los electrones  $d$  son tratados como parte de los electrones internos, utilizando pseudopotenciales, los valores de constante de red obtenidos son subestimados hasta en un 18% para el caso del ZnO en su fase wurtzita, no obstante, si los electrones  $d$  son tomados como parte de la banda de valencia se obtienen valores más precisos. Sin embargo, aunque los electrones  $d$  sean tomados en cuenta de forma apropiada, los resultados obtenidos de los cálculos utilizando LDA muestran distintas deficiencias, como son una subestimación de la banda de energía prohibida y una sobrestimación de las bandas  $d$  del catión ocupadas, las cuales residen aproximadamente 3 eV por arriba de la energía comparado con lo obtenidos experimentalmente. Además, su interacción con las bandas  $p$  del anión son artificialmente alargadas, resultando en una sobrestimación de la dispersión y ancho de banda de este último, colocándolo muy cerca de la banda de conducción. LDA subestima el valor de la banda de energía prohibida del ZnO, obteniendo valores de  $E_g = 0.8$  eV, muy por debajo de los valores reportados experimentalmente ( $E_g = 3.37$  eV)<sup>2,12</sup>.

### **Defectos en ZnO**

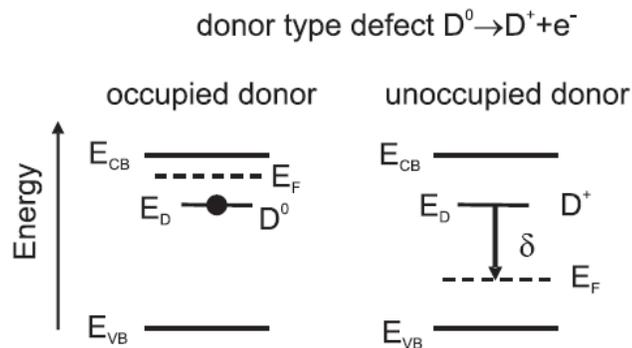
Los defectos nativos o intrínsecos son desviaciones de la red cristalina ideal, causada por el desplazamiento o ausencia de átomos de la red que involucran solo a los elementos constituyentes. Estos defectos incluyen vacancias (ausencia de átomos en las posiciones regulares de la red), intersticiales (átomos extras localizados en intersticios dentro de la red) y anti-sitios (átomos de un tipo ocupando el lugar del otro, por ejemplo, un átomo de Zn

localizado en un lugar correspondiente al O, o viceversa). En el ZnO estos defectos se denotan como  $V_{Zn}$ ,  $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$ ,  $Zn_O$  y  $O_{Zn}$ , respetivamente para vacancias, intersticiales y anti-sitios de Zn y O respectivamente<sup>12</sup>. Los defectos nativos pueden influir de gran manera las propiedades eléctricas u ópticas de un semiconductor, afectando el dopaje, disminuyendo la eficiencia luminiscente, y están directamente relacionados al crecimiento de cristales en los mecanismos de difusión, procesamiento y degradación de dispositivos<sup>1-3,12</sup>.

Los defectos intrínsecos, en general, están relacionados con la compensación predominante de los dopantes aceptores o donadores, ya que siempre contrarrestan la conductividad. En el caso del ZnO se cree que los defectos nativos juegan un rol muy importante, los cuales frecuentemente provocan, de forma no intencional, que el ZnO sea un semiconductor tipo-n. Las vacancias de oxígeno y los intersticiales de zinc se han propuesto como los causantes de la conductividad tipo-n en el ZnO. Sin embargo, la mayoría de estos argumentos están basados en evidencia indirectas, como el aumento de la conductividad eléctrica a medida que la presión parcial de oxígeno disminuye. De hecho, estas hipótesis se encuentran en contradicción con algunos experimentos rigurosamente cuidados, así como con cálculos precisos utilizando la teoría del funcional de la densidad<sup>12</sup>.

Un aspecto importante dentro de los defectos intrínsecos es la dependencia con su energía de formación con el potencial químico y su posición respecto al nivel de Fermi en la banda de energía prohibida. El potencial químico se refiere a la concentración de una especie, la cual en el caso de los gases está relacionada con su presión parcial. Para el caso de defectos con carga eléctrica, la formación de estos defectos depende directamente de la energía de Fermi, la cual es el potencial químico de los electrones (y huecos). Esta dependencia se muestra esquemáticamente en la figura 3<sup>12</sup>.

Un tipo de defecto de un donador, puede ser neutro o cargado positivamente, dependiendo de su ocupación, que viene dada por la posición del nivel de Fermi con respecto a la energía de defecto  $E_D$ . Un donador está ocupado (neutro) cuando el nivel del defecto está por debajo del nivel de Fermi y desocupado (cargado) cuando el nivel del defecto está por encima del nivel de Fermi<sup>12</sup>.

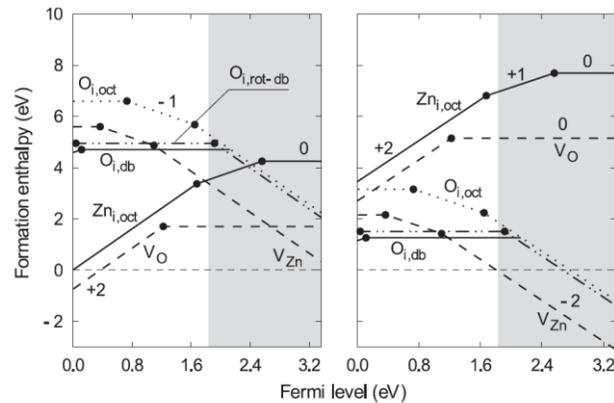


**Figura 3.** Dependencia de la energía de formación con respecto al nivel de Fermi.

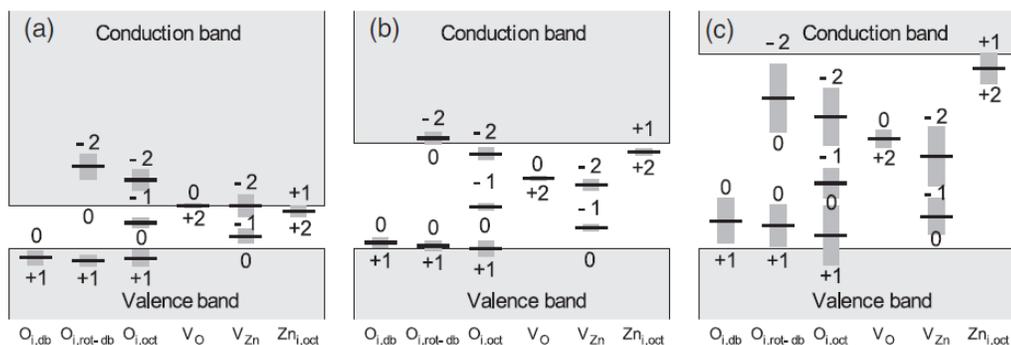
En años recientes, se han hecho esfuerzos considerables para obtener los valores de la entalpía de formación de los defectos intrínsecos del ZnO. La figura 4 muestra un esquema de las posiciones y energías obtenidas para estos defectos. Las líneas horizontales corresponden a los defectos neutrales, mientras que las líneas con pendientes positivas y negativas corresponden para donadores o aceptores cargados eléctricamente, respectivamente. El donador y aceptor con entalpía de formación más baja son la de las vacancias de oxígeno,  $V_O$ , y las vacancias de zinc,  $V_{Zn}$ . Estos corresponden a un tipo de defecto Frenkel. Los defectos con valores de entalpía de formación negativa corresponden a cristales inestables (formación

de defectos espontáneos) e indican el límite, físicamente razonable, de la posición del nivel de Fermi.

En la figura 5 se muestra las energías de transición de los defectos. Estos son relevantes para establecer la posición del nivel de Fermi en equilibrio y puede ayudar a explicar el origen de la conductividad tipo-n intrínseca en el ZnO. Lamentablemente, los valores de la banda de energía prohibida calculados utilizando DFT proporcionan valores muy pequeños, comparado con el valor experimental, por lo cual se hace una aproximación de la ubicación de los defectos dentro de la banda de energía prohibida<sup>12</sup>.



**Figura 4.** Variación de la energía de formación de los diferentes defectos en relación con el nivel de Fermi, bajo niveles ricos en zinc (izquierda) y oxígeno (derecha), obtenidos mediante cálculos utilizando GGA+U. (Erhart P. *et al.*)<sup>48</sup>



**Figura 5.** Niveles de transición en la banda de energía prohibida calculado mediante GGA (a) y GGA+U (b). (Erhart P. *et al.*)<sup>48</sup>

Otro tipo de defectos que se pueden presentar en el material son los defectos agregados de forma intencional a la red cristalina, como es el caso del dopaje, en el cual se agregan cantidades definidas de una impureza para que estas se incorporen, ya sea de forma sustitucional o intersticial, en la red cristalina. Es importante conocer los límites de dopaje permitidos en un material, ya que de esto depende el mejorar las propiedades del material. En el caso especial del ZnO, la incorporación de dopantes en la red cristalina se realizaba principalmente para mejorar las propiedades eléctricas del material, ya sea para hacer de este un semiconductor tipo-p o para mejorar su conductividad eléctrica tipo-n. Sin embargo, en años recientes la investigación se ha enfocado en mejorar las propiedades ópticas de ZnO, con el fin de poder hacer un modulado de la energía de la banda de energía prohibida, incorporando impurezas de Cd o Mg en la red. Se ha reportado que la incorporación de Cd en la red de ZnO produce una disminución en el valor de la banda de energía prohibida, mientras que la incorporación de impurezas de Mg, produce un aumento significativo en la banda de energía prohibida<sup>1-3</sup>.

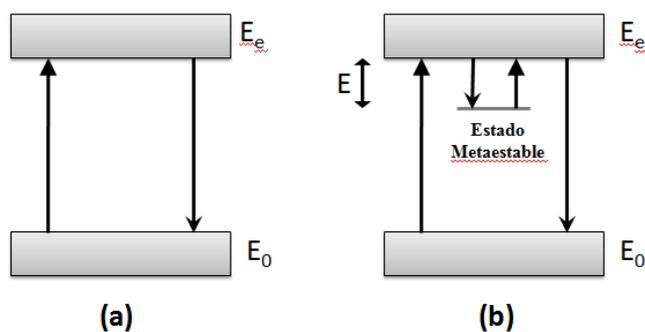
## Propiedades Luminiscentes del ZnO y ZnO:Mg

La luminiscencia es la emisión de luz de un sólido llamado fósforo<sup>13</sup>. La emisión luminiscente ocurre como resultado de una transición electrónica radiativa, en la cual, un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno más bajo. La diferencia en energía es emitida en forma de un fotón. Previamente a la emisión, el electrón fue excitado a un nivel de energía mayor por algún método de excitación, por ejemplo, radiación electromagnética. La luz emitida por el material es de una longitud de onda mayor a la incidente (ley de Stokes). La longitud de onda de la luz emitida es característica de cada material<sup>13, 14</sup>.

Existen distintos fenómenos de luminiscencia, los cuales reciben nombres dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe energía. Algunos ejemplos de estos son la bioluminiscencia (excitando por medio de reacciones bioquímicas), catodoluminiscencia (por rayos catódicos), quimioluminiscencia (por reacciones químicas), electroluminiscencia (por un campo eléctrico), piezoluminiscencia (por presión), radioluminiscencia (por radiación ionizante), fotoluminiscencia (por medio de luz visible o ultravioleta), termoluminiscencia (por la liberación térmica de energía almacenada en un sólido previamente excitado con radiación ionizante)<sup>13,15</sup>.

De acuerdo al tiempo característico  $\tau$  que transcurre entre la excitación y la luminiscencia, esta se clasifica en fluorescencia o fosforescencia<sup>15</sup>. La fluorescencia es el fenómeno luminiscente en el cual la emisión de luz se da en periodos de tiempo menores a  $10^{-8}$  s después de la excitación previa y se detiene inmediatamente cuando esta cesa. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura. El mecanismo de la fluorescencia está determinado por la probabilidad de la transición electrónica de un nivel excitado  $E_e$  a su estado base  $E_0$  (figura 6a)<sup>13,15</sup>.

Por otra parte la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia, toma lugar en tiempos mayores a  $10^{-8}$  s además que esta continúa después de que la fuente de excitación ha sido removida. El tiempo de decaimiento es dependiente de la temperatura<sup>13.15</sup>.



**Figura 6.** Representación gráfica de los procesos de fluorescencia (a) y fosforescencia (b).

La presencia de la luminiscencia persistente, o *afterglow*, para el caso de la fosforescencia es debido a la presencia de estados metaestables o trampas,  $m$ , localizados en la banda de energía prohibida o gap del material luminiscente. Para este caso, cuando un electrón es excitado de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), ahora puede ser atrapado en  $m$ , donde puede permanecer por un tiempo determinado, hasta recibir la energía necesaria para ser excitado de nuevo a la BC, para después regresar a la BV, con la emisión de luz subsecuente (figura 6b)<sup>15</sup>.

### **Espectroscopia de absorción UV-Visible**

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano). En esta

región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados<sup>16</sup>.

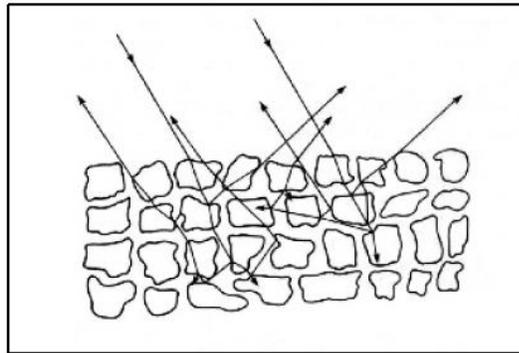
Estudios de espectroscopia UV-vis del ZnO muestran que este material es prácticamente transparente en toda la región del visible (80 %), mostrando un intenso bode de absorción en la región del UV<sup>17, 18</sup>. Al dopar el ZnO con Mg se observa un aumento en la transmitancia, de un 80 % a un 96 % además de presentar un corrimiento gradual hacía el azul del borde de absorción al aumentar la cantidad de Mg en la red de ZnO. Este efecto se atribuye al hecho de que el Mg introduce nuevos defectos al sustituir átomos de Zn, debido de las diferencias existentes entre electronegatividad y radio iónico entre el Zn y el Mg. Además, hay más electrones aportados por el Mg debido a la baja afinidad electrónica del MgO en comparación con el ZnO, que ocupan los niveles de energía localizados en la parte inferior de la banda de conducción<sup>19</sup>.

Frecuentemente las propiedades ópticas de nanoestructuras en forma de polvo o no soportadas son determinadas dispersando el material en medios líquidos y efectuando espectroscopia de absorción UV-Vis. Aunque la posición de la banda de absorción para estos semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) es difícil. Sin embargo, usando el formalismo de Kubelka-Munk en los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras, es posible conocer  $E_g$  sin ambigüedad<sup>20</sup>.

### **Reflectancia difusa.**

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa.

- La reflectancia especular predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión, tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.
- La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (Figura 7) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande.



**Figura 7.** Reflectancia difusa

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas de RD se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica.

La reflectancia difusa se explica con la teoría de Kubelka-Munk<sup>21</sup>. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constante de absorción  $K$ , y de dispersión  $S$ . en el caso de muestras opacas y de espesor infinito la función de Kubelka-Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (1)$$

donde  $R$  es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción radiante incidente que es reflejada.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta  $R$  se utiliza la reflectancia relativa, que es la relación entre las intensidades de luz reflejada por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en la región de interés, tales como el óxido de magnesio o sulfato de calcio.

A partir del espectro de absorción óptica, el valor del ancho de banda de energía prohibida, *band gap* ( $E_g$ ), y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de un semiconductor directo están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotoelectrón y  $C$  es una constante de proporcionalidad. Cuando un material presenta reflectancia perfecta, el coeficiente de absorción  $K$  es igual a  $2\alpha$ , donde  $\alpha$ , es el coeficiente de absorción del material. En este caso el coeficiente  $S$  es una constante con respecto a la longitud de onda, por lo tanto la expresión utilizada para calcular el valor de  $E_g$  es:

$$(Khv)^2 = hv - E_g \quad (3)$$

Así, obteniendo el valor de  $K$  a partir de la ecuación 1, y graficando  $(Khv)^2$  en función de  $hv$ , el valor de  $E_g$  se obtiene de la intersección de la recta tangente y el eje de las abscisas  $(hv)$ .

Resultados de muestras de ZnO y ZnO dopadas con Indio, revelaron que los resultados obtenidos mediante esta técnica, presenta mayores ventajas al trabajar con muestras en forma de polvos, evitando la dispersión de estos en cualquier líquido<sup>20</sup>.

### **Fotoluminiscencia**

Las propiedades ópticas de los materiales, incluido el ZnO se estudian mediante espectroscopia de fotoluminiscencia (FL). La mayoría de los espectros de FL reportados en la literatura se han realizado a temperatura ambiente, así como variando la temperatura de las muestras. Los espectros de FL a temperatura ambiente para el ZnO consisten típicamente de una emisión en la región del UV y una o más emisiones en la región del visible, debidas a defectos y/o impurezas<sup>21</sup>.

Las mediciones de FL a baja temperatura, están relacionadas típicamente con picos correspondientes a enlaces excitónicos. En cambio los espectros de FL a temperatura ambiente muestran variaciones en la posición del pico ubicado en la región del UV, dependiendo del tipo de nanoestructura que presenta el ZnO. Además los espectros de FL a temperatura ambiente del ZnO pueden presentar diferentes picos en la región del visible, los cuales son atribuidos a defectos del material. La emisión más común del ZnO en la región del visible es en el verde, la cual es atribuida a diversos defectos, como son vacancias de oxígeno, oxígeno antisitio, zinc intersticial o impurezas de cobre. La emisión en el amarillo es típicamente

atribuida a oxígeno intersticial. La emisión en el violeta es atribuida a defectos de zinc intersticial o vacancias de zinc, mientras que la emisión en el azul se atribuye a vacancias de oxígeno. Cabe señalar, que para definir el defecto de las emisiones en FL, es importante considerar las condiciones de síntesis, así como los tratamientos posteriores del material<sup>22</sup>.

Los espectros de FL de ZnO dopado con Mg han sido estudiado, a bajas temperaturas<sup>23</sup> y a temperatura ambiente, para diversas nanoestructuras obtenidas por diferentes métodos de síntesis<sup>24</sup>. De forma similar a los espectros de FL, obtenidos a temperatura ambiente, los espectros de emisión del ZnO dopado con Mg muestran típicamente al menos dos picos, uno ubicado en la región del UV, atribuido a la emisión del borde de banda del ZnO, y otra emisión ancha en la región del visible localizada principalmente en la región del verde<sup>24, 25</sup>. Al aumentar la cantidad de Mg en la red de ZnO se observa un notable desplazamiento del pico localizado en la región del UV hacia el azul<sup>24- 27</sup>. Este desplazamiento se atribuye al aumento en la banda de energía prohibida producto de la incorporación de Mg en la red de ZnO<sup>27</sup>. Además, se observa una disminución en la intensidad de la emisión del pico localizado en la región del visible<sup>26, 27</sup>.

### **Luminiscencia Térmicamente Estimulada**

El fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada, comúnmente llamado termoluminiscencia (TL), es la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando este es calentado, con una previa absorción de energía con radiación ionizante<sup>11, 13</sup>.

Desde un punto de vista microscópico, la TL consiste en la perturbación del sistema electrónico de un aislante o semiconductor, de su estado de equilibrio termodinámico, mediante la absorción de energía externa, producida por la radiación ionizante, hacia un estado metaestable. Seguido de una estimulación térmica, se presenta una relajación del sistema,

regresando a su estado de equilibrio. Por otra parte, observando el fenómeno de la TL desde un punto de vista macroscópico, es la emisión de luz estimulando térmicamente, una vez que ha sido retirada la fuente de excitación<sup>11</sup>.

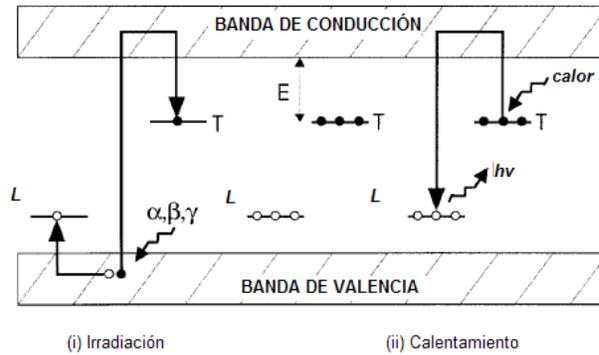
De acuerdo a su definición, la TL es un fenómeno de fosforescencia, el cual se encuentra directamente relacionado con la estructura de bandas de los sólidos y principalmente con la presencia de defectos, los cuales dan lugar a estados localizados en la banda prohibida.

El registro de la intensidad de luz emitida por el sólido, en función de la temperatura, o el tiempo, proporciona un termograma, denominado curva de brillo. La temperatura a la cual el portador de carga es excitado de la trampa a la BC, se relaciona directamente con la profundidad de la trampa. Las curvas de brillo de un fósforo pueden presentar uno o varios máximos, cuya posición está relacionada con la profundidad de trampa, el factor de frecuencia y la rapidez de calentamiento del material<sup>11, 13</sup>. Por otra parte, cuando una curva de brillo se observa de forma continua, y no como un pico, se debe a que está compuesta por varios picos sobrepuestos, derivados de trampas de energías muy similares entre sí.

Un experimento de termoluminiscencia, se basa en dos pasos generales: irradiación y calentamiento (figura 8).

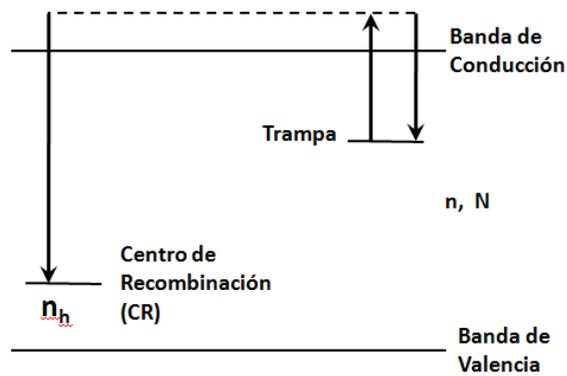
1. La irradiación del material, produce electrones libres y huecos. Los electrones libres, pasan hacia la banda de conducción por períodos cortos de tiempo, para posteriormente ser atrapados en estados localizados en el gap, pasar a la banda de valencia recombinándose radiativamente (fluorescencia) o no radiativamente con huecos, o ser atrapados por centros de color.
2. Durante el calentamiento, los electrones atrapados en estados metastables, adquieren suficiente energía para escaparse y pasar a la banda de conducción. Estos electrones,

pueden seguir cualquiera de los procesos anteriormente mencionados. La energía que reciben los electrones para liberarse es proporcionada en forma de calor, y se recombinan con centros luminiscentes emitiendo luz; en este caso, por ser estimulado térmicamente, el proceso se denomina TL<sup>13</sup>.



**Figura 8.** Representación esquemática de un experimento de termoluminiscencia.

El proceso mediante el cual los materiales emiten luz cuando estos son calentados, puede ser comprendido utilizando un modelo simple, el cual consiste de dos niveles localizados, una trampa de electrones y un centro de recombinación (figura 9). En este modelo, se denota por  $N$  a la concentración total de trampas en el cristal ( $\text{m}^{-3}$ ), por  $n(t)$  a la concentración de trampas ocupadas ( $\text{m}^{-3}$ ) a un tiempo  $t$ , y por  $n_h(t)$  a la concentración de huecos atrapados en los centros de recombinación. La concentración total de trampas ocupadas a  $t = 0$ , es  $n_0$ <sup>28</sup>.

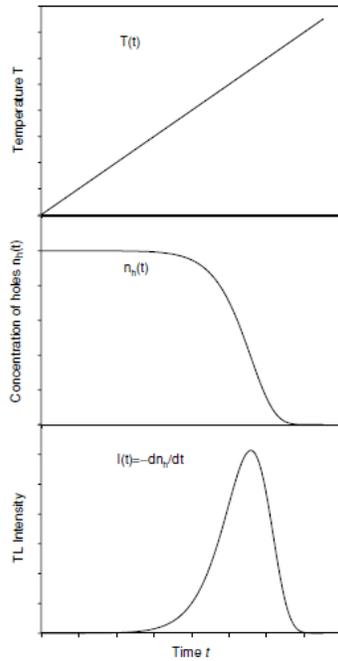


**Figura 9.** Modelo simple de Termoluminiscencia, utilizando dos niveles localizados, una trampa, y un centro de recombinación. Este modelo también es conocido como OTOR, por sus siglas en inglés (One Tramp, One Recombination center)

En un experimento normal de termoluminiscencia, la muestra es calentada utilizando una razón de calentamiento lineal ( $\beta = dT/dt$ ), desde temperatura ambiente hasta los 500 °C. La intensidad de la luz emitida es igual a la razón de recombinación entre electrones y huecos en los centros de recombinación, y está dada por

$$I(t) = - \frac{dn_n}{dt}$$

La figura 10 muestra en un diagrama el incremento de la temperatura en la muestra, la correspondiente disminución en la concentración de  $n_h$  de los huecos atrapados y la emisión de luz  $I(t)$ <sup>28</sup>.



**Figura 10.** Aumento de la temperatura,  $T(t)$ , concentración de huecos atrapados,  $n_h(t)$ , en los centros de recombinación y la intensidad de termoluminiscencia,  $I(t)$ , en función del tiempo,  $t$ .

Con el objetivo de realizar una descripción matemática de la forma de las curvas de brillo, es necesario asumir el modelo más simple para el proceso que se requiere explicar. La elección de un modelo adecuado no se hace de una forma trivial, sino que se deben de tomar en cuenta algunas restricciones para describir el fenómeno de TL presente. Las ecuaciones más utilizadas para describir los procesos involucrados en la termoluminiscencia están dados por Randall–Wilkins<sup>29</sup>, Garlick–Gibson<sup>30</sup> y May–Partridge<sup>31</sup>, para primer orden, segundo orden y orden general, respetivamente:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = ns e^{-E/kT} \quad (4)$$

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s e^{-E/kT} \quad (5)$$

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-E/kT} \quad (6)$$

donde,  $E$ , es la energía de activación o profundidad de trampa (eV),  $k$ , es la constante de Boltzmann ( $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $t$ , es el tiempo (s),  $T$ , es la temperatura absoluta (K),  $s$ , es el factor de

frecuencia,  $N$ , es la concentración de trampas totales ( $\text{m}^{-3}$ ),  $n$ , concentración de electrones atrapados en un tiempo  $t$  ( $\text{m}^{-3}$ ),  $b$ , orden de la cinética y  $s'$ , es el factor pre-exponencial ( $\text{m}^{3(b-1)}\text{s}^{-1}$ ).

Las ecuaciones 4-6 pueden ser integradas, suponiendo una razón de calentamiento  $\beta$  lineal, obteniendo las siguientes ecuaciones:

$$I(T) = n_0 s \exp(-E/kT) \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right] \quad (7)$$

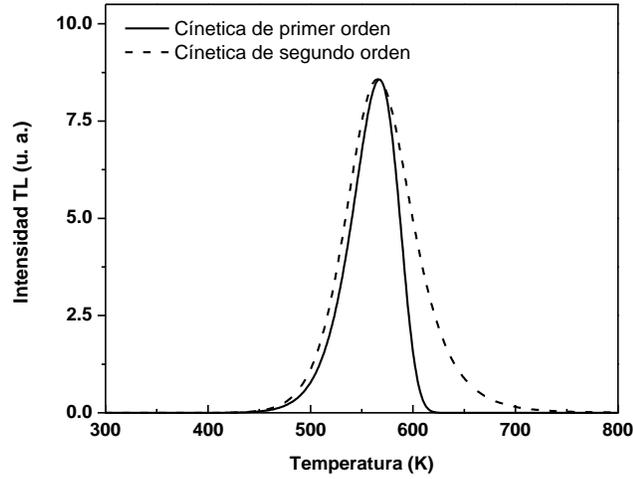
$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp(-E/kT) \exp\left[1 + n_0 s / \beta N \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{-2} \quad (8)$$

$$I(T) = n_0 s'' \exp(-E/kT) \exp\left[1 + s''(b-1) / \beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (9)$$

donde,  $n_0$ , es el número de electrones atrapados en un tiempo  $t=0$  ( $\text{m}^{-3}$ ) y  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ , es el factor de frecuencia para cinéticas de orden general ( $\text{s}^{-1}$ ).

Cabe señalar, que las ecuaciones 4 y 5 pueden ser derivadas mediante modelos de termoluminiscencia simples, utilizando ciertas suposiciones, mientras que la ecuación de orden general 6 es completamente empírica y en general no tiene relación con modelos físicos actuales.

La figura 11 muestra la comparación de las curvas de brillo entre cinética de primer y segundo orden. En el caso del segundo orden, se observa una curva de brillo más simétrica, esto debido a la probabilidad de reatrapamiento de los electrones en las trampas.



**Figura 10.** Diferencias geométricas entre una curva de brillo termoluminiscente con una cinética de primer orden y una curva de brillo que sigue una cinética de segundo orden.

La ecuación dada para el máximo de un pico de la curva de brillo es evaluada utilizando las expresiones derivadas (7-9) igualadas a cero, dando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp(-E/kT) \quad (10)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp(-E/kT) \left[ 1 + (2kT_M/E) \right] \quad (11)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp(-E/kT) \left[ 1 + (b-1)(2kT_M/E) \right] \quad (12)$$

donde,  $T_M$  es la temperatura correspondiente al máximo de TL.

Cabe señalar que las integrales presentes en las ecuaciones (7-9) no pueden ser calculadas en términos de funciones elementales, por lo cual deben ser evaluadas utilizando métodos numéricos de integración.

### **Determinación de los Parámetros Termoluminiscentes.**

Como se mencionó anteriormente, durante el fenómeno de TL parte de la energía absorbida por el cristal es emitida durante el calentamiento en forma de luz, obteniendo como resultado una curva de brillo característica del material, la cual está conformada por uno o varios picos. La posición, forma e intensidad de la curva de brillo está relacionada con varios parámetros relacionados con los estados de atrapamiento, responsables de la TL. Dentro de los parámetros más importantes se tienen el orden de la cinética (b), la profundidad de trampa o energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s)<sup>32</sup>.

En la actualidad, se utilizan varios métodos experimentales para determinar los parámetros termoluminiscentes. Dentro de los métodos más empleados para determinar estos parámetros están, el método del levantamiento inicial, métodos basados en diferentes razones de calentamiento y métodos basados en la forma de la curva de brillo<sup>11</sup>.

### **Propiedades termoluminiscentes del ZnO**

En 1968, De Muer reportó las propiedades de termoluminiscencia (TL) de ZnO irradiado con luz ultravioleta (UV), el cual presentó una curva de brillo compleja con emisión entre -180 °C y -70 °C. El análisis por deconvolución de las curvas de brillo indicó que están compuestas por el traslape de cinco picos, con máximos a -161°C, -144 °C, -129 °C, -117 °C y -101 °C<sup>33</sup>. En 1971, M. A. Seitz, reportó las propiedades de TL de ZnO comercial al ser irradiado con luz UV y visible. El ZnO irradiado con luz UV presentó una curva de brillo de estructura compleja, con un máximo a -123 °C, la cual estaba compuesta de varios picos individuales traslapados. Cuando la muestra fue irradiada con luz visible, se observó un pico máximo bien definido a -91 °C<sup>34</sup>. Es importante señalar que los picos de TL reportados en los

estudios anteriores se encuentran a temperaturas por debajo de la ambiental, por lo que no son adecuados para ser utilizados en dosimetría termoluminiscente.

D. Diwan, et. al., en 1984, reportaron la TL de ZnO dopado con La y Cu irradiando con luz UV y radiación gamma. La curva de brillo del ZnO mostró un pico pronunciado alrededor de los 327 °C. Además, en este trabajo se determinaron los parámetros cinéticos relacionados con los estados de atrapamiento del material, utilizando los distintos métodos publicados en la literatura<sup>35</sup>.

Cruz-Vázquez, et al., en 2005, reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nuevos nanofósforos de ZnO expuestos a radiación beta, con características atractivas para usarse en dosimetría de radiaciones de altas dosis<sup>36</sup>. El ZnO reportado presenta una curva de brillo de forma compleja con dos máximos alrededor de los 140 y 220 °C. El comportamiento de la TL integrada en función de la dosis fue lineal en el rango de 25 a 300 Gy, y sublineal para dosis mayores. La deconvolución de las curvas de brillo revela el traslape de cuatro picos que siguen una cinética de segundo orden<sup>37</sup>. En el 2006, Cruz-Vázquez, et al., reportaron la síntesis y caracterización de ZnO-CdSO<sub>4</sub> expuesto a radiación beta. La curva de brillo reportada presenta dos máximos localizados a 112 y 216 °C y presenta una respuesta lineal en el rango de dosis de 25 a 300 Gy<sup>38</sup>.

En el 2008, Pal et al., reportaron TL de ZnO y ZnO:Yb. Las curvas de brillo reportadas presentan dos picos con máximos a 147 y a 217 °C para el caso del ZnO puro, y un solo pico con un máximo a 207 °C para el ZnO:Yb. Para ambos fósforos, se reportó la relación dosis-respuesta de TL solo hasta 100 Gy, mostrando una dependencia lineal<sup>39</sup>. En 2009, Manam et al., reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nanofósforos de ZnO irradiando la muestra con rayos X. La curva de brillo reportada presenta dos máximos

localizados a 116 y 207 °C. Los fósforos reportados presentan una respuesta lineal a la dosis, en el intervalo de 200 mGy a 1200 mGy. Además, en este estudio se reportó la determinación de los parámetros termoluminiscentes<sup>40</sup>.

En los últimos años se ha investigado el efecto que produce la incorporación de dopantes sobre las propiedades termoluminiscentes del ZnO. U. Pal reportó las propiedades termoluminiscentes de ZnO:Yb<sup>39</sup>. La curva de brillo presenta un solo pico con un máximo a 207 °C mostrando una dependencia lineal hasta los 100 Gy de irradiación con partículas beta. En 2012, Reddy et. al. reportaron TL de ZnO:Fe utilizando radiación gamma. El ZnO:Fe presentó un máximo localizado a 368 °C<sup>41</sup>. Panda et. al. reportó las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Ce, presentando una curva de brillo compuesta por dos máximos (140 y 325 °C), utilizando partículas beta como fuente de irradiación<sup>42</sup>. Pal, P. Partha, et. al. reportó TL de ZnO utilizando tierras raras como dopante, Eu y Tb, y rayos X como fuente de irradiación<sup>43</sup>. Ambos fósforos presentaron una curva de brillo simple, con máximos localizado a 356 °C para ZnO:Eu y 350 °C para ZnO:Tb. Mazhdia et. al. reportó las propiedades Termoluminiscentes de ZnO dopado con Mn, las cuales presentaron respuesta lineal a diferentes tiempos de exposición, utilizando radiación gamma<sup>44</sup>.

### **Cálculos de Primeros Principios de Propiedades Electrónicas**

Los cálculos de primeros principios o cálculos *ab initio* son básicos y fundamentales que no dependen de ningún parámetro de ajuste. Aun cuando se dispone de diferentes técnicas para evaluar la energía de los electrones en estado base, los métodos más usados por su optimización en esfuerzos computacionales y su consideración de efectos físicos que hagan más compatibles los modelos físicos, matemáticos con los resultados experimentales son el

método autoconsistente de Hartree-Fock (HF) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Ambas técnicas comenzaron a desarrollarse a finales de la segunda década del siglo pasado, poco después de la obtención de la ecuación de Schrödinger en 1926. Cabe señalar, que el método más utilizado en el área de física de materia condensada para el estudio de las propiedades y procesos de los materiales son usualmente basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>45</sup>. Esta teoría, junto con otras técnicas utilizadas para su implementación, serán discutidas en esta sección.

## **Métodos.**

### **Aproximación de Born-Oppenheimer.**

La ecuación de Schrödinger para una molécula está dada por:

$$\bar{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (13)$$

donde, el operador hamiltoniano general para un sistema de  $N$  núcleos y  $M$  electrones es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{t=1}^N \nabla_t^2 - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M \nabla_l^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{t=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_t}{|r_t - R_l|} + \sum_{l < j}^M \frac{Z_l Z_j}{|R_l - R_j|} \quad (14)$$

donde,  $Z$  denota la carga nuclear,  $\mathbf{r}$  denota la posición de los electrones y  $\mathbf{R}$  denota la posición del núcleo. El primer y el segundo término son los operadores de la energía cinética para los electrones y el núcleo respectivamente. Los últimos tres términos describen la interacción Coulombica entre los electrones y otros electrones, entre el núcleo y electrones, así como entre dos núcleos<sup>45</sup>.

Sin embargo, si se desea resolver la ecuación de Schrödinger mediante el Hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos, no es posible desde un punto de vista práctico, por lo que se tiene que recurrir a la adopción de muchas aproximaciones.

Como los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por lo tanto en comparación se mueve significativamente de forma más lenta, las funciones de onda electrónicas se adaptan de manera casi instantánea a cualquier cambio en la distancia internuclear. La aproximación de Born- Oppenheimer elimina los núcleos del sistema y los trata como en un entorno aislado y adiabático. Por consiguiente, la energía cinética de los núcleos es eliminada y el problema original en la ecuación 14 se reduce a uno con un sistema de electrones que interactúan en movimiento en un potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , formado por una configuración iónica donde los núcleos se mantiene esencialmente en posiciones fijas. Con esta aproximación, el segundo término de la ecuación 14 desaparece y el último término se convierte en una constante. El hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos es allí simplificado en la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V} \quad (15)$$

donde  $V$  es la energía potencial de los electrones en  $V(\mathbf{r})$ .

### **Método autoconsistente de Hartree-Fock**

El método de Hartree-Fock (HF) es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones, utilizada en física y química (donde también se conoce como método de campo autoconsistente). Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas<sup>45</sup>.

Desde un punto de vista histórico el método se origina con el desarrollo por Hartree hacia 1927 de un método aproximado para calcular las energías y configuraciones de átomos polielectrónicos. Basándose en ideas previas de Bohr, Hartree consideró que un sistema

atómico podía describirse admitiendo que cada electrón se encuentra en un estado estacionario en el campo generado por el núcleo y los demás electrones. Esta idea se conoce con el nombre de aproximación del campo central.

Encontrar y describir soluciones aproximadas para la ecuación electrónica de Schrödinger ha sido una preocupación mayor para los químicos cuánticos desde el nacimiento de la mecánica cuántica. Excepto por los casos más simples como el de la molécula de hidrógeno, los químicos cuánticos se han encontrado con problemas multielectrónicos. Dicho objetivo principal es en el que se centra la aproximación de Hartree-Fock. Esta aproximación ha jugado un rol importante al elucidar la química cuántica moderna. Adicionalmente, usualmente constituye como un primer paso hacia aproximaciones más exactas.

La aproximación de Hartree-Fock es el equivalente, en física computacional, a la aproximación de orbitales moleculares, de enorme utilidad conceptual para los físicos. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica<sup>45</sup>.

La aproximación de HF o del campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés), es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo, aplicable a moléculas aisladas, tanto en estado fundamental como excitado. Se parte de un conjunto de orbitales aproximados (orbitales de un átomo

hidrogenoide para un cálculo atómico; CLOA para cálculos moleculares). Dada la función de ondas inicial se elige un electrón y se promedia mediante un potencial el efecto medio del resto de los electrones. Para el electrón elegido, que se mueve en un campo definido, se calcula la ecuación de Schrödinger, obteniéndose una función de onda dada. Se repite el proceso para cada electrón. Con la nueva distribución electrónica se obtiene un nuevo potencial eléctrico. Se repite el proceso hasta alcanzar la convergencia<sup>45</sup>.

### **Teoría del Funcional de la Densidad**

Incluso con la aproximación de Born-Oppenheimer, sigue siendo difícil de resolver el hamiltoniano simplificado (Ecuación 15). La solución a los problemas de muchos cuerpos sólo llegó a través del hito que acompañó la teoría del funcional de la densidad).

Para un sistema no homogéneo de electrones que interactúan entre sí, Hohenberg y Kohn propusieron dos teoremas relativos a la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ :

- *Teorema 1*; si se conserva el número de electrones en el sistema, el potencial externo  $V(\mathbf{r})$  únicamente determina la densidad  $\rho_0(\mathbf{r})$  del estado electrónico base.
- *Teorema 2*; existe un funcional universal para la energía de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $E[\rho]$ , que toma su valor mínimo con la densidad electrónica correcta del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Estos dos teoremas constituyen las bases de la teoría del funcional de la densidad.

Posteriormente, en 1965, Kohn y Sham desarrollaron esta teoría y propusieron una ecuación de Schrödinger para una sola partícula, la cual es conocida como la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi \quad (16)$$

La ecuación de Kohn-Sham mapea un sistema de muchos electrones interactuando en un sistema de un solo electrón con un potencial efectivo formado por el núcleo “congelado” y los demás electrones. El primer término en la ecuación 16 representa el operador de la energía cinética para un solo electrón, y los tres siguientes términos son la energía potencial de Coulomb, el funcional de correlación-intercambio y la energía potencial iónica externa, respectivamente.

Como el potencial y la densidad de carga dependen uno del otro, como se mencionó anteriormente en el teorema 1, la ecuación de Kohn-Sham se debe resolver de forma autoconsistente. Iniciando con un valor aceptable de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , el término de la energía de Coulomb y el funcional de correlación-intercambio son calculados y posteriormente se utiliza la ecuación 16 para resolver los orbitales de Kohn-Sham,  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Con estos orbitales, es posible construir valores de densidad electrónica más depurados mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

donde el subíndice  $i$  se refiere a todos los orbitales ocupados. Este procedimiento de cálculo se repite hasta que la consistencia entre la densidad electrónica de entrada y la de salida converjan.

Kohn y Sham proporcionaron los medios para convertir la teoría del funcional de la densidad en un método práctico hasta hoy en día, incluso sistemas con varios cientos de átomos pueden ser manejados con recursos informáticos moderados utilizando esta teoría.

### **Conjuntos de bases.**

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares, incluyendo los SCF, comienzan sus cálculos con la elección de las funciones de base,  $\chi_i$ , para expresar los orbitales

moleculares ocupados. El uso de una base adecuada es esencial para el éxito del cálculo.

Con el fin de encontrar los eigen-estados de la ecuación de Kohn-Sham, como en la ecuación 16, se utilizan cálculos autoconsistentes y las soluciones son expresadas en términos de un conjunto de bases  $\phi_m$ :

$$\psi_n = \sum_{m=1}^M c_m^n \phi_m \quad (18)$$

Dado que las funciones de onda  $\psi_n$ , pertenecen a un espacio de Hilbert de dimensión infinita,  $M$  en la suma también debería ser infinita. Sin embargo, en la práctica, sólo podemos trabajar con un conjunto base finitos. De tal manera que se presenta la limitante de no poder utilizar un conjunto base exacto que describa  $\psi_n$ , por lo que se debe seleccionar un conjunto base apropiado que permita reproducir una función que se parezca mucho a  $\psi_n$ , utilizando el menor número posible de funciones de base.

**Ondas Planas.** En cuanto al conjunto de bases utilizado, existen algunas opciones y la opción más sencilla es utilizar las ondas planas para representar la periodicidad de la red de un cristal. La onda de Bloch tiene la periodicidad de la red cristalina. Por esta razón, las funciones de onda del cristal pueden ser fácilmente expandidas en términos de ondas planas que tengan la misma periodicidad:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{G}}^k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (19)$$

Cada onda plana en la expansión corresponde a un vector  $\mathbf{G}$  en la red del espacio recíproco, el cual satisface la condición  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$ , donde  $m$  es un entero. Puesto que la ecuación de Kohn-Sham tiene varios eigen-valores  $\epsilon_i$  en cada punto  $k$ , una banda de índice  $n$

se ha utilizado para denotar las diversas funciones de onda. La expansión de los coeficientes  $c_{n,G}^k$  son las incógnitas que se necesitan resolver.

Con el fin de determinar el número de ondas planas  $N_{pw}$  para utilizar en la expansión, se utiliza una energía de corte, denotada por  $E_{cut}$ .

$$E_{cut} = \frac{1}{2} |k + G_{max}|^2 \quad (20)$$

Esto es porque la expansión del coeficiente  $c_{n,G}^k$  y por lo tanto la contribución que les corresponde a las ondas planas, disminuye exponencialmente con  $G$ . Por lo tanto, a un determinado máximo  $G_{max}$ , las contribuciones de las ondas planas con  $G > G_{max}$  se vuelven insignificantes y por lo tanto dejan de ser contadas en  $N_{pw}$ .

Debido a la naturaleza oscilatoria de las funciones de onda de núcleo-electrones, es necesario utilizar un valor de  $N_{pw}$  grande, esto para expandir las funciones de onda del núcleo en términos de ondas planas. A partir de entonces, con el fin de aplicar el método de expansión de ondas planas, una aproximación utilizando pseudopotenciales es efectiva y bien justificada.

**Pseudopotenciales.** Numerosos métodos se han desarrollado para resolver la ecuación de Schrödinger para una partícula. Los métodos de estructura electrónica más ampliamente utilizados se pueden dividir en dos tipos: los métodos lineales y los métodos pseudopotenciales. Una tercera clase, normalmente utilizada en química, utiliza Gaussianas como funciones base para expandir las funciones de onda de todo el sistema.

Los métodos lineales pueden a su vez ser divididos en una variedad de métodos que van desde los más precisos como es el método de ondas planas aumentadas linealmente

(LAPW, por sus siglas en inglés) hasta el método linear muffin-tin orbital (LMTO). Los métodos lineales son métodos que emplean todos los electrones, los cuales ocupan todas las funciones de onda, trata todo el sistema de electrones en las mismas condiciones. Tanto los electrones de valencia como los electrones más cercanos al núcleo son tratados de forma autoconsistente.

Por otro lado los métodos de pseudopotenciales, asumen que los electrones más cercanos al núcleo no cambian en el sólido. Por lo tanto, el problema es simplificado eliminando las funciones de onda de estos electrones y remplazando estos con un núcleo del ion efectivo, denominado *pseudopotencial*. Esta simplificación se puede justificar debido a que la mayor parte de los fenómenos físicos solo involucran los electrones de valencia, los cuales se encuentran principalmente en regiones más alejadas del núcleo. Por lo tanto, una aproximación con pseudopotenciales mantienen el potencial en estas regiones e iguala el potencial del “core” a él. Debido a esta simplificación, el método de pseudopotenciales es un método que ayuda a incrementar la eficiencia de los cálculos.

Una de las principales diferencias entre los diversos métodos es la forma en como los electrones más cercanos al núcleo son tratados, y pueden haber diferentes razones para seleccionar un método particular sobre otro. Por ejemplo, un cálculo donde se emplean todos los electrones es generalmente muy costoso, en tiempo de cómputo, pero son usualmente preferidos cuando los electrones cercanos al núcleo se vuelven importantes en los resultados requeridos. Por otra parte, los métodos de pseudopotenciales, son más usualmente utilizados en sistemas muy grandes para eficientar el tiempo de cálculo.

**Funcionales de correlación-intercambio.** Para un sistema de gas de electrones no homogéneo, la forma explícita del funcional de intercambio-correlación,  $E_{xc}[\rho(x)]$ , en la

ecuación de Kohn-Sham es desconocida. Como este funcional de intercambio-correlación generalmente contribuye de forma significativa a la energía total del sistema, se ve obligado a realizar algunas aproximaciones. Dos aproximaciones comúnmente empleadas son, la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). LDA asume que para un sistema donde el gradiente de densidad es pequeño, la densidad electrónica en una región pequeña cercana al punto  $\mathbf{r}$  puede tratarse como si este fuera homogéneo. Por lo tanto, el funcional de intercambio-correlación en este caso se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (21)$$

donde la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas uniforme que tiene la misma densidad que el gas de electrones en el punto  $\mathbf{r}$ . A pesar de que LDA ha sido ampliamente utilizada con éxito para sistemas grandes, como moléculas grande y sólidos, en principio, esta ignora los efectos de la no homogeneidad del gas de electrones cercanos al punto  $\mathbf{r}$ , lo cual puede ser sustancialmente significativo. Por consiguiente, se buscaron las formas de mejorar esta aproximación, y una de estas fue el agregar términos al gradiente de la densidad electrónica para el potencial de intercambio-correlación. Esto dio origen a GGA, que tiende a mejorar la energía total del sistema, energías de atomización y diferencias de energías entre diferentes estructuras. El funcional de intercambio-correlación en este caso es:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho\nabla\rho)d\mathbf{r} \quad (22)$$

En el presente trabajo, se utilizó la aproximación local de densidad parametrizada por Perdew y Zunger (PZ) para obtener  $E_{xc}[\rho(x)]$  del sistema.

## LDA+U.

Existen dos vías distintas para estudiar las propiedades del estado base y los espectros de excitación de sistemas de muchos electrones. La primera de ellas es encontrar las eigenfunciones y eigenvalores de un hamiltoniano, con una aproximación sin parámetros ajustables (primeros principios). La otra vía es escoger un modelo que tenga uno o más parámetros ajustables (semiempíricos), para calcular alguna propiedad medible, por ejemplo un espectro, donde se ajustarían los parámetros con los resultados experimentales. Desafortunadamente, excepto para moléculas pequeñas, es imposible resolver un problema que involucre muchos cuerpos sin utilizar severas aproximaciones. El método de primeros principios más utilizado para el estudio de propiedades del estado base es DFT. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, DFT, utilizando la aproximación lineal de la densidad (LDA), no puede obtener de forma exacta las propiedades de materiales altamente correlacionados, los cuales están usualmente formados por metales de transición o tierras raras con orbitales *d* o *f* parcialmente llenos<sup>46</sup>.

Para solucionar este problema, se han propuesto diversos métodos, tomando en cuenta correlaciones de intercambio electrónico fuertes. El método que ha mostrado mayor eficiencia y confiables para el cálculo de propiedades electrónicas de sistemas con una interacción Coulombica fuerte es LDA+U, debido a que este funciona para sistemas que involucran orbitales *f*, así como para óxidos metálicos con orbitales *d*. El método LDA + U consiste en una corrección del funcional de la energía, ya sea utilizando LDA o GGA, para dar una mejor descripción de las correlaciones electrónicas. Tiene la forma de un hamiltoniano tipo Hubbard, incluyendo eficaces interacciones. La corrección + U es la que se necesita para recuperar el comportamiento exacto de la energía del sistema. La principal ventaja del método

LDA+U sobre otras aproximaciones, es su naturaleza de “primeros principios”. Este método fue introducido y desarrollado por Anisimov y colaboradores <sup>46, 47</sup>.

### **Cálculos de Primeros Principios de Propiedades Electrónicas de ZnO:Mg**

En la literatura se pueden encontrar una variedad de artículos en los cuales se llevan a cabo estudios teóricos de ZnO, utilizando los diversos métodos y aproximaciones disponibles para analizar las propiedades de este material <sup>48-50</sup>. Sin embargo, se cuentan con poco estudios relacionados con el análisis de las propiedades electrónicas de ZnO con impurezas de Mg. Entre los artículos publicados se encuentran estudios de las propiedades estructurales y electrónicas de ZnO utilizando DFT <sup>51,52</sup> y artículos en los cuales correlacionan resultados experimentales con teóricos <sup>53</sup>. El interés principal de los estudios teóricos realizados sobre el ZnO, se debe al incremento que produce en la banda de energía prohibida. De acuerdo a lo antes mencionado, Bai *et. al.*, analizaron las propiedades electrónicas y ópticas de aleaciones de  $Zn_{1-x}Mg_xO$ <sup>54</sup>, utilizando DFT y pseudopotenciales, con la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), utilizando el potencial de Hubbard. Los resultados obtenidos mostraron que es posible obtener una descripción razonable de las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales y de cierta manera una correlación entre los resultados experimentales.

### **Quantum ESPRESSO**

Quantum ESPRESSO es un conjunto integrado de códigos informáticos de código abierto para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales a escala nanométrica.

Este software se basa en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y pseudopotenciales<sup>55</sup>.

Quantum ESPRESSO se ha convertido en una distribución de códigos independientes e interoperables en el espíritu de un proyecto de código abierto. La distribución Quantum ESPRESSO consiste en un conjunto "histórico" núcleo de los componentes, y un conjunto de plug-ins que realizan tareas más avanzadas, además de una serie de paquetes de terceros diseñados para ser interoperable con los componentes principales. Este software alienta a los investigadores que trabajan en el ámbito de los cálculos de estructura electrónica para participar en el proyecto aportando sus propios códigos o poniendo en práctica sus propias ideas en los códigos existentes.

Mediante Quantum ESPRESSO se pueden obtener:

- Cálculos del estado fundamental.
- Optimización estructural.
- Los estados de transición y caminos de mínima energía.
- Dinámica molecular ab initio.
- Propiedades de respuesta (DFPT).
- Propiedades espectroscópicas.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Materiales

Para la síntesis de los materiales se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Cloruro de Zinc,  $\text{ZnCl}_2$ , marca Aldrich, pureza de 98%.
2. Tiourea,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , marca Aldrich, pureza del 99%.
3. Hidróxido de Sodio,  $\text{NaOH}$ , Marca Merck, pureza 99%.
4. Cloruro de Magnesio,  $\text{MgCl}_2$ , marca Aldrich, pureza 98%.

## Métodos

### **Síntesis de fósforos de ZnO y ZnO:Mg.**

La síntesis de los fósforos de ZnO se llevó a cabo por un método químico de precipitación controlada, en un baño de temperatura constante (figura 12).

En el proceso de síntesis de ZnO, se hicieron reaccionar una solución de ZnCl<sub>2</sub> 16 mM con una solución de tiourea 0.1 M, y una solución de NaOH 1 M, las cuales se colocaron en un baño de temperatura controlada a 20 °C, con agitación mecánica constante. La reacción se mantuvo bajo estas condiciones durante 5.5 horas. En el siguiente esquema se muestra la reacción llevada a cabo para obtener los materiales:



Para la síntesis de ZnO:Mg, se partió de los mismos reactantes, agregando adicionalmente una solución acuosa de MgCl<sub>2</sub>, en las concentraciones adecuadas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polvo precipitado se filtró a vacío, y posteriormente se lavó con agua deionizada. El polvo obtenido se secó en vacío durante 3 horas.

### **Fabricación de la pastilla.**

Para realizar la caracterización termoluminiscente de los materiales, a partir del polvo obtenido, se fabricaron muestras en forma de pastilla. Para la elaboración de las pastillas se pesaron 0.060 g del polvo seco, y se colocaron en un molde (figura 13a), el cual posteriormente fue sometido a una presión de 0.5 ton por 3 minutos, utilizando una prensa hidráulica.



**Figura 12.** Baño a temperatura constante y agitador mecánico para llevar a cabo la síntesis de polvo de ZnO.

### **Tratamiento térmico.**

Las pastillas de ZnO y ZnO:Mg obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 700 °C bajo una atmósfera de aire por 24 horas utilizando un horno marca Thermolyne 4000 (figura 13b).



**Figura 13.** Equipo utilizado para la obtención de las pastillas de ZnO tratadas térmicamente: (a) molde para fabricar pastillas de un diámetro de 7 mm, y (b) horno Thermolyne 4000 y crisol de alúmina utilizados para llevar a cabo los tratamientos térmicos de las pastillas de ZnO.

## **Caracterización.**

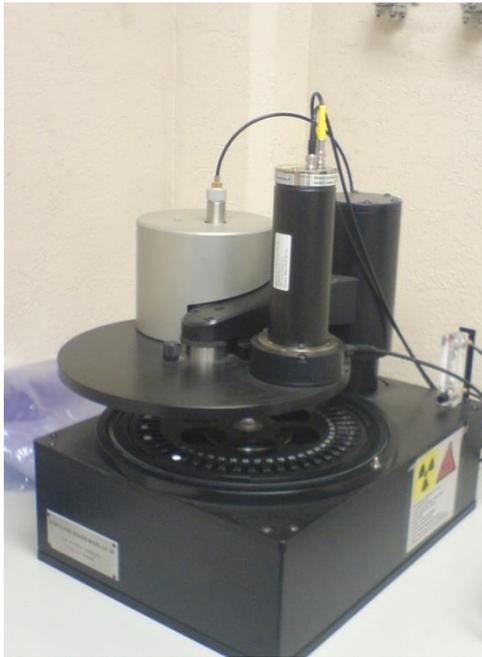
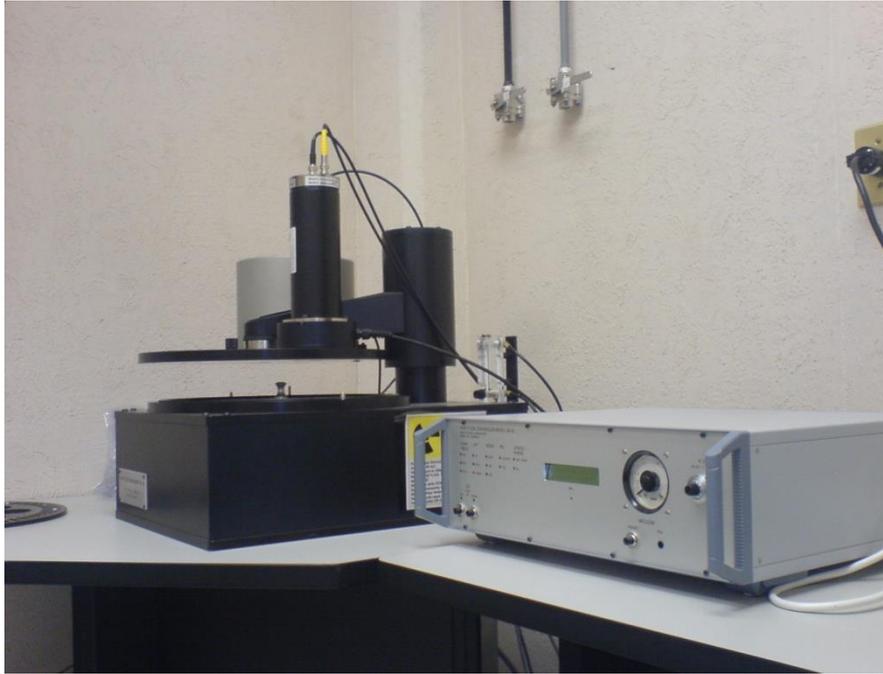
**Difracción de rayos X (DRX).** Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Advance, equipado con radiación de  $\text{Cu } \kappa_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito. A partir de los difractogramas, se obtuvo el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Debye-Scherrer.

**Microscopía electrónica de barrido (MEB).** Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la composición química de los materiales se obtuvieron en un equipo marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X marca Oxford.

**Fotoluminiscencia.** Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro marca FluoroLog Horiba Jobin Yvon, equipado con una lámpara de Xe. Las mediciones de fotoluminiscencia fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente.

**Espectroscopia de absorción óptica.** Los espectros de absorción óptica se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta-visible marca Perkin-Elmer modelo Lambda 20.

**Caracterización termoluminiscente.** Se llevó a cabo en un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de  $\text{Sr}^{90}$  (figura 14).



**Figura 14.** Sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de  $\text{Sr}^{90}$ , utilizado para la caracterización termoluminiscente y dosimétrica.

## Detalles Computacionales

Se utilizaron estructuras tipo wurtzita de ZnO y de ZnO con impurezas de átomos de Mg, para obtener concentraciones de 6 y 12 %. Los cálculos se realizaron utilizando el software QUANTUM ESPRESSO, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), utilizando pseudopotenciales. Los efectos de correlación intercambio fueron descritos en el esquema de Perdew y Zunger (PZ), con la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés). Se utilizó una energía de corte de 480 eV para una base de ondas planas y un conjunto de  $6 \times 6 \times 6$  puntos  $k$  para la integración sobre la zona de Brillouin de la estructura wurtzita.

Los electrones de valencia de los átomos involucrados, fueron contemplados en los cálculos. Adicionalmente, el cálculo de las estructuras de bandas de las estructuras analizadas generalmente requiere del uso de superceldas para simular la distribución del ambiente químico producido por las impurezas. Por lo tanto, se utilizó una supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  con 32 átomos.

Se estimó el valor del band gap en el punto  $\gamma$  una vez obtenido el cálculo del estado base de la supercelda. A partir de las estructuras de bandas obtenidas, se obtuvo la densidad de estados de cada uno de los orbitales involucrados en los cálculos.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Síntesis de Fósforos

A partir de la reacción entre el cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio se obtuvo un precipitado blanquecino en el vaso de reacción. Después de filtrar y secar el precipitado en vacío, se obtuvo un polvo de color amarillo claro, el cual presentó una consistencia fina.

Por otra parte, se agregó una solución de cloruro de magnesio junto con las soluciones de cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio para la síntesis del ZnO impurificado con Magnesio (Mg), y se mantuvo bajo las mismas condiciones anteriormente mencionadas. En este caso se observó la formación de precipitado de color blanco en el vaso de reacción. Después de filtrar y secar en vacío el precipitado obtenido, se homogenizó el tamaño de partícula del producto obtenido mediante molienda en un mortero de ágata, obteniendo un polvo de color blanco opaco.

Se sintetizaron fósforos de ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, en porcentaje molar. Los polvos obtenidos presentaron buenas propiedades de aglomeración, por lo que fue posible fabricar pastillas a partir de ellos, y de esta manera realizar el tratamiento térmico y la caracterización termoluminiscente de los mismos.

Posteriormente, las muestras en forma de pastillas, fueron sometidas a tratamientos térmicos a 700, 800 o 900 °C, por 24 horas continuas, en una atmosfera de aire.

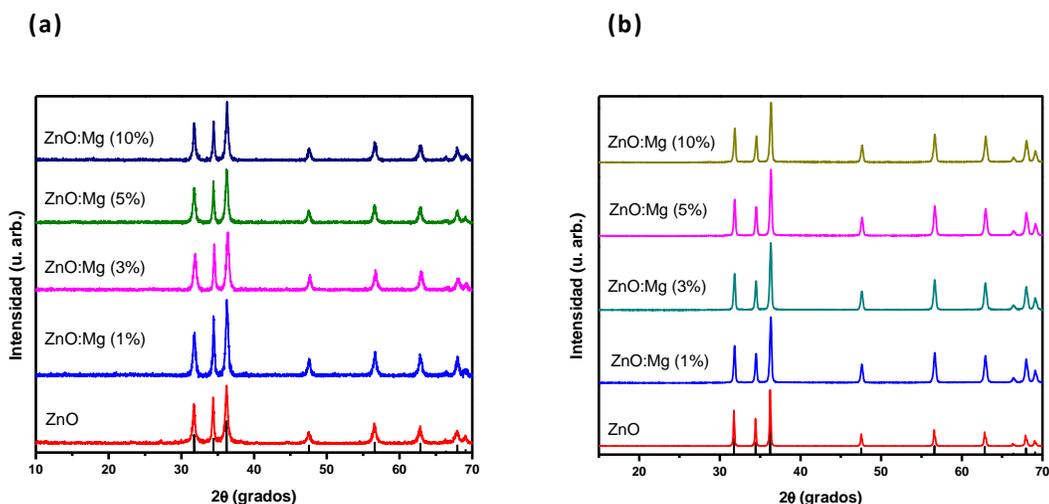
## Difracción de Rayos X

A partir de los polvos obtenidos, se llevó a cabo la caracterización estructural mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) de los fósforos de ZnO y ZnO:Mg obtenidos.

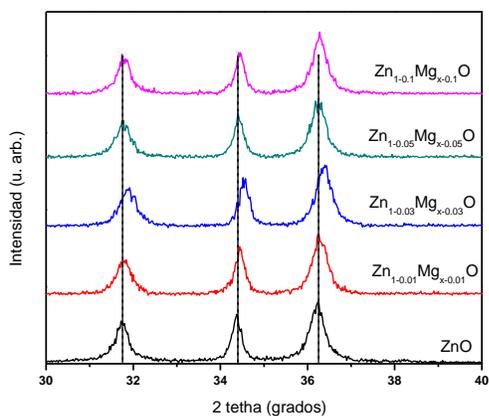
En la figura 15 (a) se muestran los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg. En esta figura se puede observar que todos los picos de las muestras de ZnO y ZnO:Mg coinciden con los picos de la referencia, correspondientes a ZnO en la fase *zincita* (ICDD # 36-1451). En la figura no se observa la presencia de picos correspondientes al MgO en las muestras de ZnO:Mg. La figura 15 (b) muestra los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Mg tratados térmicamente a 700 °C por 24 h, (ZnO TT y ZnO:Mg TT, respectivamente). En la figura se observa que la totalidad de los picos de difracción coinciden con las posiciones de los picos correspondientes a la fase *zincita* del ZnO. Sin embargo, las muestras de ZnO:Mg TT presentan picos más agudos, lo cual nos indica que los fósforos aumentan su grado de cristalinidad debido al tratamiento térmico. En los difractogramas se observa un ligero desplazamiento de aproximadamente 0.2 grados hacia ángulos mayores en los picos de difracción al aumentar la cantidad de dopante, lo que nos indica que el Mg se incorpora de forma sustitucional en la red de ZnO (figura 2). Los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente a 800 y 900 °C presentaron el mismo comportamiento.

A partir de los patrones de DRX se obtuvieron los parámetros de red de los diferentes fósforos sintetizados. La tabla 1 muestra los valores de los parámetros de red  $a$ ,  $c$ , volumen ( $V$ ), así como los valores de la relación  $c/a$  y  $u$ . Se puede observar que se mantiene el valor del

parámetro  $a$ , mientras que  $c$  disminuye al incorporar Mg en la red de ZnO. Por otra parte se observa de igual manera una disminución del volumen de la celda unitaria al incorporar el Mg.



**Figura 15.** (a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, y (b) patrones de DRX de polvos de ZnO y ZnO:Mg tratados térmicamente a 700 °C. Los difractogramas se comparan con el patrón de difracción de ZnO en su fase *zincita* (de la base de datos ICDD # 36-1451).



**Figura 16.** Desplazamiento de los picos de difracción de rayos X producido por la incorporación de Mg en la red de ZnO en difractogramas de polvos de ZnO y ZnO impurificados con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, tratados térmicamente a 700 °C.

Se realizó el cálculo del tamaño de partícula, utilizando la ecuación de Debye-Scherer, ( $d = k\lambda/\beta \cos\theta$ ), donde  $d$  es el tamaño de partícula,  $k$  es el factor de forma ( $k = 0.9$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho de la intensidad media del pico y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Los valores de  $d$  se presentan en la tabla 2. Se puede observar que el tamaño de partícula de las muestras de ZnO:Mg aumenta con el tratamiento térmico.

**Tabla 1.** Parámetros de red  $a$  y  $c$ , volumen, relación  $c/a$  y parámetro  $u$  de polvos de ZnO y ZnO:Mg.

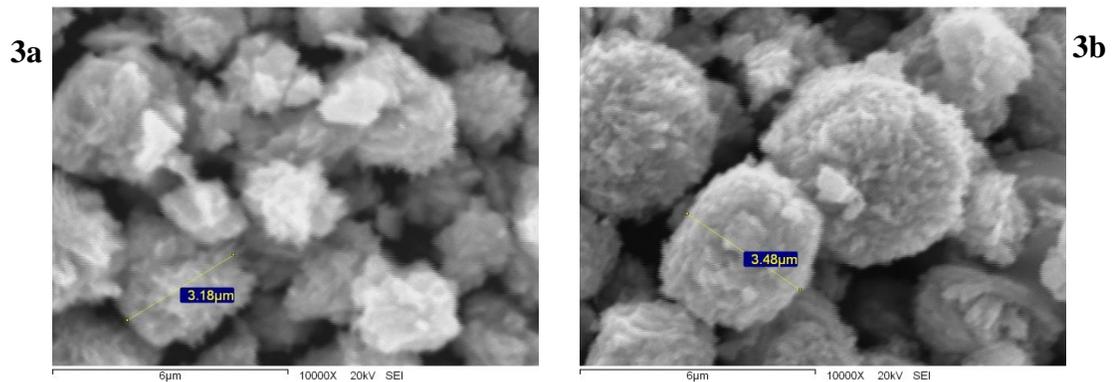
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$	$u$
ZnO ( <i>zincita</i> )	3.249	5.206	47.62	1.602	0.375
ZnO	3.251±1	5.212±2	47.726±1	1.603±1	0.379±3
ZnO:Mg (1%)	3.248±2	5.207±2	47.571±5	1.603±1	0.379±4
ZnO:Mg (3%)	3.246±3	5.199±5	47.440±1	1.601±2	0.379±9
ZnO:Mg (5%)	3.250±7	5.207±1	47.630±1	1.602±1	0.379±8
ZnO:Mg (10%)	3.248±2	5.207±2	47.571±2	1.603±1	0.379±5

**Tabla 2.** Valores de tamaño de partícula de polvos de ZnO dopados con Mg, obtenidos mediante la relación de Debye-Scherer.

Fósforo	$d$ (nm), polvos obtenidos de reacción	$d$ (nm), polvos tratados térmicamente
ZnO	33.42	64.33
ZnO:Mg (1% Mg)	33.42	64.33
ZnO:Mg (3% Mg)	30.95	64.33
ZnO:Mg (5% Mg)	34.81	64.3
ZnO:Mg (10% Mg)	36.33	59.71

## Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 17 muestra las imágenes de MEB de las muestras de ZnO y ZnO:Mg, antes y después de ser tratadas térmicamente. En las figuras 17a y 17b, se muestran las imágenes de MEB de muestras de ZnO y ZnO TT, respectivamente. En nanométricos. Las muestras de la figura 17a se pueden observar aglomerados casi esféricos de laminillas de tamaños ZnO TT (figura 17b), presentan una morfología similar, mostrando aglomerados esféricos mejor definidos, de aproximadamente  $3.5 \mu\text{m}$ , compuesta por partículas nanométricas.

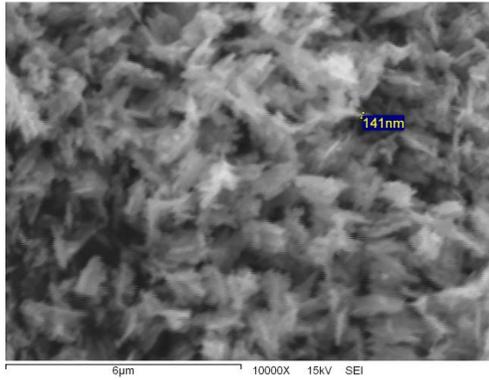


**Figura 17.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de polvos de ZnO. Las figuras 3a y 3b muestra las imágenes del ZnO, antes y después de ser tratadas térmicamente, respectivamente.

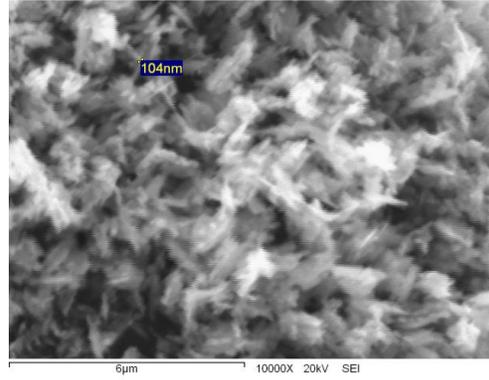
La figura 18 presenta las imágenes de MEB de muestras de ZnO:Mg. Las figuras 18a-18d, correspondientes a las muestras de ZnO con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, respectivamente. Se puede observar que todas las muestras presentan morfologías similares, en forma de laminillas aglomeradas de aproximadamente 100 nm. Las figuras 18e-18h, corresponden a las imágenes de MEB de muestras de ZnO:Mg TT, con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, respectivamente. Después del tratamiento térmico la morfología es similar, observándose

aglomerados de las laminillas, con un tamaño promedio de alrededor de 105 nm. La presencia de estos aglomerados puede ser debida a la temperatura de sinterizado, produciendo una disminución entre las fronteras de grano en las partículas, debido a la fusión de las partículas.

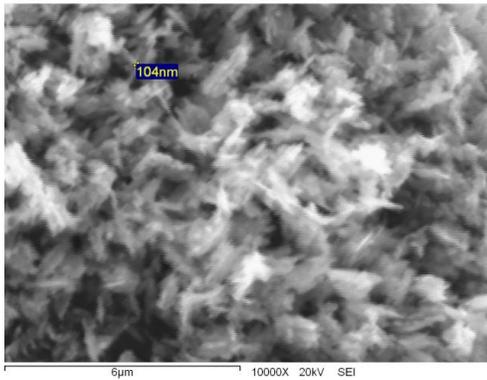
**18a**



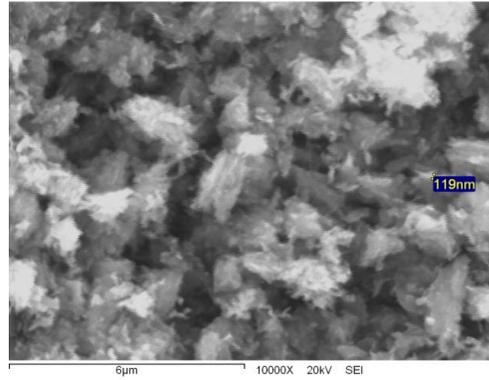
**18b**



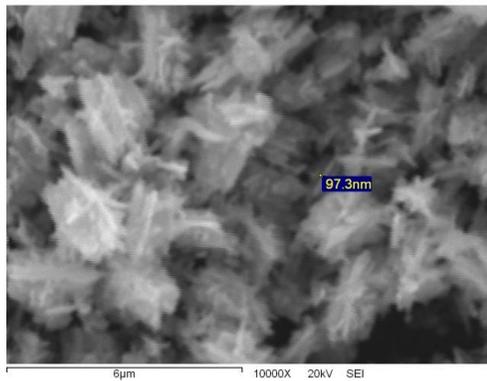
**18c**



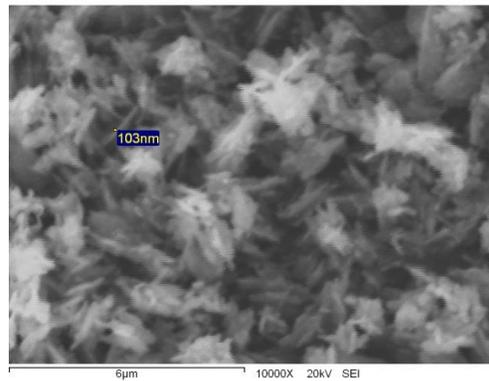
**18d**

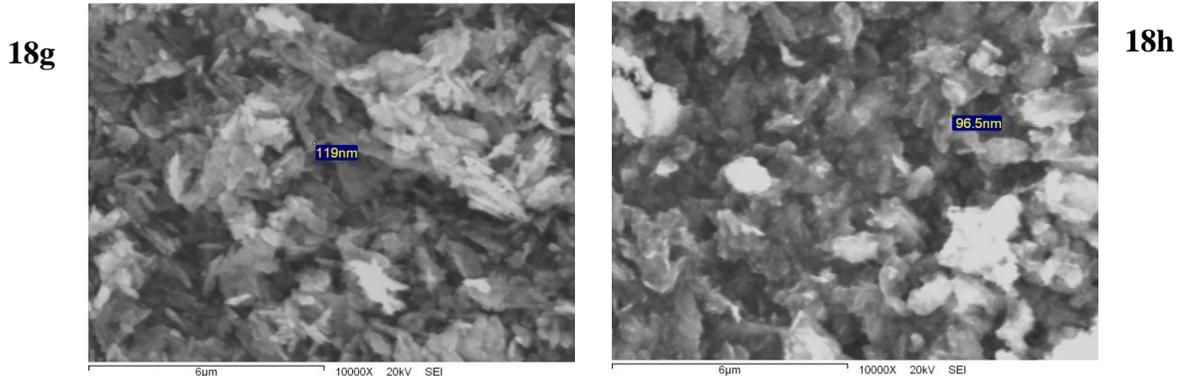


**18e**



**18f**

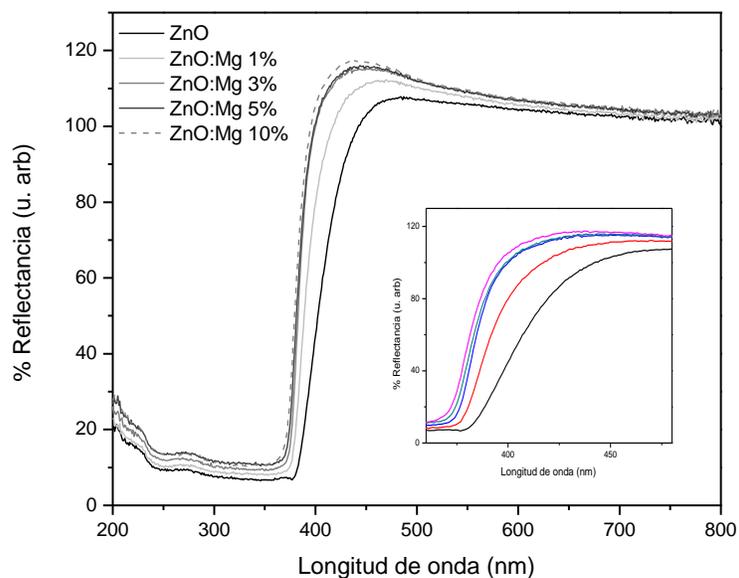




**Figura 18.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de polvos de ZnO:Mg. Las imágenes 18a-18d corresponden a las muestras con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, antes y después de ser tratadas térmicamente, (18e-18h) respectivamente.

### Caracterización Óptica

La figura 19 presenta los espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO TT y ZnO:Mg TT con 1, 3, 5 y 10 % de Mg. Se puede observar que todas las muestras son transparentes en casi toda la región del visible. Asimismo, se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia el azul a medida que aumenta la concentración de Mg en la red de ZnO.



**Figura 19.** Espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO TT y ZnO:Mg TT 1, 3, 5 y 10 % de Mg.

El corrimiento en el borde de absorción hacía el azul está relacionado con un aumento del *band gap* ( $E_g$ ), debido a la incorporación de Mg en forma sustitucional en la red de ZnO.

A partir de los espectros de reflectancia, se calculó el *band gap* de las muestras de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando el método propuesto por Kubelka y Munk. La ecuación de Kubelka-Munk, para cualquier longitud de onda es:

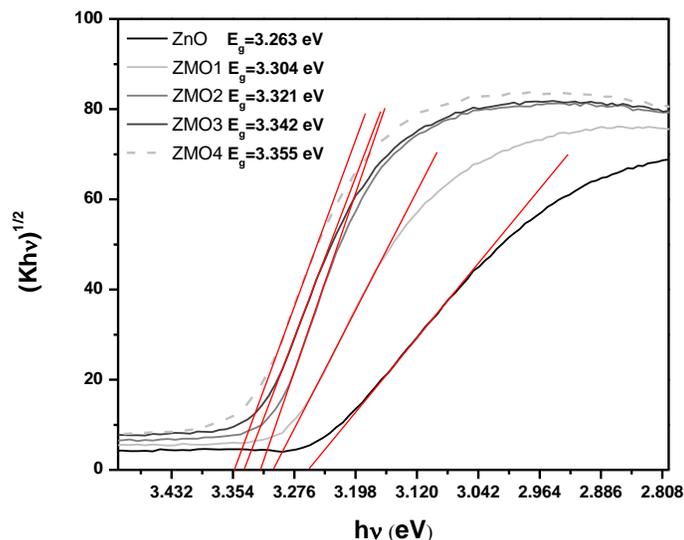
$$K = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

donde  $K$  es el coeficiente de absorción de acuerdo a Kubelka-Munk, y  $R$  es el porcentaje de transmitancia (% R).

Cuando un material presenta reflexión perfecta (o cuando es iluminado con un ángulo de incidencia de  $60^\circ$ ), el coeficiente de absorción  $K$  es igual a  $2\alpha$ , donde  $\alpha$ , es el coeficiente de absorción del material, por lo tanto la expresión utilizada para calcular el valor de  $E_g$  es:

$$(K\hbar\nu)^{\frac{1}{2}} = \hbar\nu - E_g \quad (2)$$

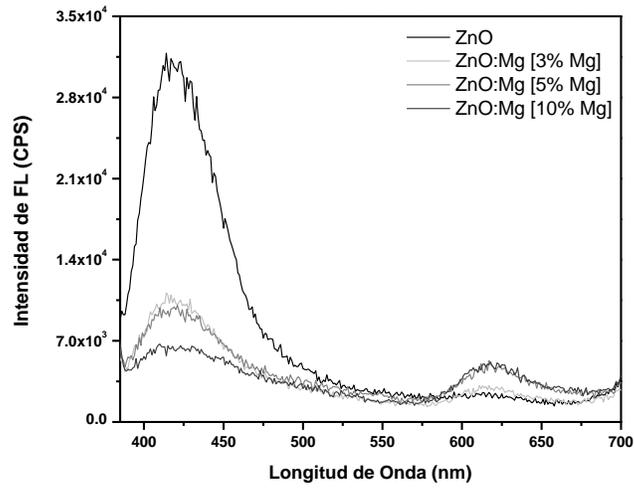
Así, obteniendo el valor de  $K$  a partir de la ecuación 1, y graficando  $(K\hbar\nu)^{\frac{1}{2}}$  en función de  $\hbar\nu$ , el valor de  $E_g$  se obtiene de la intersección de la recta tangente y el eje de las abscisas ( $\hbar\nu$ ). La figura 20 muestra las gráficas de  $(K\hbar\nu)^{\frac{1}{2}}$  vs ( $\hbar\nu$ ), para polvos de ZnO y ZnO:Mg. Los valores de  $E_g$  fueron de 3.263 eV, 3.304 eV, 3.321 eV, 3.342 eV,  $E_g=3.355$  eV, para las muestras de ZnO y de ZnO:Mg con 1, 3, 5 y 10 % de Mg, respectivamente. Se observa un aumento en el valor de  $E_g$  en función del incremento de Mg en la red de ZnO<sup>7, 56</sup>.



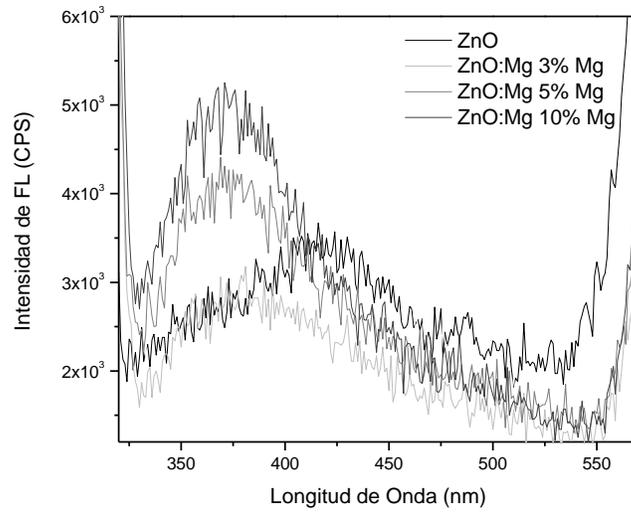
**Figura 20.** Gráficas de  $(K(h\nu))^{1/2}$  en función de  $h\nu$  obtenido para polvos de ZnO TT y ZnO:Mg TT con 1, 3, 5 y 10 % de Mg.

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia (FL) de pastillas de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando una longitud de onda de excitación de 360 nm (Figura 21). Se puede observar que todas las muestras presentan al menos dos picos de emisión, uno localizado en la región de UV, a 420 nm, y otra en el naranja, a 615 nm

El efecto de incrementar el porcentaje de Mg en la red, produce la disminución en la intensidad y un desplazamiento del pico de emisión fotoluminiscente localizado en la región del UV hacia longitudes de onda menores, (figura 22)<sup>7</sup>. Este desplazamiento del pico de absorción hacía el azul, se relaciona directamente con el aumento de  $E_g$  observado en la figura 19.



**Figura 21.** Fotoluminiscencia de fósforos de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando una longitud de onda de excitación de 360 nm.

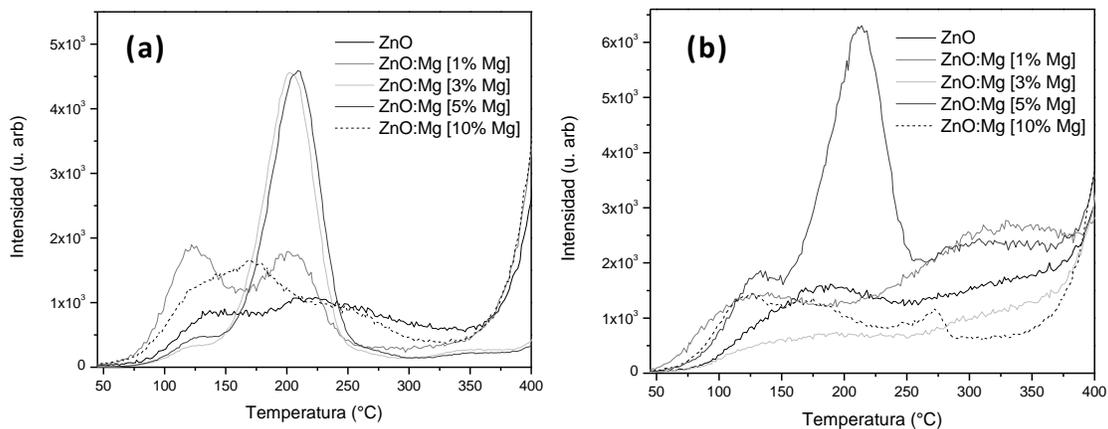


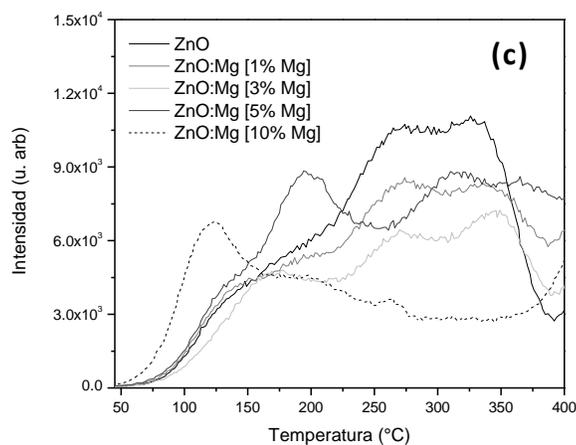
**Figura 22.** Emisión fotoluminiscete fósforos de ZnO TT y ZnO:Mg TT, utilizando una longitud de onda de excitación de 300 nm.

## Caracterización Termoluminiscente

Posteriormente se llevó a cabo un estudio de las propiedades termoluminiscentes de las muestras sintetizadas. En las figuras 23a-23c se muestran las curvas de brillo de pastillas de ZnO:Mg tratadas térmicamente a 700 (a), 800 (b) y 900 °C (c) expuestas a una dosis de 100 Gy de radiación beta. En las figuras 23(a), 23(b) y 23(c) se puede observar que las curvas de brillo son complejas, presentando al menos 3 máximos. En lo que corresponde al comportamiento de la TL integrada en función de la dosis de irradiación, las muestras de ZnO:Mg tratadas térmicamente a 700 °C (ZnO:Mg TT), son las que presentaron una mejor linealidad para las distintas concentraciones de Mg, ya que las muestras sinterizadas a 800 y 900 °C presentan indicios de saturación en el intervalo de dosis menores a los 100 Gy.

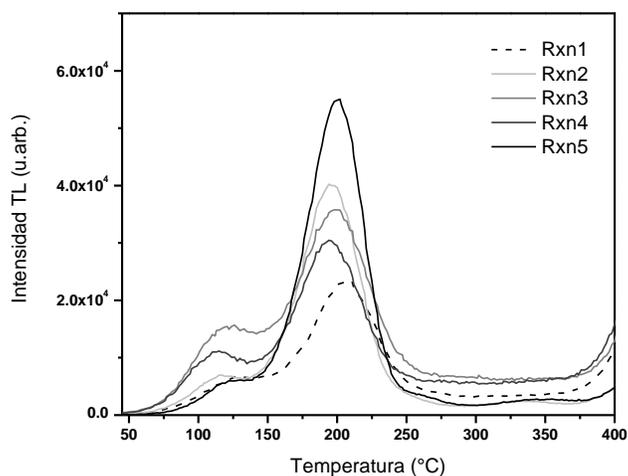
Las muestras tratadas térmicamente a 700 °C (Figura 23 (a)) presentaron curvas de brillo mejor definidas, de las cuales, las muestras de ZnO:Mg con 3 % y 5 % de Mg fueron las que presentaron curvas de brillo más adecuadas para su aplicación en dosimetría de radiaciones, debido a que presentan un pico localizado a ~200 °C, además de presentar mayor sensibilidad, en comparación con las demás muestras tratadas térmicamente a 700 °C.





**Figura 23.** Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Mg tratadas térmicamente a a) 700, b) 800 y c) 900 °C. Las curvas de brillo se obtuvieron irradiando las muestras a una dosis de 100 Gy.

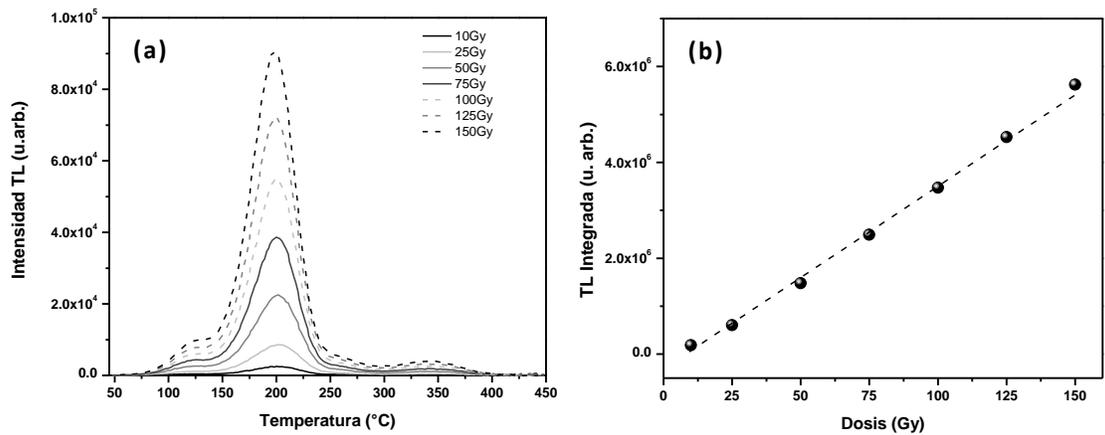
Al realizar estudios de reproducibilidad se encontró que las muestras tratadas a 700 °C, presentaban la mejor reproducibilidad, en especial, la muestra ZnO:Mg con 5 % de Mg (figura 24).



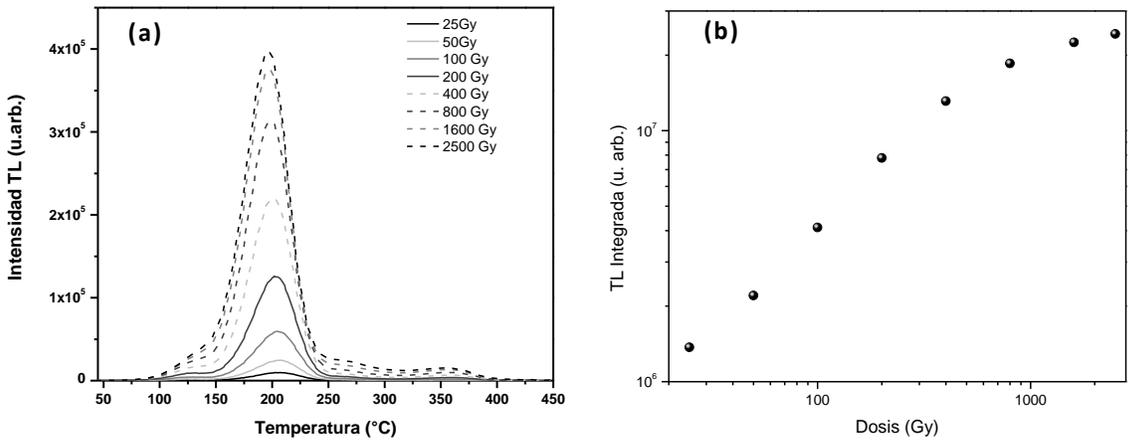
**Figura 24.** Curvas de brillo de muestras de ZnO dopadas con Mg tratadas térmicamente a 700 ° durante 24 h, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta.

La figura 25 muestra las curvas de brillo de la muestra de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg, y la respuesta de la termoluminiscencia integrada (TLI) a la dosis de irradiación, en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. En la figura 25 (a) se observa que las curvas de brillo están conformadas por al menos 3 máximos localizados a ~125, ~200 y ~345 °C. La respuesta a la dosis de la muestra (Figura 25 (b)) presentó un comportamiento lineal en el rango de dosis estudiado. Este comportamiento es adecuado para la aplicación de estas muestras como dosímetros en el área de radioterapia<sup>57</sup>.

Con el objetivo de determinar el intervalo de dosis en el cual la TL de los fósforos sintetizados presenta linealidad con la dosis de irradiación, se evaluó la respuesta de la señal termoluminiscente en el rango de dosis de 25 a 2500 Gy. La figura 26 (a) presenta las curvas de brillo de muestras expuestas a distintas dosis de irradiación. Puede observarse que muestran la misma forma que en la figura 25 (a), conformada por al menos tres máximos, siendo el máximo localizado a ~200 °C el máximo absoluto. Se puede observar un corrimiento del pico principal hacía temperaturas más bajas, lo cual es característico de procesos con cinética de segundo orden. La dependencia de la intensidad de TLI con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis mencionado presenta un comportamiento lineal hasta los 800 Gy, mostrando indicios de saturación a dosis superiores. Este resultado da la posibilidad de aplicar este material como dosímetro en diversas áreas donde se utilizan radiaciones ionizantes.



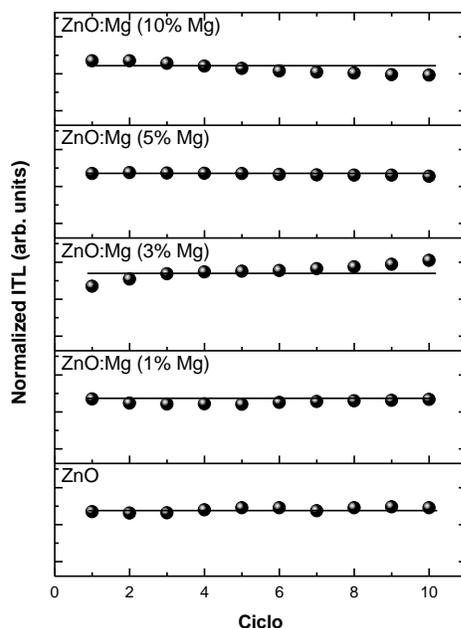
**Figura 25.** Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg, tratadas térmicamente a 700 °C. Las curvas de brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 10 a 150 Gy.



**Figura 26.** Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg. Las curvas de brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 25 a 2500 Gy.

La figura 27 muestra el estudio de la reusabilidad de las muestras tratadas a 700 °C. Este estudio se llevó a cabo realizando 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura, utilizando una dosis de 100 Gy en cada irradiación. En figura se observa que las muestras mostraron buena estabilidad, siendo la muestra con 5 % de Mg, la que presenta mayor estabilidad después de los 10 ciclos de irradiación-lectura.

Se calculó la dosis mínima detectable ( $D_{MD}$ )<sup>28</sup> para la muestra de ZnO:Mg TT con 5 % de Mg, esto con el fin de tener la dosis mínima que puede medirse con este fósforo usando el equipo utilizado para medir TL. Para llevar a cabo este análisis la muestra fue irradiada a una dosis de 100 Gy de partículas beta. En la tabla 3 se muestra la lectura de 10 muestras. En la segunda columna, se presentan la lectura de fondo previa a la irradiación de la muestra, mientras que en tercera columna se muestran las lecturas obtenidas después de que la muestra fue irradiada y en la cuarta columna se muestra la información de las lecturas netas (las lecturas de TL restando la lectura de fondo) obtenidas de la muestra irradiada.



**Figura 27.** TL Integrada medida en diez ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de fósforos de ZnO:Mg TT, utilizando una dosis de 100 Gy de partículas beta en cada irradiación.

**Tabla 3.** Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la  $D_{MD}$  de la muestra de ZnO:Mg 5% de Mg..

N° de medición	$M_0$ (Lectura de fondo)	$M_i$ (lectura después irradiación)	$M_i - M_{0i}$
1	734223	3.72E+06	2.99E+06
2	756676	3.72E+06	2.96E+06
3	772764	3.71E+06	2.94E+06
4	771571	3.70E+06	2.93E+06
5	777103.5	3.68E+06	2.90E+06
6	779680.5	3.67E+06	2.89E+06
7	791191.5	3.67E+06	2.87E+06
8	805361.5	3.66E+06	2.86E+06
9	808816	3.64E+06	2.83E+06
10	734223	3.72E+06	2.99E+06
$\bar{M}$	771433.55		2915908.45
$\sigma$	29082.0877		53154.396

El valor promedio de las 10 lecturas es  $\bar{M} = 7.71 \times 10^5$ , con una desviación estándar de  $\sigma = 2.90 \times 10^4$ .

El Factor de calibración es:

$$\Phi_c = \frac{100}{7.71 \times 10^5} = 3.42 \times 10^{-5} \text{ Gy/unidades del lector de TL,}$$

con un error de:

$$\frac{\Delta \Phi_c}{\Phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta \bar{M}}{M} = 0.018$$

y,

$$\Delta \Phi_c = 0.018 \times 3.42 \times 10^{-5} = 6.25 \times 10^{-7} \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

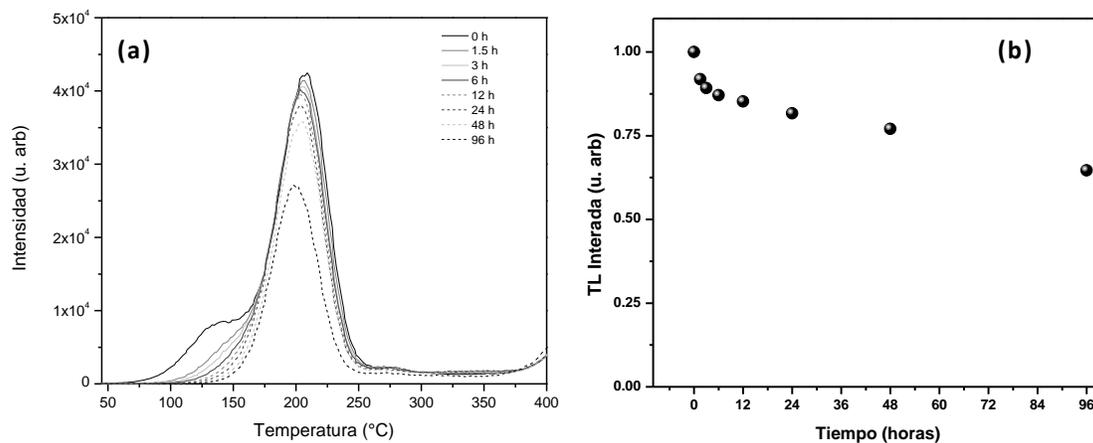
Finalmente tenemos:

$$\Delta \Phi_c = 3.42 \times 10^{-5} \pm 6.25 \times 10^{-7} \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

$$D_{MD} = 3(7.71 \times 10^5) \times (3.42 \times 10^{-5}) = 2.99 \text{ Gy.}$$

Para evaluar la capacidad de almacenamiento a largo plazo de la energía de radiación absorbida por los fósforos de ZnO:Mg con 5 % de Mg, se estudió el desvanecimiento de TL como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL.

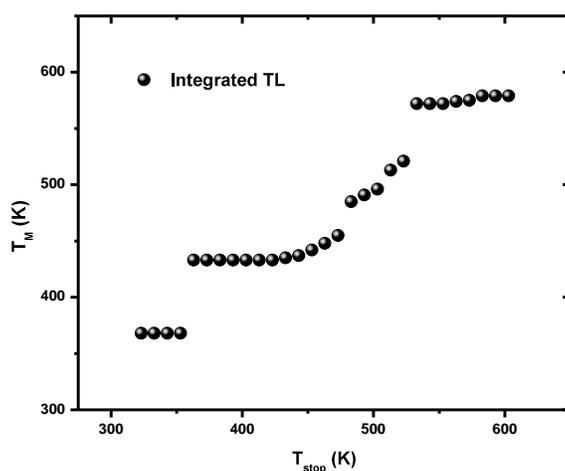
La muestra irradiada se mantuvo en oscuridad y a temperatura ambiente por períodos de tiempo de hasta 96 horas. La dosis de irradiación utilizada fue de 100 Gy. La figura 28 (a) muestra el comportamiento de las curvas de brillo a medida que se aumenta el intervalo de tiempo transcurrido entre irradiación y lectura. En la figura se puede observar que el máximo localizado a más baja temperatura se desvanece después de 1.5 horas, mientras que el pico principal localizado a 205 °C muestra un desvanecimiento de 15 % de su intensidad inicial después de las 48 horas. La figura 28 (b) muestra la respuesta de la TLI normalizada de la curva de brillo completa, la cual nos indica que se pierde un 35 % de la intensidad integrada inicial después de 94 h.



**Figura 28.** Desvanecimiento isotérmico de la señal de Termoluminiscencia de muestra de ZnO:Mg con 5 % de Mg en un período de 4 días. La dosis de irradiación utilizada fue de 1000 Gy.

Así mismo se llevó acabo el experimento de tratamientos térmicos graduales propuesto por McKeever<sup>15</sup>, de los cuales se obtienen las gráficas  $T_M$  vs  $T_{stop}$ , donde  $T_M$  es la temperatura del primer máximo de TL, y  $T_{stop}$  es la temperatura hasta la que se calentó el material. Una vez

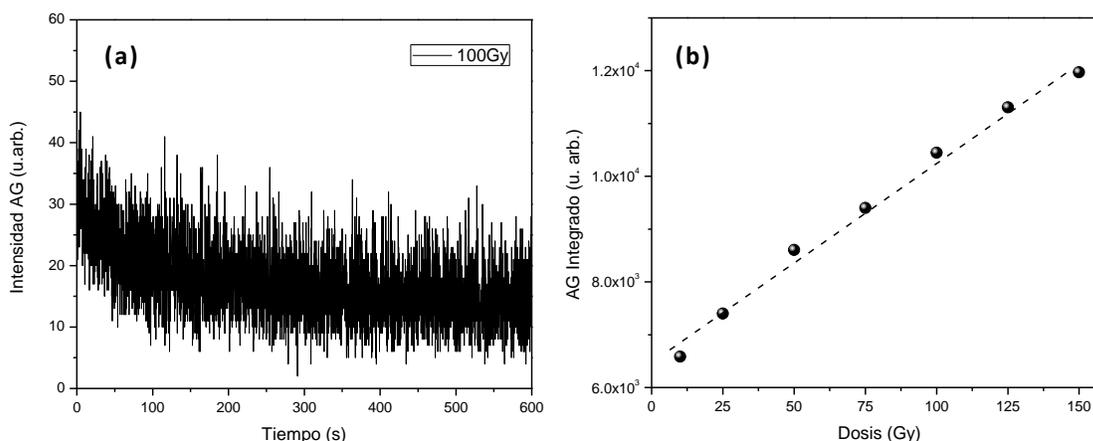
obtenidas las gráficas  $T_M$  vs  $T_{stop}$  es posible resolver la estructura de la curva de brillo en picos de TL individuales. Se utilizó una dosis de irradiación de 100 Gy, y una razón de calentamiento de 2 K/min para la obtención de las curvas de brillo. La figura 29 presenta la gráfica de  $T_M$  vs  $T_{stop}$  de la muestra de ZnO:Mg con 5% de Mg, la cual revela la presencia de cuatro máximos. Se observa la presencia de un máximo localizado a una mayor temperatura que la del máximo experimental principal, lo que indica que el pico principal se encuentra compuesto por al menos dos picos individuales. Se puede observar también que los picos localizados a  $\sim 95$  °C ( $\sim 368$  K),  $\sim 160$  °C ( $\sim 433$  K) y a  $\sim 300$  °C ( $\sim 573$  K) siguen una cinética de primer orden, mientras que el máximo que se logró resolver con los experimentos de  $T_M$  vs  $T_{stop}$ , presenta una cinética de segundo orden.



**Figura 29.** Gráfica  $T_M$  -  $T_{stop}$  correspondiente obtenida para una muestra de ZnO:Mg con 5 % de Mg.

La figura 30 (a) muestra la intensidad de luminiscencia persistente o *afterglow* (AG) de una muestra de ZnO:Mg (5 % de Mg) expuesta a una dosis de 100 Gy. En la figura se observa

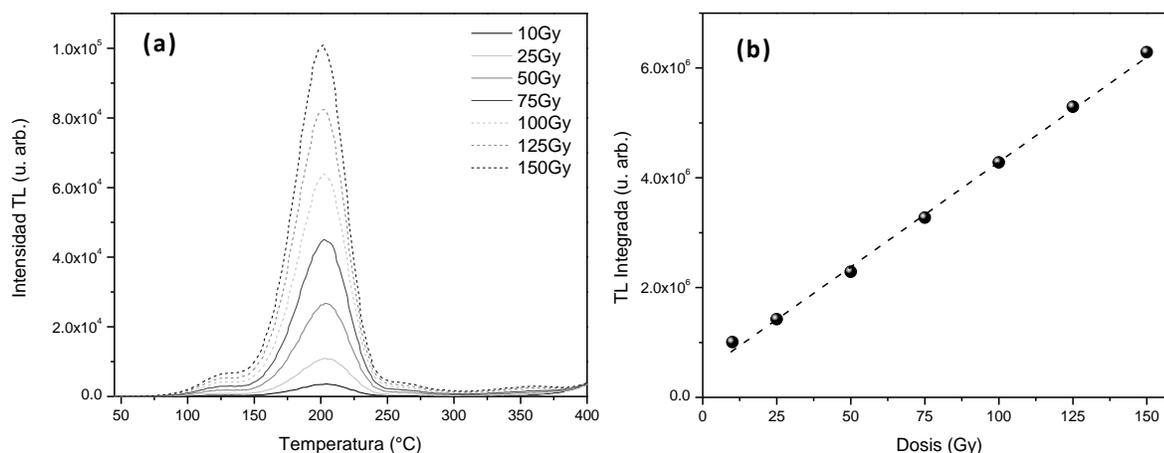
que la intensidad de AG es muy baja, y que decae alrededor de 100 s después de haber detenido la excitación. La figura 30 (b) presenta la dependencia de intensidad de AG con respecto a la dosis de irradiación, en el rango de dosis de 10 a 150 Gy, observándose un incremento de la intensidad al aumentar la dosis de irradiación, sin mostrar indicios de saturación.



**Figura 30.** (a) Luminiscencia persistente de una muestra de ZnO:Mg con 5 % de Mg, expuesta a una dosis de 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de la luminiscencia persistente integrada con respecto a la dosis de irradiación en el rango de dosis de 10 a 150 Gy.

La figura 31 (a) muestra las curvas de brillo de ZnO:Mg con 5 % de Mg irradiadas en el rango de dosis de 10 a 150 Gy, después de haber realizado los experimentos de AG. En la figura se observa que disminuye ligeramente la intensidad del pico localizado a baja temperatura en comparación con las curvas de brillo de la figura 25 (a), esto debido a la liberación de portadores de carga desde las trampas poco profundas asociadas a ese máximo durante el tiempo transcurrido entre la medición de AG y la lectura de TL. La figura 31 (b) muestra la dependencia de la TLI en función de dosis de irradiación de las muestras después

de haber realizado el experimento de AG, observándose un mejor ajuste en los puntos de medición medidos, en comparación con la figura 25 (b). Este resultado nos muestra que es necesario esperar un tiempo adecuado entre la irradiación y la lectura de termoluminiscencia de las muestras.



**Figura 31.** Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastilla de ZnO:Mg, después de haberles medido la luminiscencia persistente. Las curvas de brillo y la respuesta a la dosis se obtuvieron irradiando las muestras en el rango de dosis de 10 a 150 Gy.

Una caracterización completa de un nuevo material termoluminiscente requiere el cálculo de los parámetros cinéticos relacionados con los estados de atrapamiento presentes en la banda de energía prohibida del material. En el presente trabajo se evaluaron los parámetros cinéticos correspondientes al pico principal, utilizando diferentes métodos reportados en la literatura, como son el método de variar la razón de calentamiento, el método del levantamiento inicial, y métodos basados en la forma de la curva de brillo<sup>11</sup>.

El método del levantamiento inicial es independiente del orden de la cinética del pico, y se basa en el análisis de un pico de TL en el intervalo de temperatura en que empieza a

formarse, es decir, en donde inicia su levantamiento. En esta región, en donde la intensidad de TL alcanza no más del 15 % de su valor máximo, el valor de  $n$  puede considerarse prácticamente constante, y por lo tanto  $I(T)$  puede escribirse como:

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

La grafica del  $\ln(I)$  en función de  $1/T$ , es una línea recta, con pendiente  $-E/k$ , siendo  $E$  evaluado para cualquier valor de  $s$  conocido.

Para realizar el análisis de las curvas de brillo, previamente se realizaron tratamientos térmicos parciales post-irradiación, para borrar los picos localizados a más baja temperatura, con el fin de disminuir la influencia que estos tienen sobre los siguientes picos, y así obtener valores de  $E$  más confiables. La tabla 4 muestra los valores de  $E$  y  $s$  obtenidos para cada uno de los picos presentes en los diferentes fósforos sintetizados utilizando el método de levantamiento inicial.

El método basado en la variación de la razón de calentamiento se basa en medir la TL usando dos diferentes razones de calentamiento, y puede aplicarse para un pico que sigue una cinética de primer orden<sup>11</sup>.

Tomando en cuenta las condiciones del máximo para un pico de primer orden propuesto por Randall y Wilkins, se obtiene:

$$\frac{\beta_1 E}{kT_{M1}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_{M1}}\right) \quad (4)$$

$$\frac{\beta_2 E}{kT_{M2}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_{M2}}\right) \quad (5)$$

**Tabla 4.** Valores de Energía de activación y factor de frecuencia de muestra de ZnO:Mg 5% de Mg. utilizando los métodos de la forma de la curva de brillo

Método	Energía de Activación, E (eV) Pico 1	Factor de frecuencia, $s$ ( $s^{-1}$ ) Pico 1	Energía de Activación, E (eV) Pico 2	Factor de frecuencia, $s$ ( $s^{-1}$ ) Pico 2	Energía de Activación, E (eV) Pico 3	Factor de frecuencia, $s$ ( $s^{-1}$ ) Pico 3
Levantamiento Inicial	0.43	$3.494 \times 10^3$	0.76	$3.285 \times 10^7$	1.036	$5.076 \times 10^{10}$
Razones de calentamiento	0.457	$3.481 \times 10^3$	0.692	$6.127 \times 10^4$	1.285	$1.899 \times 10^{10}$
Grossweiner	0.855	$9.503 \times 10^{10}$	1.032	$1.319 \times 10^{11}$	1.10	$3.817 \times 10^8$
Lushchik	--	--	0.876	$1.705 \times 10^9$	--	--
Halperin-Braner	0.908	$5.511 \times 10^{11}$	1.098	$8.115 \times 10^{11}$	1.154	$1.216 \times 10^9$
Balarin	--	--	0.962	$1.869 \times 10^{10}$	--	--
Chen	--	--	$E_r = 1.127$	$1.812 \times 10^{12}$	--	--
			$E_\delta = 1.148$	$3.289 \times 10^{12}$		
			$E_o = 1.145$	$2.997 \times 10^{12}$		

Colocar en posición horizontal

de las cuales, eliminando el factor de frecuencia,  $s$ , se encuentra la energía de activación  $E$  que sigue la siguiente expresión:

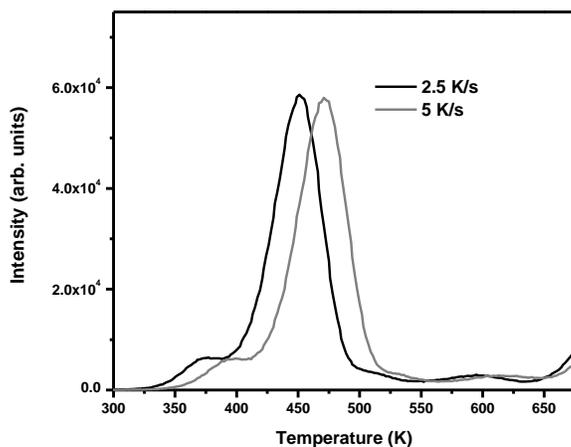
$$E = k \frac{T_{M1}T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{T_{M2}}{T_{M1}} \right)^2 \quad (6)$$

Posteriormente, el valor de  $s$  puede ser calculado sustituyendo el valor numérico de  $E$  en la ecuación 4 ó 5.

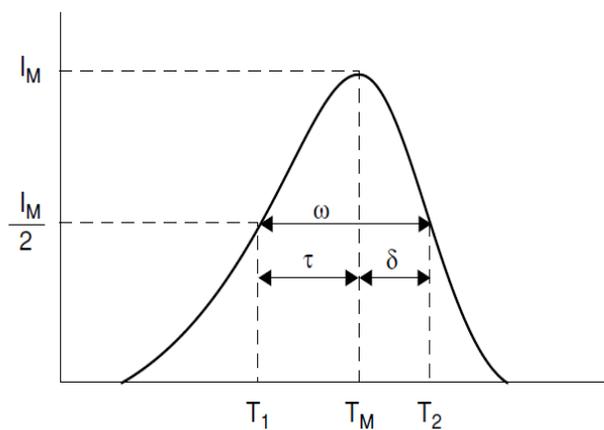
La figura 32 muestra las curvas de brillo de ZnO:Mg utilizando razones de calentamiento de 2.5 y 5 K/s. Los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia, utilizando las razones de calentamiento  $\beta_1 = 2.5$  K/s and  $\beta_2 = 5$  K/s, son de  $E = 0.692$  eV y  $s = 6.127 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Los métodos basados en la forma de la curva de brillo son los más utilizados para determinar los valores de  $E$  debido a que se pueden obtener resultados confiables a partir de las curvas de brillo obtenidas experimentalmente. Estos métodos están basados en ciertos parámetros geométricos que se pueden obtener de las curvas de brillo, los cuales están relacionados con la temperatura del máximo ( $T_M$ ), y las temperaturas menor ( $T_1$ ) y mayor ( $T_2$ ), a las que se observa la mitad de la intensidad del máximo,  $I_M$  (Figura 33).

Los métodos basados en la forma de la curva de brillo utilizados para determinar  $E$  en el presente trabajo, son los propuestos por Grossweiner, Lushchik, Halpering y Braner, Balarin y Chen.<sup>6</sup> La tabla 5 muestra los valores de los parámetros geométricos obtenidos de los máximos presentes en la curva de brillo. La tabla 4 muestra los valores de energía de activación, así como de factor de frecuencia de los tres máximos presentes en la curva de brillo.



**Figura 32.** Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Mg con 5 % de Mg, utilizando diferentes razones de calentamiento, expuestas a una dosis de 75 Gy de partículas beta.



**Figura 33.** Representación esquemática de los parámetros geométricos de una curva de brillo.

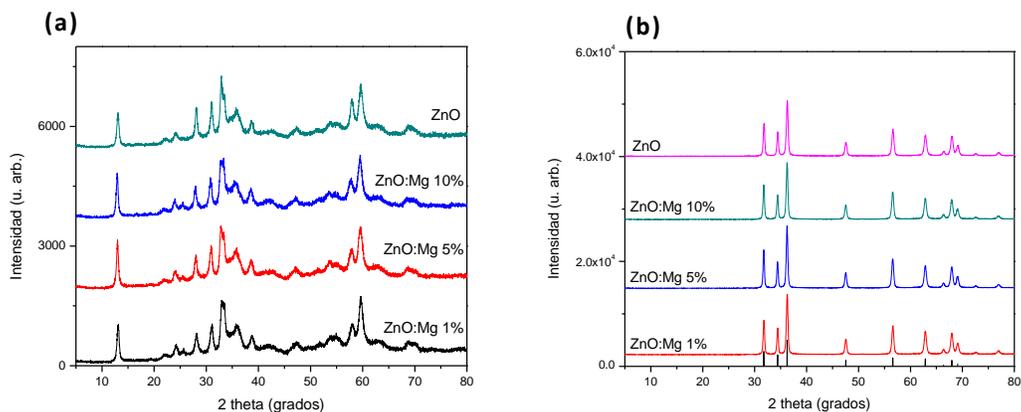
**Tabla 5.** Valores de parámetros geométricos de los máximos localizados en la curva de brillo de la muestra ZnO:Mg 5% de Mg.

Pico	$T_M$	$T_1$	$T_2$	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\mu$
1	365	347	-	18	-	-	-
2	433	412	451	21	18	39	0.462
3	572	538	-	34	-	-	-

Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis de nuevos fósforos de ZnO y ZnO impurificados con Mg, mediante el método hidrotérmico. Para la síntesis de ZnO se mezcló una solución acuosa de nitrato de zinc, urea, etanol y un agente surfactante, y se mantuvieron a 100 °C por 24 h, después de lo cual se filtró la solución y se secó el precipitado en una mufla a 80 °C, obteniéndose un polvo de color blanco opaco, de consistencia fina. Para la síntesis del ZnO impurificado con Mg, se utilizó la misma reacción pero se agregó una sal de Mg, en las cantidades adecuadas. De igual manera se obtuvo un polvo de color blanco opaco, de una consistencia fina.

En la figura 34 (a) se muestran los patrones de DRX de polvos de ZnO y ZnO:Mg obtenidos a partir del método hidrotérmico. En la figura se puede observar que las cuatro muestras presentan el mismo patrón de difracción, donde los picos de difracción de las muestras coinciden con la posición de los picos correspondientes a Hidroxicarbonato de Zinc (ICDD # 54-0047). La figura 34 (b) muestra los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Mg tratados térmicamente a 500 °C por 5 h, donde se puede observar la presencia de picos correspondientes a la fase zincita del ZnO (ICDD # 36-1451), observándose picos agudos, lo cual indica el alto grado de cristalinidad de las muestras tratadas térmicamente.

La figura 35 muestra las imágenes de MEB de las muestras de ZnO y ZnO:Mg, antes y después de ser tratadas térmicamente. Las figuras 35(a), 35(b) y 35(c), muestran las imágenes de las muestras de ZnO con 1, 5 y 10 % de Mg antes de ser tratadas térmicamente, respectivamente. Se puede observar que las muestras presentan morfologías similares, con estructuras tipo flores y estructuras esféricas irregulares, donde ambos tipos de estructuras se encuentran conformados por láminas de dimensiones nanométricas. Las figuras 35 (a'), 35 (b') y 35 (c'), corresponden a las imágenes de MEB de muestras con 1, 5 y 10 % de Mg,

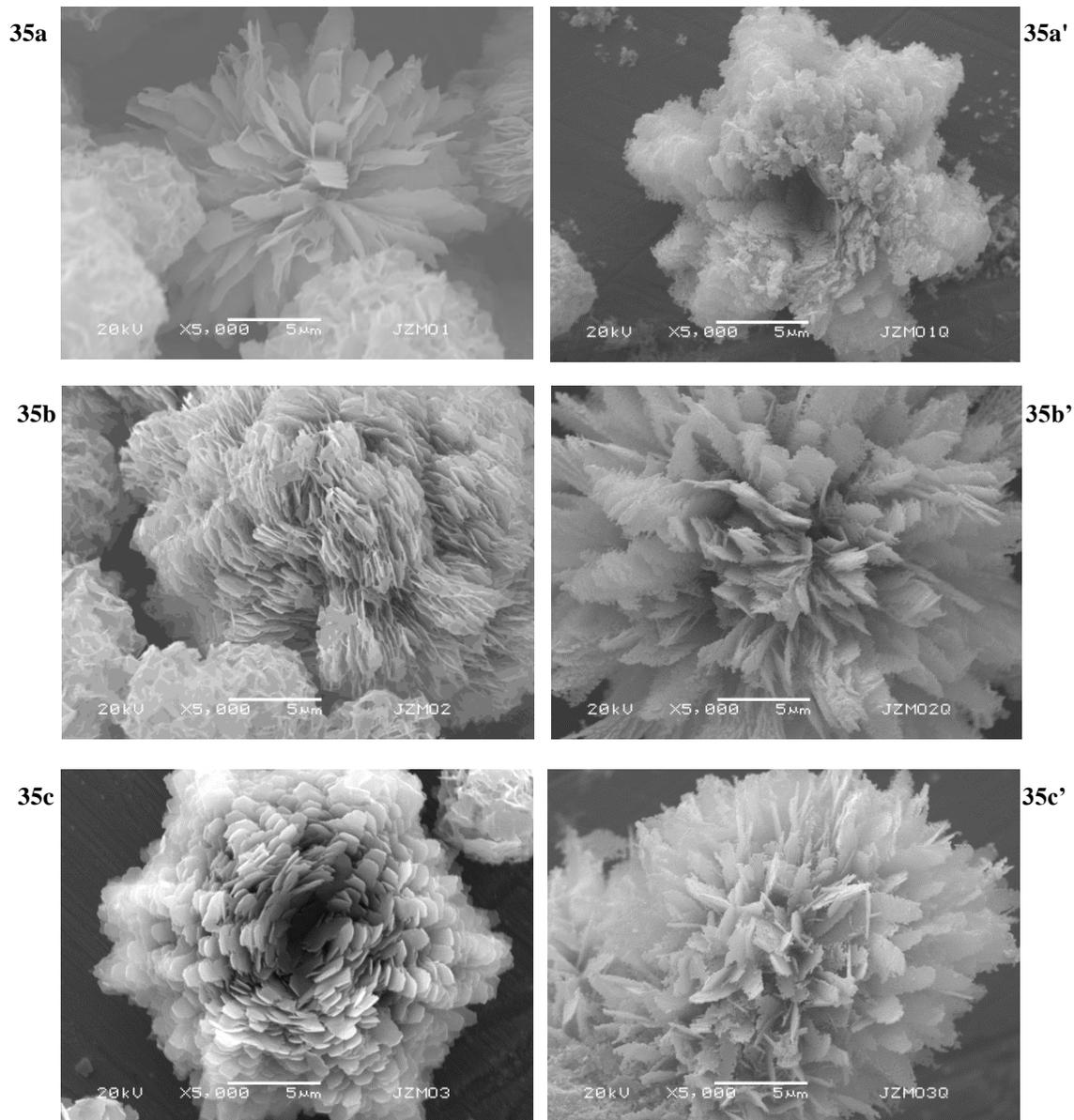


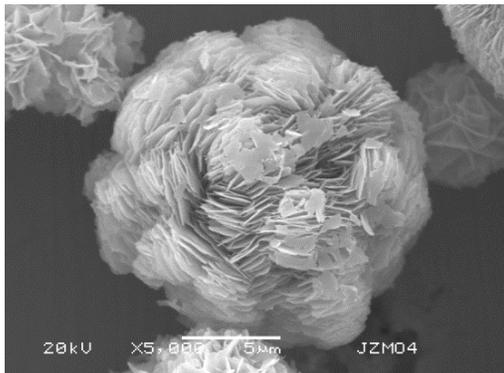
**Figura 34.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO impurificados con 1, 5 y 10 % de Mg, antes (a) y después (b) de ser tratados térmicamente a 500 °C, comparadas con el patrón de difracción de ZnO, en su fase *zincita* (de la base de datos ICDD # 36-1451).

respectivamente, después de ser sometidas al tratamiento térmico. La morfología de las muestras tratadas térmicamente es similar a la de las muestras no tratadas, pero la estructura tipo flor no se observa tan definida. Las figuras 35 (d) y 35 (d') muestran las imágenes de MEB de las muestras de ZnO, antes y después del tratamiento térmico. La muestra de ZnO sin tratar térmicamente presenta estructuras esféricas irregulares similares a las muestras con Mg, además de estructuras esféricas de mayor tamaño, de un poco más de 10  $\mu\text{m}$ , conformadas por nano-láminas. La muestra de ZnO tratada térmicamente, no presenta la estructura tipo flor tan definida, como la que presenta la muestra de ZnO antes de ser tratada.

Además se llevó a cabo un estudio de las propiedades termoluminiscentes de las muestras sintetizadas mediante el método hidrotérmico. Las figura 36(a)-36(d) muestran las curvas de brillo y la respuesta de la TL en función de la dosis de polvos de ZnO y ZnO:Mg tratadas térmicamente a 500 °C, expuestas a dosis de 50, 100, 200 y 400 Gy de partículas beta. La figura 36 (a) muestra las curvas de brillo de ZnO:Mg (1 %). Se puede observar que la curva

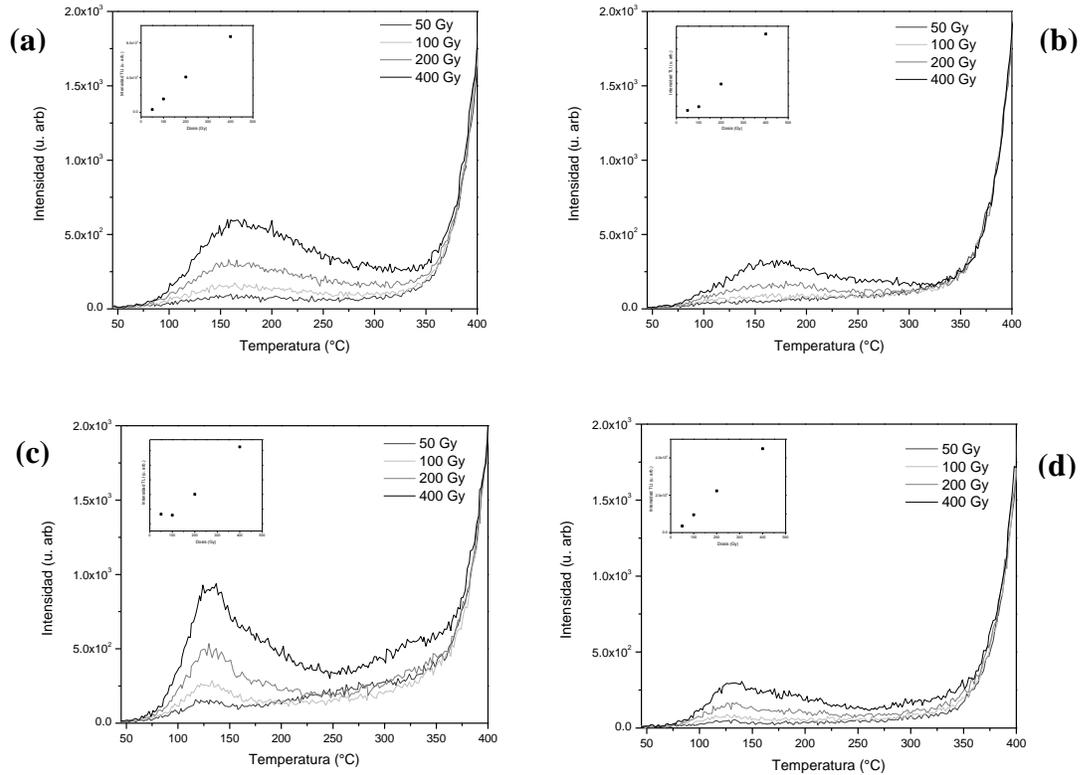
de brillo está conformada por un pico ancho, con un máximo localizado alrededor de 160 °C. La muestra presentó un comportamiento lineal de la intensidad de TL en función de la dosis de irradiación, dentro del rango de dosis estudiado. La figura 36 (b), muestra las curvas de brillo de la muestra de ZnO:Mg (5 %), observándose de igual manera una curva de brillo compleja, con un máximo localizado  $\approx 170$  °C. En la figura 36 (c), se presentan las curvas de brillo de la muestra de ZnO:Mg (10 %). Se observa una curva de brillo mejor definida con la



**35d****35d'**

**Figura 35.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras ZnO y ZnO:Mg. Las figuras muestran las imágenes de las muestras con 1, 5 y 10 % de Mg, antes (35a-35c) y después (35a'-35c') de ser tratadas térmicamente, respectivamente. Mientras que las Figuras 35d y 35d', muestran las imágenes de las muestras de ZnO, antes y después de ser tratadas térmicamente, respectivamente.

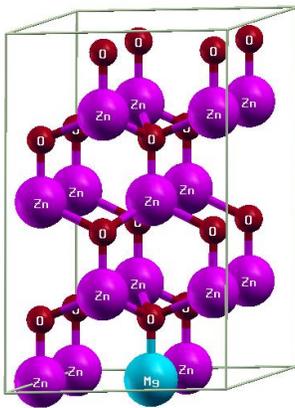
presencia de al menos un máximo de TL a 130 °C. En la Figura 36 (d), se presenta la respuesta termoluminiscente de la muestra de ZnO, donde se puede observar que la curva de brillo está conformada por un pico ancho, con un máximo localizado a  $\approx 125$  °C. Al igual que la muestra de ZnO:Mg (1 %), esta presentó un comportamiento lineal de la intensidad de TL en función de la dosis de irradiación, dentro del rango de dosis estudiado. Cabe señalar, que la intensidad de TL de las muestras estudiadas es muy baja, por lo cual es necesario hacer pruebas a dosis mayores para obtener curvas de brillo mejor definidas.



**Figura 36.** Curvas de brillo y la respuesta de la TL en función de la dosis de pastillas de ZnO y ZnO:Mg sintetizadas mediante el método hidrotérmico, tratadas térmicamente a 500 °C, expuestas a dosis de 50, 100, 200 y 400 Gy de partículas beta. Las figuras 36a-36c presentan las curvas de muestras de ZnO:Mg con 1, 5 y 10 % de Mg, respectivamente, mientras que la figura 36 d muestra las curvas de brillo de la muestra de ZnO.

## Cálculos Teóricos

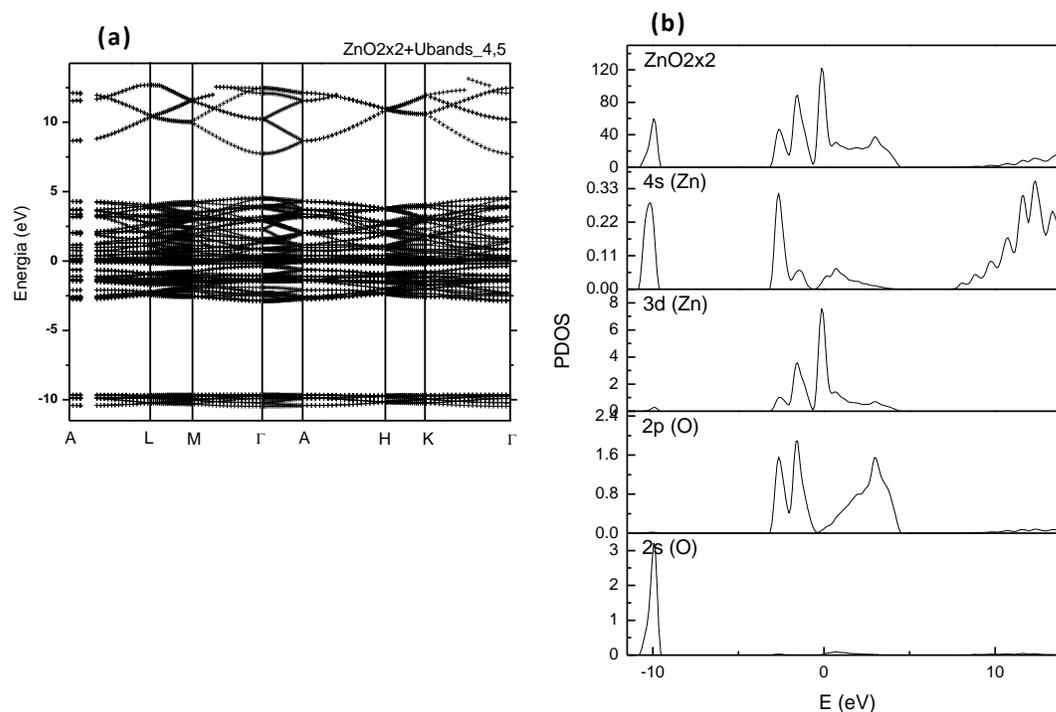
De forma paralela al desarrollo experimental se realizaron los cálculos teóricos para obtener la estructura de bandas de ZnO y ZnO dopado con Magnesio, ambos en su fase hexagonal, con el objetivo de determinar el efecto que produce la incorporación de Mg en la estructura de bandas del ZnO. Para la obtención de la estructura de bandas se utilizó el software QUANTUM ESPRESSO, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), utilizando pseudopotenciales, con la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés). La figura 37 muestra la supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  de ZnO con un átomo de Mg, sustituyendo a un zinc. Debido a que LDA usualmente predice valores de band gap ( $E_g$ ) por debajo del valor real, se utilizó el método de LDA+U, el cual nos da una mejor descripción de la correlación electrónica del sistema. Para ello se agregó un parámetro de corrección, denominado potencial de “Hubbard” ( $U$ )<sup>47</sup>, el cual permite abrir las bandas, obteniéndose valores de  $E_g$  más cercanos a los reportados experimentalmente. Los valores de  $U$  utilizados, fueron de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ , debido a que estos presentaron resultados más cercanos a los reportados de forma experimental<sup>55</sup>.



**Figura 37.** Supercelda de ZnO:Mg de  $2 \times 2 \times 2$ . Las esferas rojas, moradas y azul, representan átomos de oxígeno, zinc y magnesio, respectivamente.

La figura 38 (a) muestra la estructura de bandas de una supercelda de ZnO de  $2 \times 2 \times 2$  calculada utilizando el método LDA+U. El band gap ( $E_g$ ) obtenido fue de 3.19 eV, un valor muy cercano a lo reportado experimentalmente (3.26 eV). La figura 38 (b) muestra la Densidad de Estados (DOS, por sus siglas en inglés). En la figura se pueden ver tres regiones principalmente. En la región de los -10 eV predomina la contribución de los estados 2s del oxígeno (O). En la región de -3 eV hasta el tope de la banda de valencia son los estados 2p del O y 3d del zinc (Zn), donde los estados 2p del O, son los que ocupan el máximo de la banda de valencia (MBV). La última región, que corresponde a la banda de conducción, y se caracteriza por una mezcla de los estados 2s y 2p del O y 4s del Zn.

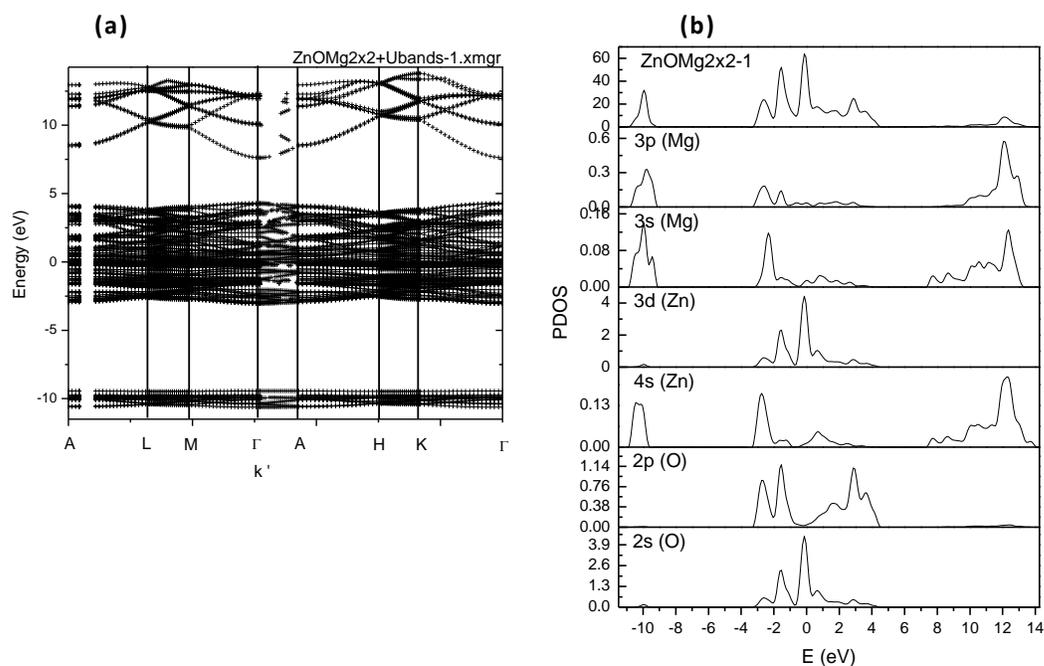
De igual manera se realizó un estudio del efecto que produce la incorporación de Mg en la supercelda de ZnO, evaluando el cambio que este produce en la estructura de bandas y en el band gap del ZnO sin impurezas. La figura 39 (a) muestra la estructura de bandas de ZnO con una impureza de Mg de forma sustitucional. Se puede observar que se agregaron estados en la región de mayor energía de la estructura de bandas al introducir un átomo de Mg en la supercelda de ZnO. La densidad de estados (figura 39 (b)) muestra, al igual que en la supercelda de ZnO, que la región de más baja energía es atribuida a los estados 2s del O. Los siguientes estados, hasta el MBV son predominado por los estados 2p del O y 3d del Zn. La banda de conducción consiste de estados híbridos de 2s y 2p del O, 4s del Zn y 3s del Mg. La introducción de los estados 3s del Mg influyen principalmente en el máximo de la banda de conducción, sin observarse presencia de estados localizados dentro de la banda de energía prohibida.



**Figura 38.** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2.

La tabla 6 muestra los valores del máximo de la banda de valencia (MBV), el mínimo de la banda de conducción (MBC) y el band gap, los parámetros de red  $a$  y  $c$ , así como el parámetro  $c/a$  y  $u$  de superceldas de ZnO y ZnO con átomos de Mg colocadas de forma sustitucional en dentro de la red.

Como se puede observar en la tabla, se presenta un ligero incremento en el valor del parámetro  $a$ , mientras que el valor de  $c$  presenta una disminución más marcada. Este resultado, coincide con los resultados experimentales, indicando que la celda tiende a ser cúbica al incrementar la cantidad de Mg en la celda<sup>2,7</sup>.



**Figura 39.** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de 2x2x2 con un átomo de Mg calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{\text{Zn}} = 4.5$  y  $U_{\text{O}} = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO 2x2x2 con Mg.

**Tabla 6.** Valores del máximo de la banda de valencia (MBV), el mínimo de la banda de conducción (MBC), el band gap y parámetros de red calculados teóricamente de superceldas de ZnO y ZnO con impurezas de Mg colocadas de forma sustitucional en diferentes posiciones dentro de la red comparado con los valores obtenidos experimentalmente.

	<b>MBV</b> <b>(eV)</b>	<b>MBC</b> <b>(eV)</b>	<b>Band gap</b> <b>(eV)</b>	<b>a</b> <b>(Å)</b>	<b>c</b> <b>(Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>u</b>
<b>ZnO</b>	4.56	7.75	3.19	3.25	5.20	1.599	0.380
<b>ZnO:Mg (6% Mg)</b>	4.31	7.63	3.38	3.26	5.19	1.591	0.381
<b>ZnO:Mg (12% Mg)</b>	4.29	7.63	3.46	3.26	5.19	1.589	0.382
<b>ZnO<sub>Exp.</sub></b>	--	--	3.26	3.25	5.22	1.606	0.379
<b>ZnO:Mg (5%Mg)<sub>Exp.</sub></b>	--	--	3.34	3.25	5.20	1.600	0.380
<b>ZnO:Mg (10%Mg)<sub>Exp.</sub></b>	--	--	3.35	3.24	5.19	1.603	0.380

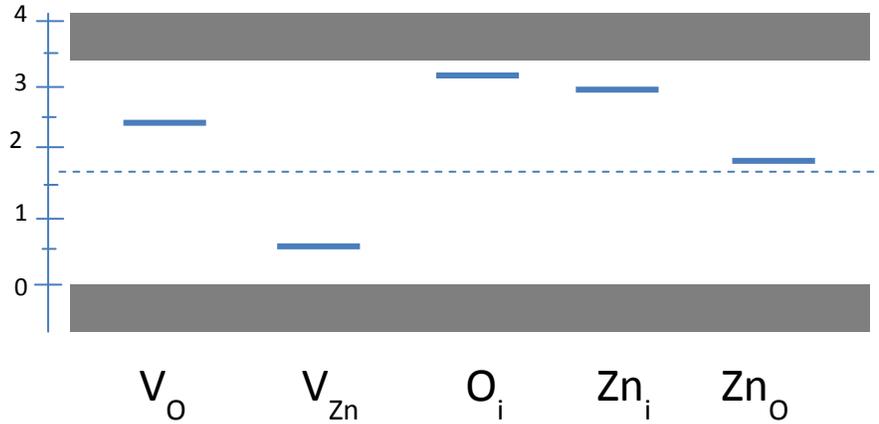
Para una estructura ideal de *wurtzite*, los parámetros  $c/a$  y  $u$  son 1.63 y 0.375, respectivamente. Se observa una disminución de la razón  $c/a$  y un incremento en  $u$ , lo cual indica una expansión homogénea de la red hexagonal al dopar con Mg, de acuerdo a resultados teóricos y experimentales<sup>2</sup>.

Como resultado más trascendente, se observa un aumento en el valor de  $E_g$  de 3.19 eV de la supercelda de ZnO a 3.46 eV para la supercelda al introducir un 12 % de Mg a la red de ZnO, valores muy similares a los obtenidos en el desarrollo experimental del proyecto

Los valores obtenidos mediante los cálculos teóricos de las superceldas de ZnO y ZnO con Mg coinciden con los resultados obtenidos de forma experimental, además de presentar el mismo comportamiento en los parámetros de red y el valor del *band gap* analizados (Tabla 1 y Tabla 6).

De acuerdo a los resultados conseguidos mediante las estructuras de bandas y la densidad de estados, se podría concluir que la incorporación de Mg en la red no introduce estados localizados en la banda de energía prohibida, por lo tanto no produce las trampas necesarias para el fenómeno de termoluminiscencia. Por lo tanto los responsables de introducir los estados localizados en la banda de energía prohibida son los defectos intrínsecos del ZnO<sup>49</sup>.

La figura 40 nos muestra un diagrama de bandas donde se muestran las posiciones de los principales defectos intrínsecos en la banda de energía prohibida del ZnO.



**Figura 40.** Esquema de las posiciones de defectos intrínsecos en la banda de energía prohibida. Los defectos intrínsecos estudiados son vacancias de oxígenos ( $V_O$ ), vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ), oxígeno intersticial ( $O_i$ ), Zinc intersticial ( $Zn_i$ ) y Zinc antisitio ( $Zn_O$ )<sup>50, 51</sup>.

Debido a las posiciones de algunos defectos localizados en la banda de energía prohibida, a estos se podrían adjudicar las posiciones de las trampas responsables de la emisión termoluminiscente para el ZnO.

De acuerdo a resultados previos obtenidos al estudiar las propiedades termoluminiscentes del ZnO sometido a diferentes temperaturas de tratamiento térmico<sup>58</sup> y a los resultados obtenidos durante este trabajo, el valor de las energías de activación calculada a partir de las curvas de brillo experimentales presentaron valores similares a las posiciones reportadas de los defectos intersticiales del ZnO. La tabla 7 muestra la comparación de las posiciones de algunos defectos intrínsecos del ZnO con las energías de activación de los picos de ZnO obtenidos para el ZnO:Mg con 5% de Mg.

**Tabla 7.** Valores de energía de la posición de los defectos intrínsecos del ZnO dentro de la banda de energía prohibida y valores de la energía de activación de las trampas responsables de la emisión de TL del ZnO:Mg<sup>50, 51</sup>.

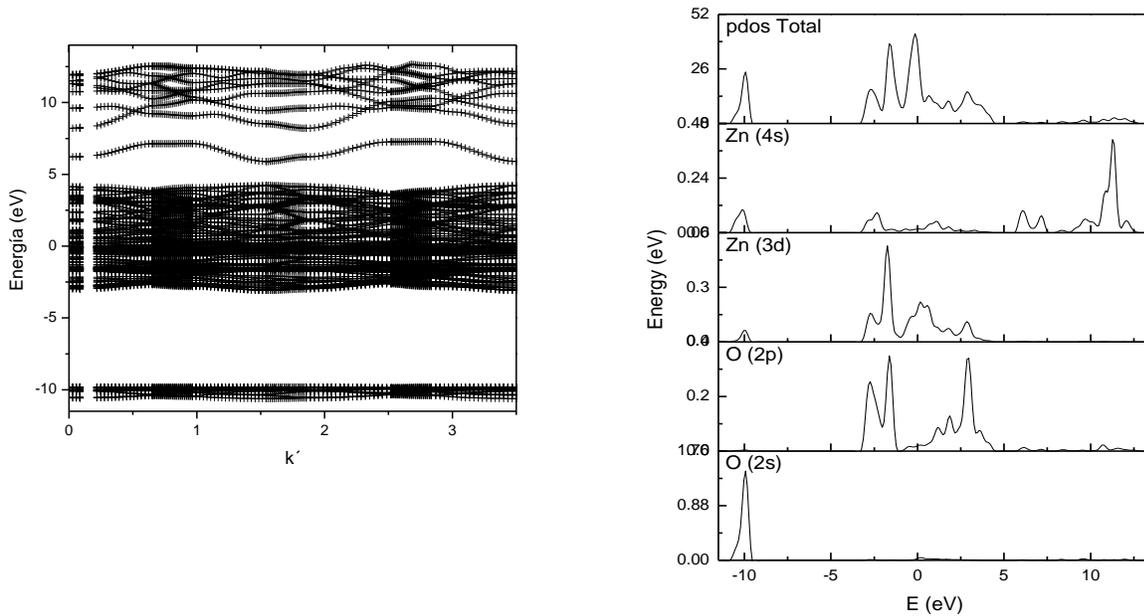
<b>Defecto</b>	<b>E (eV)</b>	
<i>Vacancia de Oxígeno (<math>V_O</math>)</i>	0.90	
<i>Vacancia de Zinc (<math>V_{Zn}</math>)</i>	2.54	
<b>Oxígeno Intersticial (<math>O_i</math>)</b>	0.1	
<b>Zinc Intersticial (<math>Zn_i</math>)</b>	0.3	
<b>Zinc Anti-sitio (<math>Zn_o</math>)</b>	1.7	
<i>ZnO:Mg 5% TT 700 °C</i>	1er pico	0.67
	2do pico	0.97
	3er pico	1.15

Los resultados obtenidos de forma teórica y experimental, mostraron un incremento en la banda de energía prohibida del ZnO al incorporar Mg en la red, lo cual provocaría un desplazamiento de los defectos intersticiales del ZnO.

De acuerdo a la posición del máximo de TL localizado en la región de interés dosimétrico, 2do máximo de TL, se atribuye que la emisión del máximo es debido a electrones atrapados en vacancias de oxígeno ( $V_O$ ). Esta atribución se hace, debido que al presentarse una vacancia de oxígeno en la red de ZnO, quedaría una región parcialmente positiva, la cual podría funcionar como una trampa de electrones. Además de que la posición es muy similar al valor de la energía de activación calculada para ese máximo.

Con el objetivo de comparar los resultados reportados, se calculó la estructura de bandas de una supercelda de ZnO de 2x2x2, introduciendo una vacancia de oxígeno en la red (Figura 41a). En la estructura de bandas se puede observar la presencia de un estado localizado en la banda de energía prohibida producida por la incorporación de la vacancia de oxígeno.

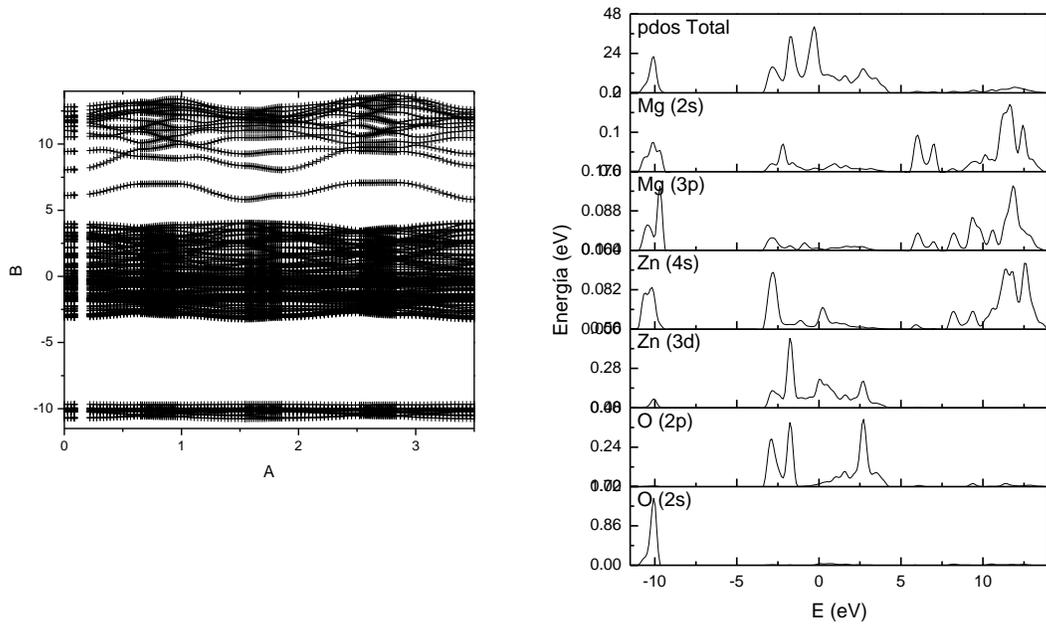
Además se presenta un aumento en la banda de energía prohibida a 4.31 eV. La densidad de estados de la supercelda de ZnO con la vacancia de oxígeno nos muestra los cambios producidos por la vacancia en la estructura de bandas (Figura 41b). Al igual que la estructura de bandas de la supercelda de ZnO, en la región de los -10 eV predomina la contribución de los estados 2s del oxígeno (O). En la región de -3 eV hasta el tope de la banda de valencia son los estados 2p del O y 3d del zinc (Zn), donde los estados 2p del O, son los que ocupan el máximo de la banda de valencia (MBV). La última región, que corresponde a la banda de conducción, se caracteriza por una mezcla 4s del Zn y una pequeña contribución de los estados 2p del O.



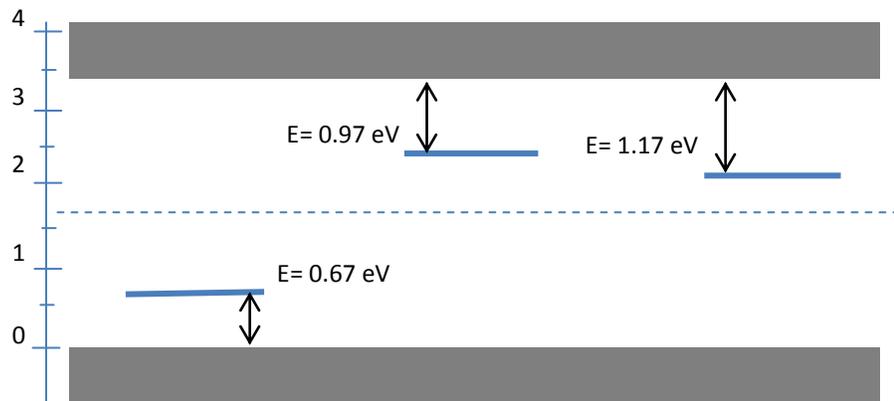
**Figura 41.** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de  $2 \times 2 \times 2$  con una vacancia de oxígeno, calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{Zn} = 4.5$  y  $U_O = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO  $2 \times 2 \times 2$  con una vacancia de oxígeno.

Además de obtener la estructura de bandas de la supercelda de ZnO, se calculó la estructura de bandas del ZnO con un átomo de Mg sustituyendo al Zn (Figura 42a). Al igual que en el caso de la supercelda de ZnO, se observa claramente la presencia de un estado localizado en la región central de la banda de energía prohibida, además de presentarse el aumento de  $E_g$  ( $E_g = 4.35$  eV), desplazándose a menores energías el máximo de la banda de valencia. La densidad de estados (figura 42b) muestra, al igual que en la supercelda de ZnO con Mg, que la región de más baja energía es atribuida a los estados 2s del O. Las siguiente región, hasta el MBV son predominadas por los estados 2p del O y 3d del Zn. La banda de conducción consiste principalmente de la contribución 4s del Zn y 3s y 3p del Mg. De igual manera, se observa que la introducción de los estados 3s y 3p del Mg influyen principalmente en la banda de conducción, sin observarse presencia de estados localizados dentro del band gap.

La figura 43, nos muestra un diagrama de bandas que representa la posición esquemática de las trampas responsables de la emisión de termoluminiscencia de las muestras de ZnO:Mg con 5 % de Mg, tratadas térmicamente a 700 °C.



**Figura 42.** (a) Estructura de bandas de supercelda de ZnO de  $2 \times 2 \times 2$  con un átomo de Mg y una vacancia de oxígeno, calculadas utilizando LDA+U, con valores del potencial de Hubbard de  $U_{\text{Zn}} = 4.5$  y  $U_{\text{O}} = 8$ . (b) Densidad de Estados (DOS) para la supercelda de ZnO  $2 \times 2 \times 2$  con un átomo de Mg y una vacancia de oxígeno.



**Figura 43.** Esquema de las posiciones de trampas en la banda de energía prohibida, responsables de la emisión termoluminiscente de ZnO:Mg con 5 % de Mg.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos ZnO impurificados con magnesio (ZnO:Mg) usando un método químico de precipitación controlada a condiciones ambientales y un tratamiento térmico en atmósfera de aire a temperaturas de 700 °C durante 24 h.

Los resultados de microscopia electrónica de barrido indicaron que las muestras de ZnO:Mg sintetizadas presentaron morfologías similares, antes y después de ser tratadas térmicamente, con tamaños de partícula de alrededor de 100 nm. Sin embargo se observó un incremento en el tamaño de partícula al realizar el tratamiento térmico, de entre 15-40 nm.

Los patrones de DRX revelaron una estructura hexagonal (zincita), indicando que el Mg entra de forma sustitucional en la red. El límite de solubilidad termodinámica de Mg en la red de ZnO es  $\geq 10\%$ , mediante el método de síntesis propuesto.

Los resultados obtenidos mediante reflectancia difusa revelaron que el dopaje con Mg induce un aumento en el valor de la banda de energía prohibida del ZnO, incrementándose de 3.26 eV a 3.35 eV, a medida que se incrementa la cantidad de Mg en la red de ZnO.

Se obtuvieron las estructuras de bandas para superceldas de ZnO y ZnO con impurezas de Mg, en su fase hexagonal. Se observó esencialmente una contribución de los orbitales *s* del Mg en la banda de conducción de la estructura de bandas del ZnO, sin observarse estados localizados dentro de la banda de energía prohibida.

En todos los casos, los fósforos sintetizados mostraron propiedades termoluminiscentes interesantes, con al menos dos máximos de emisión, posiciones adecuadas para su aplicación en dosimetría termoluminiscente y con una buena respuesta de emisión de TL en función de la dosis de irradiación en el rango de 10 a 150 Gy. Sin embargo, los fósforos de ZnO:Mg con 5%

de Mg, mostraron mejor reproducibilidad en las propiedades termoluminiscentes presentadas, por lo que se realizó una caracterización termoluminiscente sobre este fósforo sintetizado.

Las propiedades de TL del ZnO:Mg con 5 % de Mg, muestran una curva de brillo compuesta por al menos 3 máximos de emisión termoluminiscente, donde el máximo de mayor intensidad se encuentra ubicado en temperatura adecuada para su aplicación en dosimetría termoluminiscente, presenta una respuesta lineal de la intensidad de TL en función de la dosis en el rango de 10 a 800 Gy. Los resultados anteriores indican que este material tiene el potencial para ser utilizado en dosimetría clínica y en dosimetría de dosis altas (mayores de  $10^2$  Gy). Con una calibración adecuada, el rango de aplicación puede extenderse hasta 2 kGy, ya que hasta estos niveles de dosis se observan indicios de saturación.

Además, este fósforo, presenta una buena estabilidad en pruebas de reusabilidad en ciclos repetidos de irradiación-lectura, así como bajo desvanecimiento de la TL al almacenar muestras irradiadas en condiciones ambientales, y una mínima dosis detectable de 3 Gy.

Los experimentos de tratamientos térmicos graduales, nos muestran que el máximo principal de TL está compuesto por al menos dos picos individuales, mientras que los máximos localizados a menor y mayor temperatura, con respecto al pico principal, siguen una cinética de primer orden.

Los fósforos obtenidos no requieren de ningún tipo de tratamiento térmico externo, debido a que una lectura de TL es suficiente para eliminar la señal de TL inducida por la irradiación. Este resultado es de gran relevancia debido a que existen algunos dosímetros termoluminiscentes que requieren de tratamientos térmicos complejos pre-irradiación, esto con el objetivo de borrar la señal de TL residual del material y obtener materiales reproducibles.

Los fósforos estudiados presentaron luminiscencia persistente, pero con una baja intensidad, siendo una característica importante para un material con posibles aplicaciones en dosimetría de radiaciones, al ser muy baja la cantidad de información perdida con el tiempo.

Se obtuvieron las estructuras de bandas para superceldas de ZnO y ZnO con impurezas de Mg, en su fase hexagonal. Se observó esencialmente una contribución de los orbitales *s* del Mg en la banda de conducción de la estructura de bandas del ZnO, sin observarse estados localizados dentro de la banda de energía prohibida.

Se observó un aumento en el valor del *bandgap* al incorporar Mg en a supercelda de ZnO, así como un ligero incremento en el valor del parámetro de red *a*, y una disminución evidente del parámetro de red *c*. Estos comportamientos coinciden con los resultados obtenidos de forma experimental.

Tomando en cuenta los valores de energía de activación y la presencia de estados localizados en la banda de energía prohibida, el máximo de TL ubicado a 200 °C podría atribuirse a estados de atrapamiento relacionados con vacancias de oxígeno ( $V_O$ ).

## PERSPECTIVAS

Para investigaciones futuras, se propone obtener una deconvolución de la curva de brillo del ZnO:Mg con 5 % de Mg.

Realizar estudios teóricos utilizando superceldas de mayor tamaño para poder evaluar el efecto de la incorporación de impurezas con concentraciones de dopante más pequeñas.

Obtener las estructuras de bandas de superceldas de ZnO y ZnO:Mg con vacancias de oxígeno, colocando una carga dentro de esta vacancia, para obtener resultados más cercanos al experimento real de Termoluminiscencia.

Evaluar, de forma teórica, las propiedades ópticas de superceldas de ZnO y ZnO impurificadas con Mg.

Realizar un co-dopaje con algún elemento monovalente y estudiar el efecto sobre las propiedades termoluminiscentes de ZnO:Mg.

Evaluar sistemáticamente las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de ZnO y su potencial aplicación en dosimetría de OSL.

Caracterizar la respuesta de termoluminiscencia (TL) y de OSL de ZnO al ser expuesto a radiación alfa, gamma, rayos X y neutrones.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Klingshirn, C.F.; Meyer, B.K.; Waag, A.; Hoffmann A.; Geurts, J. *Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Application*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
2. Özgür, Ü.; Alivov, Ya.I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.A.; Doğan, S.; Avrutin V.; Cho, S.; Morkoç, H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 041301.
3. Nickel, N.H.; Terukov, E., Eds.; *Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*; NATO Science Series; Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
4. Wang Z. L. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol. **16**. (R829–R858). 2004.
5. Wang F., Zhao C., Yuan S. *Synthesis and Photoluminescence of quasi-arrayed ZnMgO nanorods*. *Journal of Physics D. Applied Physics*. Vol. **42**. (115411). 2009.
6. Vispute R.D., Hullavarad S. S., Pugel D.E., Kulkarni V. N., Dhar S., Takeuchi I., Venkatesan T. *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics. Part 4*. Springer. Primera Edición. EUA. 2005.
7. Sonawane B.K., Bhole M.P., Patil D.S. *Structural, Optical and Electrical Properties of post Annealed Mg Doped ZnO Films for Optoelectronics Applications*. *Opt Quant Electron*. Vol **41**. (17-26). 2009
8. Kamakhya Prakash Misra, R. K. Shukla, Atul Srivastava, and Anchal Srivastava. *Blueshift in Optical Band Gap in Nanocrystalline Zn<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O Films Deposited by Sol-Gel Method*. *Applied Physics Letters*. Vol. **95**. (031901). 2009.

9. Vijayan T. A., Chandramohan R., Valanarasu S., Thirumalai J., Subramanian S. P. *Comparative Investigation on Nanocrystal Structure, Optical, and Electrical Properties of ZnO and Sr-doped ZnO Thin Films Using Chemical Bath Deposition Method*. Journal Material Science. Vol. **43**. (1776-1782). 2008
10. Coskun K., Look D. C., Farlow G. C., Sizelove J. R. *Radiation hardness of ZnO at low temperatures*. Semiconductor Science and Technology. Vol. **19**. (752-754). 2004.
11. Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*; World Scientific, Singapore, 2003.
12. Ellmer K., Klein A., Rech B. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2008
13. Furetta C., Weng P. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific. Primera Edición. Singapore. 1998.
14. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer. Primera Edición. Alemania. 2005.
15. McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. World Scientific. New Jersey. Primera Edición. 1985.
16. Skoog D., Holler F. J., Nieman T. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill. Madrid España. 5ta Edición. 1992.
17. Young C. J., Kim I. K., Jung I. O., Moon J., Kim J. H., *Effects of Mg doping concentration on the band gap of ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O multilayer thin films prepared using pulsed laser deposition method*. J Electroceram. Vol **23** (442–446) 2009.

18. Xiuquan Gu, Bo Wang, Yulong Zhao, Yinghuai Qiang. *Dependence of structural, optical and electrical properties on substrate temperature for hexagonal  $Mg_xZn_{1-x}O$  films*. J Mater Sci: Mater Electron. Published online. 2012.
19. Kaushal A., Kaur D. *Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanocomposite thin films*. Solar Energy Materials & Solar Cells Vol **93** (193–198) 2009.
20. Escobedo-Morales A., Sánchez-Mora E., Pal U. *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. Revista Mexicana de Física. Vol. **53**, 5 (18–22) 2007.
21. Kubelka P., Munk F., Z. Tech. Phys. Vol. **12** (593) 1931.
22. Djuris'ic' A. B., Leung Y H. *Optical Properties of ZnO Nanostructures*. Small. Vol. **2**, No. 8-9, (944 – 961) 2006.
23. Peng W. Q., Qu S. C., Cong G. W., Wang Z. G. *Synthesis and temperature-dependent near-band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles*. Applied Physics Letters Vol. **88**, (101902) 2006
24. Yow-Jon Lin, Ping-Hsun Wu, Chia-Lung Tsai, Chia-Jyi Liu, Zhi-Ru Lin, Hsing-Cheng Chang, and Ching-Ting Lee. *Effects of Mg incorporation on the optical properties of ZnO prepared by the sol-gel method*. Journal of Applied Physics Vol. **103**, (113709) 2008.
25. Chawla S., Jayanthi K., Chander H., Haranath D., Halder S.K., Kar M. *Synthesis and optical properties of ZnO/MgO nanocomposite*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. **459** (457–460) 2008.

26. Sharma A. K., Narayan J., Muth J. F., Teng C. W., Jin C., Kvit A., Kolbas R. M., Holland O. W. *Optical and structural properties of epitaxial  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys*. Appl. Phys. Lett. Vol **75** (3327) 1999.
27. Shan F. K., Kim B. I., Liu G. X., Liu Z. F., Sohn J. Y., Lee W. J., Shin B. C., Yu Y. S. *Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging*. Journal of Applied Physics. Vol. **95**, No 9. (4772) 2004.
28. Pagonis V., Kitis G., Furetta C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. Springer. Singapore. Primera Edición. 2006.
29. Randall, J.T.; Wilkins, M.H.F. *Proc. R. Soc. A.*, Vol. **184**, (366-389) 1945.
30. Garlick, G.F.J.; Gibson, A. F. *Proc. Phys. Soc.*, Vol. **60**, (574-590) 1948.
31. May C.E., Partridge J.A. *J. Chem. Soc.* Vol. **40** (1401) 1964.
32. Azorín Nieto J. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*. Ediciones Técnico Científicas SA de CV. México. Primera Edición. 1990.
33. De Muer D. Maenhout-Van der Vorst W. *Thermoluminescence of ZnO Powder*. Physica. Vol. **39**(1). (123-132). 1968.
34. Seitz M. A., Pinter W. F., W. M. Hirthe. *Thermoluminescence of ZnO*. Materials Research Bulletin. Vol. **6**. (275-282). 1971.
35. Diwans D., Biiushan S., Kathur S. P. *Thermoluminescence of ZnO: Cu, La under UV and  $\gamma$ -ray Irradiation*. Crystallography Research and Technology. Vol. **19** (9). (1265 - 1269). 1984.
36. Cruz-Vazquez C., Bernal R., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Barboza-Flores M. *Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors expose to beta radiation*. Optical Materials. Vol. **27**. (1235-1239). 2005.

37. Cruz-Vazquez C., Burrel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Chernov V., Bernal R. *Thermally and optically Stimulated Luminescence of New ZnO Nanophosphors exposed to beta particle irradiation*. Radiation Effects and Defects in Solids. Vol **162**. (1-7). 2007.
38. Cruz-Vazquez C., Orante-Barron V.R., Grijalva-Monteverde H., Castaño V.M., Bernal R. *Thermally Stimulated Luminescence of New ZnO–CdSO<sub>4</sub> exposed to beta radiation*. Materials Letters. Vol. **61**. (1097-1100). 2007.
39. Pal U., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M. *Effect of Yb doping on the Afterglow and Thermoluminescence Properties of ZnO Nanophosphors*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. **8**. (6513-6518). 2008
40. Manam J., Das S., Isaac A. *Preparation, Characterization and thermally Stimulated Luminescence of ZnO Nanophosphor*. Indian Journal of Physics. Vol. **83**(10). (1407-1419). 2009.
41. Reddy A. J., Kokila M.K., Nagabhushana H., Sharma S.C., Raod J.L., Shivakumar C., Nagabhushana B.M., Chakradharg R.P.S. *Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO:Fe nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics Vol. **133** (876– 883) 2012
42. Panda N.R., Acharya B.S., Basanta-Singh Th., Gartia R.K. *Thermoluminescence and decay studies on cerium doped ZnO nanopowders*. Materials Letters. Vol. **95**, (205–208) 2013.
43. Pal P.P., Manam J. *Evaluation of kinetics parameters in the X-irradiated TSL studies of RE<sup>+3</sup>-doped (RE=Eu, Tb) ZnO nanorods for dosimetric applications*. Radiation Physics and Chemistry. Vol. **88**. (7–13) 2013.

44. Mazhdia M., Saydia J., Karimib M., Seidid J., Mazhdi F. *A study on optical, photoluminescence and thermoluminescence properties of ZnO and Mn doped-ZnO nanocrystalline particles*. *Optik*. Vol. **124**. No. 20 (4128–4133) 2013.
45. Levine Ira N. *Química Cuántica*. PEARSON EDUCACIÓN S.A. Madrid 5ta Edición. 2001.
46. Anisimov V. I, Aryasetiawan F., Lichtenstein A. I. *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method*. *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol. **9** (767–808) 1997.
47. Anisimov V. I, Zaanen J, Andersen O. K. *Band Theory and Mott Insulators: Hubbard H instead of Stoner I*. *Physical review B*. Vol. **44**, No 3, (943- 954) 1991.
48. Erhart P., Albe K., Klein A. *Physical Review B* Vol. **73**, (205203) 2006.
49. Gui-Yang Huang, Chong-Yu Wang and Jian-Tao Wang. *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. **21** (195403) 2009
50. Prades J. D., Cirera A., Morante J. R., Cornet A. *Thin Solid Films* Vol. **515** (8670–8673) 2007
51. Amrani B., Rashid-Ahmed, F. Hassan E. H. *Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy*. *Computational Materials Science* Vol. **40** (66–72) 2007
52. Wen Xiong, Shu-Shen Li. *The electronic structure of strained ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$  superlattices and the influence of polarization*. *Physica E* Vol. **41** (506–512) 2009
53. Han T., Meng F. Y., Zhang S., Cheng X. M., Oh J. I. *Band gap and electronic properties of wurtzite-structure ZnO co-doped with IIA and IIIA*. *J. Appl. Phys.* Vol. **110**, (063724) 2011

54. Bai L.N., Lian J.S., Jiang Q. *Optical and Electronic Properties of Wurtzite Structure Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Alloys*. Chin. Phys. Lett. Vol. **28**, No. 11 (117101) 2011
55. P. Giannozzi. J.Phys.:Condens.Matter, Vol. **21**, (395502) 2009.
56. Ajay Kaushal, Davinder Kaur Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 193–198
57. McKeever S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and uses*. Nuclear Technology Publishing. Primera Edición. Inglaterra. 1995.
58. H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, G. Kitis, C. Furetta, V.M. Castaño. *Optical Materials* 37 (2014) 398–403

## PUBLICACIONES

- C. Cruz-Vázquez, H.A. Borbón-Nuñez, R. Bernal, J. A. Gaspar-Armenta, V. M. Castaño.  
Thermally Stimulated Luminescence of Mg-doped ZnO Nanophosphors Radiation Effects and Defects in Solids. Vol. 169, Iss. 5, 2014
- H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, G. Kitis, C. Furetta, V.M. Castaño.  
Thermoluminescence Properties of Sintered ZnO. Optical Materials. 37 (2014) 398–403

## ANEXOS

### Presentaciones de trabajos en congresos.

- Se asistió y participó con la modalidad de cartel en el IX Coloquio Bienal de Ciencia de Materiales realizado por el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, con el trabajo titulado: *Estudio Teórico de las Propiedades Electrónicas de Clusters de ZnO Dopados con Metales Alcalinoterreos*, del 1 al 4 de marzo del 2011, en Hermosillo, Sonora México.
- Se asistió y participó con la modalidad de presentación oral en el *NanoMex'11: Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología*, realizado por la Universidad Autónoma de México, los días 9, 10 y 11 de Noviembre del 2011, en Mérida, Yucatán, México. con el trabajo titulado: *Propiedades Termoluminiscentes de Nanofósforos de ZnO y ZnO:Mg*.
- Se asistió y participó con la modalidad de presentación oral en el *NanoMex'11: Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología*, realizado por la Universidad Autónoma de México, los días 9, 10 y 11 de Noviembre del 2011, en Mérida, Yucatán, México. con el trabajo titulado: *Investigación Teórica de las Propiedades Electrónicas de ZnO y Clusters de ZnO Dopados con Metales Alcalinotérreos*.
- Se asistió y participó con la modalidad de cartel en el *XVI Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2011 (RUIM 2011)*, realizada del 23 al 25 de Noviembre del 2011, en Hermosillo, Sonora México. con el trabajo titulado: *Propiedades Termoluminiscentes de Nanofósforos de ZnO y ZnO:Mg*.
- Se participó con la modalidad de cartel en el *XXI International Materials Research Congress*, dentro del Simposio *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, celebrado en la ciudad de Cancún México, del 12 al 16 de Agosto del 2012, con el trabajo titulado: *Synthesis and Thermoluminescence Properties of ZnO and ZnO:Mg Nanophosphors*.

- Se asistió y participó con la modalidad de cartel en el *XVII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2012 (RUIM 2012)*, realizada del 28 al 30 de Noviembre del 2012, en la ciudad de Hermosillo, Sonora México con el trabajo titulado: *Caracterización Estructural, Morfológica y Óptica de Nanofósforos de ZnO y ZnO:Mg*.
- Se asistió y participó con la modalidad de cartel en el *XVII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2012 (RUIM 2012)*, realizada del 28 al 30 de Noviembre del 2012, en la ciudad de Hermosillo, Sonora México con el trabajo titulado: *Synthesis and Thermoluminescence Properties of ZnO and ZnO:Mg Nanophosphors*.
- Se participó con la modalidad de cartel en el *X Coloquio Biental en Ciencia de Materiales*, celebrado en la ciudad de Hermosillo, Sonora, México, del 5 al 8 de Marzo del 2013, con el trabajo titulado: *Estudio Teórico y Experimental de Propiedades Electrónicas y Estructurales de ZnO y ZnO:Mg*.
- Participación en el *VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum* con el trabajo intitulado *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of ZnO:Mg Nanophosphors*, celebrado del 23 al 27 de Septiembre del 2013 en Mérida Yucatán.
- Se impartió la conferencia *Kinetic Parameters of ZnO as a Function of the Sintering Temperature* en el 6th International Meeting on Recent Developments in the Study of Radiation Effects in Matter, celebrado del 23 al 25 de Octubre del 2013, en Park Vista Hotel, Gatlinburg, Tennessee, USA.
- Se impartió la conferencia *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of ZnO:Mg Nanophosphors* en el 6th International Meeting on Recent Developments in the Study of Radiation Effects in Matter, celebrado del 23 al 25 de Octubre del 2013, en Park Vista Hotel, Gatlinburg, Tennessee, USA.
- Participación en la *XVIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2013 (RUIM 2013)* con el trabajo intitulado *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of ZnO:Mg Nanophosphors*, realizada del 20 al 22 de Noviembre del 2013, en la ciudad de Hermosillo, Sonora México.

- *Structural, Morphologic and Optical Characterization of ZnO and ZnO:Mg Nanophosphor* (H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, V.M. Castaño), presentado en *VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum*, celebrado del 6 al 10 de Octubre del 2014 en Ensenada Baja California México.
- *Structural, Morphologic and Optical Characterization of ZnO and ZnO:Mg Nanophosphor* (H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, V.M. Castaño), presentado durante la *XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2014 (RUIM 2014)*, realizada del 19 al 21 de Noviembre del 2014, en la ciudad de Hermosillo, Sonora México.
- *Estudio Teórico y Experimental de propiedades Electrónicas y Estructurales de ZnO:Mg* (H.A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, J.A. Gaspar-Armenta, Y. Osuna-Melgoza, V.M. Castaño, R. Bernal) presentado durante la *XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2014 (RUIM 2014)*, realizada del 19 al 21 de Noviembre del 2014, en la ciudad de Hermosillo, Sonora México.

#### **Estancias de Investigación.**

- Se realizó una estancia de investigación en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Aplicada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM), en la ciudad de Querétaro, Querétaro, del 14 de Mayo al 15 de Junio del 2013, bajo la dirección del Dr. Pedro Salas Castillo, desarrollando el proyecto: Caracterización estructural, morfológica y óptica de fósforos de ZnO dopados con Magnesio.