



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

**NUEVOS DOSÍMETROS TERMOLUMINISCENTES DE  
NANOMATERIALES BIOCOMPATIBLES CON GRAN  
DESEMPEÑO A DOSIS ALTAS: DIAMANTE Y ÓPALO**

**TESIS**

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

Por:

**MARLEN HERNÁNDEZ ORTIZ**

Hermosillo, Sonora

Septiembre 2013

# 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 MARLEN HERNÁNDEZ ORTIZ han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

---

Dr. Rodolfo Bernal Hernández  
(Presidente)

---

Dra. Catalina Cruz Vázquez  
(Secretaria)

---

Dr. Raúl Pérez Salas  
(Sinodal)

---

Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García  
(Sinodal)

---

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses  
(Sinodal Externo)

---

Dr. Francisco Brown Bojórquez  
(Sinodal Suplente)

## DEDICATORIA

A *Héctor Antonio Durán Muñoz*, por darme lo más maravilloso de la vida:

“el amor y la ciencia”.

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su apoyo incondicional, por estar siempre conmigo, por sus consejos y bendiciones.

A mi director de tesis, Dr. Rodolfo Bernal Hernández, por su orientación apoyo y disponibilidad durante el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales, Dra. Catalina Cruz Vázquez, Dr. Raúl Pérez Salas, Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García y Dr. Francisco Brown Bojórquez, por sus comentarios y consejos que me permitieron mejorar este trabajo.

A mi asesor externo, Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, por brindarme el boleto del tren a la investigación; por su gran ejemplo personal y profesional.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón, por su disposición en el aprendizaje de la síntesis de nanopartículas ópalo.

Al Dr. Javier Morales, por proporcionar las películas de diamante utilizadas en este proyecto y por su apoyo en cada detalle del mismo.

A la Dra. Laura Susana Acosta Torres y a la Dra. Marina Vega González, por su apoyo en la realización de algunos artículos de investigación.

A la Universidad de Sonora, en especial, a la División de Ingeniería y al Departamento de Polímeros y Materiales por el estímulo proporcionado para llevar a cabo estancias y presentaciones en congresos relacionados con el proyecto de tesis.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM), por las facilidades otorgadas para la realización de la parte experimental de este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para el desarrollo de este trabajo de tesis.

## ÍNDICE

ÍNDICE.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT .....	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	3
2.1    Objetivo general.....	3
2.2    Objetivos particulares .....	3
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES .....	5
3.1    Diamante.....	5
3.1.1    Propiedades físicas .....	7
3.1.2    Métodos de síntesis.....	8
3.2    Ópalo.....	13
3.2.1    Propiedades estructurales.....	14
3.2.2    Hidratación .....	18
3.2.3    Técnicas de síntesis.....	19
3.3    Termoluminiscencia.....	24
3.3.1    Aplicación y evaluación de materiales para dosimetría termoluminiscente.....	31
3.3.2    Propiedades de TL de la película de diamante y el ópalo nanocristalino .....	32
3.3.3    Luminiscencia persistente .....	34
3.4    Biocompatibilidad de los materiales .....	35
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
4.1    Síntesis de la película de diamante. ....	37
4.2    Síntesis del ópalo nanocristalino.....	38
4.2.1    Preparación de suspensión coloidal en un medio básico .....	38
4.2.2    Preparación de suspensiones coloidales en un medio ácido. ....	40
4.3    Caracterización de las muestras.....	41
4.3.1    Caracterización óptica: termoluminiscencia y luminiscencia persistente .....	41

4.4 Ensayos citotóxicos y genotóxicos.....	41
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>44</b>
5.1 Síntesis y caracterización morfológica y estructural.....	44
5.1.1 Película de diamante sintetizada por PLICVD .....	44
5.1.2 Ópalo nanocristalino .....	46
5.2 Caracterización termoluminiscente .....	52
5.2.1 Película de diamante .....	52
5.2.2 Ópalo nanocristalino .....	63
5.3 Biocompatibilidad del ópalo .....	74
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>78</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura cúbica del diamante en proyección tridimensional (izquierda) y en vista plana (derecha) [15].	5
2. Estructura hexagonal del diamante. Proyección clinográfica (izquierda) y vista plana (derecha) [15].	6
3. Diagramas de las estructuras de empaquetamiento del diamante en sistemas 3D. (1) Estructura cúbica y (2) estructura hexagonal.	7
4. Diagrama de Bachmann simplificado [22].	9
5. Representación esquemática de dos tipos de reactor CVD de baja presión: (a) HFCVD y (b) MWCVD [30]	10
6. Procesos fisicoquímicos involucrados durante la síntesis de diamante CVD (izquierda). Modelo del crecimiento de la película de diamante CVD (derecha) [30].	11
7. Esquema simplificado de un reactor PLICVD.	12
8. Diagrama de fase de la sílice a diferentes presiones y temperaturas [44].	14
9. Estructura cristalina de la cristobalita estable. (A) celda cúbica indica los 4 tetraedros formados. (B) Representación plana y ubicación de átomos.	15
10. Estructura cristalina de $\beta$ -tridimita. (A) Representación tridimensional. (B) Parte de la estructura idealizada proyectada sobre (0001).	16
11. Estructuras cristalinas bidimensionales del ópalo. (1) Cristobalita. (2) Tridimita.	17
12. Estructura superficial de las esferas de sílice [55].	19
13. Etapas del fenómeno de TL: (A) durante la irradiación y (B) durante el calentamiento en el cristal irradiado [77].	25
14. Curvas de brillo para un primer orden (I) y un segundo orden (II) [77].	30
15. Diagrama de fase ternario C-H-O mostrando el dominio del crecimiento de diamante correspondiente al tequila [6].	38
16. Espectro Raman de películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor [7].	45
17. Microscopía de fuerza atómica de una película de nanopartículas de diamante sintetizada por PLICVD utilizando tequila como precursor líquido [7].	45

18. a) Ópalo OSAc, b) ópalo O7 y c) ópalo natural de fuego ONF.	47
19. Patrón de difracción de rayo X de ópalos OSAc, O7 y ONF. Las líneas color verde corresponden al patrón de difracción de referencia ICDD: 30-0448,(opal). Los picos marcados con T y C, indican la fase tridimita y cristobalita, respectivamente.	48
20. Espectros FTIR de los ópalos cristalinos O9, OSAc, ONF y O7.	49
21. Imágenes SEM de las muestras de ópalo: (a) O7, (b) ONF y (c) OSAc.	50
22. Espectro EDS de las partículas nanocristalinas de ópalo natural y sintético: a) ONF y b) O7, respectivamente. La tabla indica la proporción de peso promedio de cada uno de los elementos presentes en las muestras.	51
23. Curva de brillo de una película de diamante sintetizada por la técnica PLICVD usando tequila como precursor.	52
24. TL integrada (normalizada) en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL, representativa de una película de diamante sintetizada por la técnica PLICVD utilizando tequila como precursor.	53
25. Curvas de brillo de películas de diamante sintetizadas por la técnica PLICVD usando tequila como precursor (a) expuestas a diferentes dosis de irradiación beta en el intervalo de 10 a 150 Gy y (b) de 100 a 12800 Gy.	55
26. TL integrada en función de la dosis, de películas delgadas de diamante. En el cuadro externo se muestra la respuesta para dosis altas de 100 a 12800 Gy y el interno corresponde a las dosis de 10 a 150 Gy.En ambos casos, la línea continua presenta el ajuste lineal de los datos experimentales.	56
27. (a) Evolución de las curvas de brillo de TL de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. (b) Desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra, obtenido de las curvas de brillo presentes en (a).	58
28. Comportamiento de las curvas de emisión de TL para diferentes razones de calentamiento de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD a base de tequila.	59
29. Comportamiento de la TL integrada en función de la razón del calentamiento de una película de diamante sintetizada por el método PLICVD.	60

30. Deconvolución de la curva de brillo de una película de diamante sintetizada a base de tequila expuesta a una dosis de irradiación de 12.8 kGy.	62
31. Curvas de emisión de TL de los ópalos cristalinos.	64
32. TL integrada medida en 10 ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de los ópalos O7 y OSAc.	65
33. Curvas de emisión termoluminiscente de los ópalos O7 y OSAc para diferentes razones de calentamiento.	66
34. Comportamiento de la TL integrada con respecto a la razón de calentamiento para los ópalos O7 y OSAc.	66
35. Curvas de brillo del ópalo OSAc a diferentes dosis de irradiación de 1 a 256 Gy (a). Ajuste lineal de la TL integrada con respecto a la dosis (b).	67
36. (a) LP de la muestra O7 con respecto al tiempo después de ser irradiada con partículas beta. (b) LP integrado, sobre el intervalo 100-250 s, como una función de la dosis de irradiación beta para el ópalo nanocristalino O7.	68
37. (A) Curvas de brillo de las nanopartículas del ópalo O7 a diferentes intervalos de tiempo entre irradiación y lectura. (B) TL integrada de las curvas de brillo anteriores respecto al tiempo de almacenamiento.	69
38. (A) Evolución de las curvas de brillo de TL del ópalo sintético OSAc, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. (B) Desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido.	69
39. Espectroscopia FTIR de los ópalos nanocristalinos A) O7 y B) OSAc, sin medición, con medición de TL y con preirradiación de 1 kGy.	71
40. Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra del ópalo O7.	72
41. Curvas de brillo residuales de O7, con $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{stop}$ inicial = 50 $^\circ\text{C}$ .	73
42. Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra del ópalo OSAc.	73
43. Curvas de brillo obtenidas por los borrados térmicos graduales del ópalo OSAc, $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ y una $T_{stop}$ inicial dada a 50 $^\circ\text{C}$ .	74
44. Efecto de las nanopartículas de ópalo en la reducción de MTT. No se encontraron diferencias significativas entre los grupos ( $P > 0,05$ ) [101].	75
45. Histograma que muestra el porcentaje de incorporación de BrdU en NIH 3T3-células expuestas a nanopartículas de los ópalo O1 y O2 [101].	76

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
<b>1. Notación y características de los ópalos nanocristalinos.....</b>	<b>46</b>
<b>2. Parámetros cinéticos de cada curva de brillo presente en la Figura 30. .</b>	<b>62</b>

## RESUMEN

Recientemente, tanto las nanopartículas de diamante como de polimorfos de sílice han atraído gran atención en la investigación de materiales debido a sus importantes aplicaciones en biomedicina y biotecnología. En este trabajo se reporta, por primera vez, la caracterización termoluminiscente de películas de diamante sintetizadas por la técnica de depósito de vapor químico por inyección de líquido pulsado (PLICVD, por sus siglas en inglés) usando tequila como precursor, y de ópalos nanocristalinos sintetizados por el método de Stöber usando catalizador básico o ácido, tras ser expuestos a irradiación de partículas beta. La caracterización de los materiales se complementó utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopía infrarroja (FTIR, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades de termoluminiscencia (TL) de las películas de diamante PLICVD tienen un considerable potencial para uso en dosimetría de radiaciones. La TL integrada exhibe un comportamiento lineal como una función de la dosis de 10 a 12800 Gy, de tal manera que pueden ser usadas en diferentes áreas de dosimetría como radioterapia, industrial, espacial y en alimentos. Por lo tanto, las películas de diamante estudiadas en este proyecto extienden el rango de dosis de aplicación respecto a otros diamantes sintéticos y naturales.

Por otro lado, los ópalos nanocristalinos sintetizados con catalizador básico presentan buena reproducibilidad de TL e indican la presencia del fenómeno de luminiscencia persistente (LP). Tal luminiscencia integrada exhibe un comportamiento lineal con respecto a la dosis de 0.25 a 8 Gy. Además, la intensidad de TL, del otro ópalo llamado OSAc, exhibe una respuesta sublineal en todo el rango de dosis estudiado (de 1 a 256 Gy). Más aun, un estudio citotóxico y genotóxico de los ópalos indicó que estas muestras no ocasionan desgaste celular ni daño irreparable al ADN. Por lo tanto, los materiales utilizados muestran ser idóneos para avanzar en las prácticas relacionadas con el uso de radiación, principalmente en los campos de biomedicina para mediciones dosimétricas *in situ*, *in vivo* y en tiempo real.

## ABSTRACT

Recently, both diamond and silica polymorphs nanoparticles have attracted a great deal of research in materials science fields, due to its important applications in biomedicine and biotechnology. In this work, the thermoluminescence (TL) characterization of nanodiamond films synthesized by the Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLICVD) using Tequila as precursor, and nanocrystalline opals synthesized by the Stöber method after being exposed to beta particle irradiation, is reported by the very first time. Materials characterization was also carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

The obtained results show that PLICVD diamond films have TL features potential use in radiation dosimetry. The integrated TL exhibits a linear dependence as a function of dose from 10 to 12,800 Gy. Therefore, they could be used in different dosimetry fields, such as radiotherapy, or food and space industry. Hence, diamond films characterized in this project display a larger dose range of interest with respect to other synthetic and natural diamonds.

On the other hand, nanocrystalline opals synthesized using basic catalyst exhibits good TL reproducibility and an easy to detect afterglow (AG) after irradiation exposure. The time-integrated AG displays a linear behavior in the 0.25 to 8 Gy dose range. This indicates that this synthesized opal is promising for use as an AG dosimeter, with application in clinical and personal dosimetry. TL intensity of other opals, cited as OSAc in this thesis, exhibit a sublinear response throughout the dose range from 1 to 256 Gy. With appropriate calibration, OSAc opal may be applied in TL dosimetry. Moreover, cytotoxic and genotoxic study of nanocrystalline opals indicated that these samples do not cause wear or irreparable damage to cellular DNA. Therefore, the materials used are shown to be suitable to advance in practices involving the use of radiation, mainly in the fields of biomedicine for dosimetric *in situ*, *in vivo* and *in real time* measurements.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En una línea de colaboración entre el Cuerpo Académico de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora y el Laboratorio de Nanobióptica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, se lleva a cabo el estudio de las propiedades termoluminiscentes de dos materiales biocompatibles con el tejido humano: películas de nanodiamante obtenidas por la técnica PLICVD utilizando tequila como precursor y nanopartículas de un polimorfo de la sílice llamado ópalo. Los resultados reportados en esta tesis, muestran que ambos materiales exhiben características atractivas para aplicarse como dosímetros de radiación.

La técnica de CVD presenta problemas no resueltos con respecto a la reproducibilidad y a la homogeneidad de las muestras. A pesar del progreso conseguido en el crecimiento de diamante por CVD a partir de mezclas de gases, hay muy poco trabajo sobre la síntesis de diamante usando compuestos orgánicos líquidos como precursores [1]. La técnica de PLICVD ofrece ventajas sobre el método anterior, en cuanto a la uniformidad del depósito de películas y a la alta reproducibilidad en la síntesis de las muestras [2-4].

Morales *et al.* reportaron la síntesis de nanopartículas de diamante por la técnica PLICVD utilizando como precursores acetona, etanol y metanol [5]. Dando continuidad a este trabajo, notaron que el tequila contiene la composición atómica C–O–H en la proporción requerida para obtener nanopartículas de diamante en un sistema CVD [6]. Los primeros resultados muestran que la síntesis de estas películas es reproducible y que son promisorios candidatos a detectores y dosímetros de altas dosis de radiación, presentando respuesta termoluminiscente lineal en un rango de dosis mayor en comparación con las nanopartículas de diamante CVD previamente reportadas en la literatura [7]. Por lo tanto, resulta de gran importancia realizar un estudio de las características de TL de nanopartículas de diamante sintetizadas por la técnica PLICVD.

Por otra parte, el ópalo es un material que presenta emisión de TL que antes de este trabajo no había sido estudiado en relación a su potencial aplicación en dosimetría, a pesar de que existen reportes del estudio termoluminiscente de los polimorfos de la sílice como es el

caso del cuarzo, cristobalita, tridimita, calcedonia, sílice gel dopada con impurezas metálicas (Fe, Cu, V) [8-12]. Estos últimos materiales presentan propiedades termoluminiscentes, obtenidas mediante una exposición a dosis altas, que pueden ser utilizadas en aplicaciones industriales tales como procesado de alimentos, esterilización de productos farmacéuticos y tratamientos ambientales [13, 14]. Por lo tanto, otra parte del trabajo se enfoca al estudio de las propiedades termoluminiscentes del ópalo nanocristalino cuyas partículas son crecidas por el método sol-gel, además de estudiar su biocompatibilidad.

## **CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

El monitoreo de los niveles de radiación es de gran importancia en disciplinas que involucran el uso de radiaciones, para garantizar que estas sean empleadas de forma adecuada y segura. La mayoría de los materiales termoluminiscentes que han sido estudiados para la detección de la radiación ionizante no tienen un número atómico que difiere significativamente del correspondiente al efectivo tejido humano y no son biocompatibles, ni exhiben alta resistencia a la irradiación, características muy deseables en áreas biomédicas e industriales. Las nanopartículas de diamante sintetizadas por PLICVD y de ópalo cristalino son materiales que cuentan con ambas características, es por eso que se realiza la investigación de estos dos tipos de materiales como dosímetros termoluminiscentes.

### **2.1 Objetivo general**

Investigar la potencial aplicación de nuevos materiales biocompatibles, como dosímetros termoluminiscentes de alto desempeño a dosis altas.

### **2.2 Objetivos particulares**

- Caracterización termoluminiscente de películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor y de las nanopartículas de ópalo cristalino sintetizado por la técnica de Stöber, expuestas a irradiación con partículas beta.
  - Obtención de las curvas de brillo características a diferentes dosis.
  - Establecer cuantitativamente la reusabilidad de las películas de diamante.
  - Determinar la dosis mínima de detección.
  - Establecer la dependencia de la respuesta de TL como función de la dosis.
  - Establecer la dependencia de la TL como función de la razón de calentamiento.

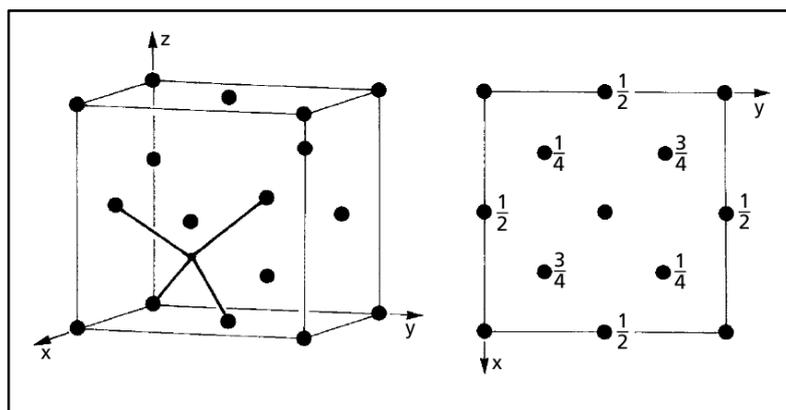
- Estudio del desvanecimiento de la TL como función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de la TL.
- Deconvolución computarizada de las curvas de brillo para obtener los parámetros cinéticos.
- En base a los resultados, evaluar el potencial de ambos materiales estudiados como detectores y dosímetros termoluminiscentes de radiación.
- Síntesis de nanopartículas de ópalo cristalino por el método de Stöber en colaboración con el Grupo de Nanociencia y Nanotecnología del CFATA-UNAM.
- Caracterización de los ópalos cristalinos mediante las técnicas FTIR, SEM y XRD.
- Realizar un estudio de biocompatibilidad de las nanopartículas de ópalo al estar en contacto con las células y el ADN, mediante los ensayos metil tiazolil difenil-tetrazolio (MTT) y 5-bromo-2'-desoxiuridina (BrdU), respectivamente.

## CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

### 3.1 Diamante

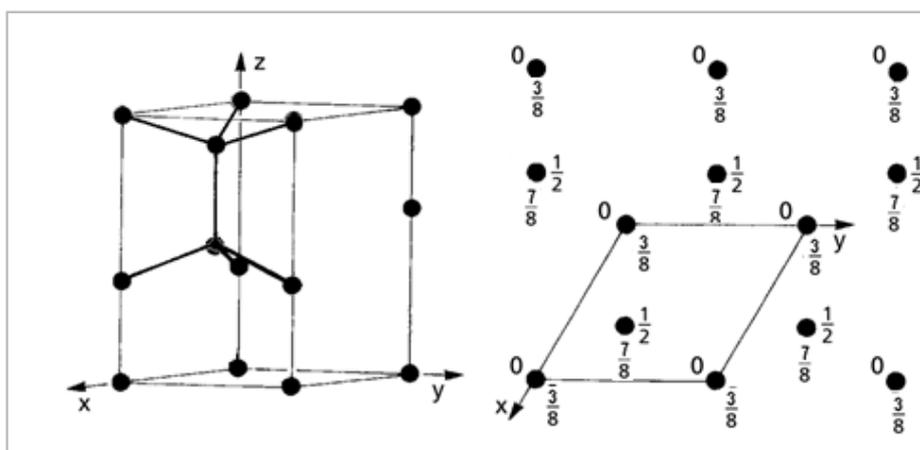
En el diamante, la unidad estructural básica es un átomo de carbono (C) unido a cuatro vecinos equidistantes en una coordinación tetraédrica. Existen dos formas de unión entre los tetraedros. La forma más común de diamante se presenta cuando los tetraedros están unidos entre sí para generar una estructura cúbica, con red de Bravais centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). El análisis de esta estructura, realizado por W. H. Bragg y W. L. Bragg en 1913, representó uno de los primeros triunfos de la técnica de difracción de rayos X. La otra forma de diamante, llamada Lonsdaleita, está dada por uniones tetraédricas que forman una estructura hexagonal [15].

La forma FCC del diamante presenta una base de dos átomos de C posicionadas en  $(0\ 0\ 0)$  y  $(a/4\ a/4\ a/4)$  donde  $a$  es el parámetro de red, con un valor de  $3.75\ \text{Å}$ . Estos átomos de C tienen una hibridación  $sp^3$ , cada uno de ellos está unido tetraédricamente, enlazado con los cuatro átomos de C más cercanos, mediante un enlace covalente para formar una estructura cúbica. En la Figura 1 se muestra la estructura cúbica del diamante, considerando una celda unitaria [15-17].



**Figura 1.** Estructura cúbica del diamante en proyección tridimensional (izquierda) y en vista plana (derecha) [15].

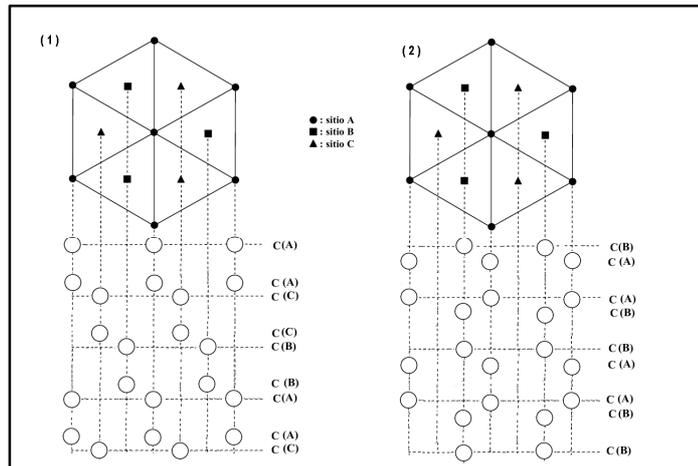
El diamante en su forma hexagonal tiene un arreglo diferente del tetraedro respecto a la forma cúbica, pero se conserva la coordinación tetraédrica de átomos de C con orbitales  $sp^3$ . En la Figura 2 se observa la estructura hexagonal del diamante, indicando 4 átomos por celda ubicados en las posiciones  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 3/8)$ ,  $(1/3\ 2/3\ 1/2)$ ,  $(1/3\ 2/3\ 7/8)$  con parámetros de red de  $a = 2.52\text{Å}$  y  $c = 4.12\text{Å}$ . El diamante hexagonal fue descubierto en 1966 y se ha localizado en algunos meteoritos. Estudios recientes [18, 19], muestran que la estructura hexagonal de diamante es más duro que la estructura cúbica de diamante. Sin embargo, esta última estructura tiene una estabilidad mayor que la estructura hexagonal. La energía de banda prohibida de 4.2 eV que presenta el diamante hexagonal, una de las primeras propiedades físicas obtenidas, es 1.3 eV menor que del diamante cúbico [20].



**Figura 2. Estructura hexagonal del diamante. Proyección clinográfica (izquierda) y vista plana (derecha) [15].**

Otra visualización de las estructuras del diamante en dos dimensiones se muestra en la Figura 3. La estructura cúbica consiste de tres capas de átomos de C apiladas de forma alternada ABCABC... mientras que la Figura 3(2) muestra apilamientos de C con empaquetamiento de tipo ABABAB... correspondientes a la estructura hexagonal del diamante. Ambas representan una elevación de estructuras empaquetadas contenidas en

sistemas 3D ligados por sitios tetraédricos. La elevación muestra las capas (líneas horizontales) vistas en una dirección vertical.



**Figura 3. Diagramas de las estructuras de empaquetamiento del diamante en sistemas 3D. (1) Estructura cúbica y (2) estructura hexagonal.**

El diamante ha sido investigado para una variedad de aplicaciones como en dispositivos electrónicos, ópticos, instrumentos útiles en cirugía, entre otras. En aplicaciones electrónicas se usan sustratos de diamante para dispositivos de alto poder y alta confiabilidad, como los diodos láser en las comunicaciones con fibra óptica. El diamante ha sido conocido para ser un material de semiconducción superior para electrónicos de alta temperatura y alta velocidad; también para elementos pasivos como resistores y termistores de película delgada [21].

### 3.1.1 Propiedades físicas

El diamante es un material con una densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$  que posee propiedades físicas excepcionales, tales como su dureza mecánica extrema (90 GPa), amplia resistencia, presenta la más baja compresibilidad y la más alta conductividad térmica a temperatura ambiente [22].

Además, el diamante tiene un punto de fusión por arriba de 3500 °C y un punto de ebullición de 4200 °C [23].

Un diamante libre de impurezas y defectos es transparente en la región espectral de 225 nm hasta  $10^{13}$  nm (ondas de radio) y es un excelente aislante eléctrico. Además, presenta propiedades ópticas atractivas, especialmente en el rango infrarrojo (IR), útiles en aplicaciones de sistemas de imagen y militares [24]. El diamante dopado no está excluido para presentar buenas propiedades electrónicas como semiconductor tipo positivo o negativo [22].

El número atómico efectivo equivalente al tejido humano y las propiedades físicas extremas del diamante, despertaron el interés de su estudio termoluminiscente. La banda de transparencia óptica del diamante genera fenómenos luminiscentes que proporcionan ventajas en la caracterización de TL. La teoría relacionada con las propiedades de TL será explicada a detalle en secciones posteriores. Sin embargo, cabe mencionar que estos fenómenos ocurren por la existencia de estados metaestables causados por defectos o impurezas, principalmente de nitrógeno (N) y boro (B). Estos estados localizados en la banda prohibida actúan como trampas de electrones y huecos, que al recombinar radiativamente dan lugar a la luminiscencia y, en algunos de los casos, es proporcional a la dosis de radiación, dando lugar a posibles aplicaciones dosimétricas [25-27].

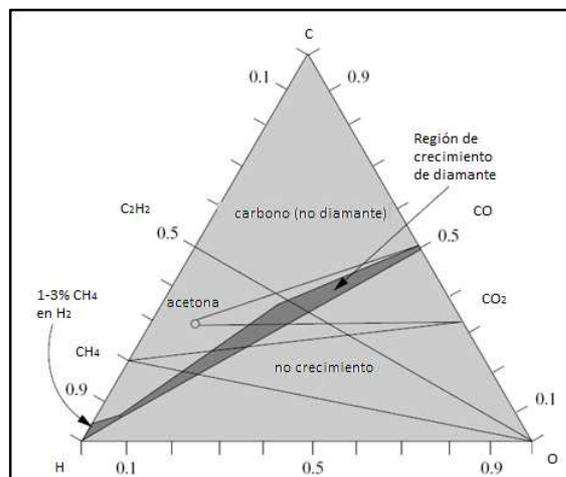
El diamante como dosímetro fue estudiado por primera vez como detector de radiación para mediciones *in vivo* en medicina, en 1987 [28] y la primera patente registrada del diamante como dosímetro termoluminiscente data de 1988 (patente de Estados Unidos número 4754140). Esta aplicación se propoñe debido a las propiedades que presenta el diamante, como ser químicamente estable en condiciones ambientales, buena compatibilidad biológica, es decir, su número atómico ( $Z = 6$ ) es cercano al número atómico efectivo del tejido humano ( $Z_{\text{efectivo}} = 7.4$ ) y no es tóxico. Además, el diamante es resistente a la radiación [22, 29].

### **3.1.2 Métodos de síntesis**

En 1955, la compañía General Electric anunció por primera vez la síntesis de diamante a partir de grafito bajo condiciones extremas de presión y temperatura; técnica conocida como HTHP

(de High Temperature and High Pressure). En 1962, Eversole inició con la fabricación de películas de diamante sintético sobre un sustrato de diamante; método de síntesis llamado CVD que consiste en el depósito de gases de hidrocarburo mezclados con una alta concentración de hidrógeno (H). La morfología de superficie depende de la temperatura del sustrato y de la proporción de la mezcla de gas. Además, la razón de crecimiento de la película varía con la orientación microcristalina del sustrato [30].

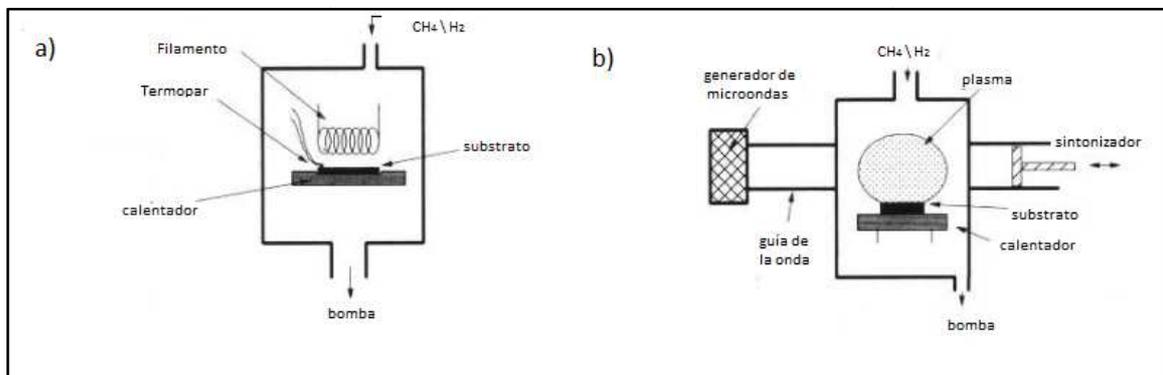
Las condiciones fisicoquímicas del gas precursor para producir crecimiento de diamante están indicadas en el diagrama de fases ternario de Bachmann para C-H-O, el cual se muestra en la Figura 4. El diagrama fue obtenido por Peter K. Bachmann después de 70 corridas experimentales utilizando diferentes reactores y gases [31]. Este diagrama muestra que por debajo de la línea delgada de CO no es posible el crecimiento de diamante y por arriba de esta misma línea se encuentra C sin fase de diamante. Es importante resaltar que el área de crecimiento de diamante es limitado y generalmente se utiliza entre 0.1-5 % de CH<sub>4</sub> en la mezcla de gas hidrógeno [22, 30].



**Figura 4. Diagrama de Bachmann simplificado [22].**

El crecimiento de las películas se lleva a cabo en un reactor que se conforma de una cámara de reacción con un activador que ayuda a la descomposición del gas. Los reactores

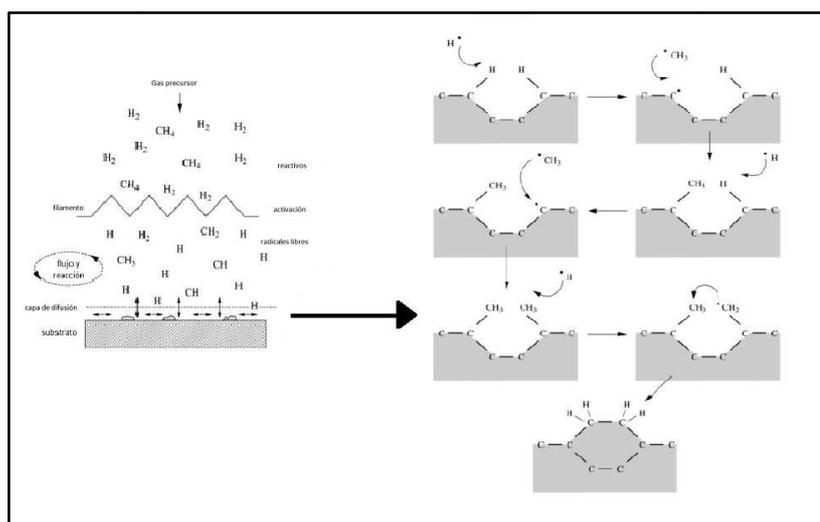
CVD más utilizados son: por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés), que produce partículas de diamante de alta calidad en poco tiempo usando un filamento de tungsteno (W) a una temperatura entre 1800 y 2100 °C, y el reactor de CVD por plasma de microondas (MWCVD, por sus siglas en inglés), que genera la nucleación del diamante mediante la energía de microondas que descompone al precursor a una frecuencia de 915 MHz. Ambos reactores manejan valores de presión bajos y presentan tasas de crecimiento típicamente entre 0.1 y 10  $\mu\text{m/h}$ , mientras que valores en el rango de 50-1000  $\mu\text{m/h}$  pueden alcanzarse con reactores arco-jet y flama de combustión. En general, las condiciones para crecer diamante por la técnica CVD normalmente requieren que el sustrato sea mantenido a una temperatura entre 700 y 1300 °C y una presión de 0.5 a decenas de Torr. Algunos reactores de CVD presentan características que para los otros son limitaciones, aunque año con año se consiguen mejoras. Los parámetros usados para la creación de diamante por CVD generan ventaja con respecto a la técnica HTHP [30, 32]. Los métodos HFCVD y MWCVD son mostrados esquemáticamente en la Figura 5.



**Figura 5. Representación esquemática de dos tipos de reactor CVD de baja presión: (a) HFCVD y (b) MWCVD [30]**

El mecanismo de reacción de la película de diamante se presenta con un precursor gaseoso, usualmente metano e H, disociado por un impacto de electrones (reactor MWCVD) o energía térmica (reactor HFCVD). Átomos y especies reactivas se dirigen hacia la superficie del sustrato, son absorbidos y colapsados para formar una película de C como se muestra en la

Figura 6 (izquierda). La activación del gas presenta átomos de H, los cuales son responsables de la extracción de átomos de H de moléculas de metano y la consecuente formación de radicales metil. Un grupo metil se une a un C desapareado y previamente adsorbido al sustrato como se observa en la Figura 6 (derecha). Estudios espectroscópicos indican que los radicales metil son los principales responsables para crecer diamante [30].

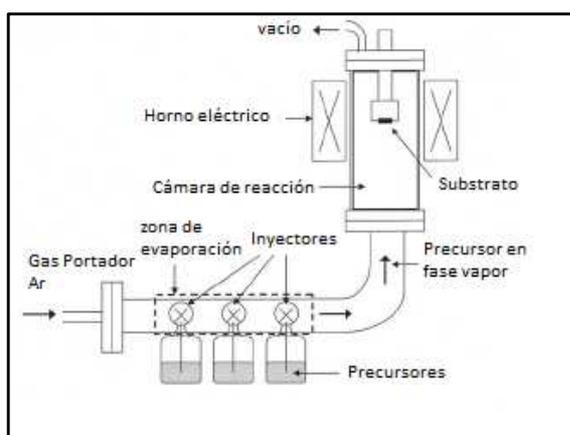


**Figura 6. Procesos fisicoquímicos involucrados durante la síntesis de diamante CVD (izquierda). Modelo del crecimiento de la película de diamante CVD (derecha) [30].**

Se han obtenido ventajas en la formación de películas de diamante por el método CVD, como una buena cobertura de conformación de la película, la posibilidad de crecimiento epitaxial, la deposición selectiva y la aplicación a grandes áreas. Sin embargo, la tasa de crecimiento de la película se ve limitada por la presión de vapor de los precursores, lo cual genera problemas para la reproducción y uniformidad de las muestras. En la última década se desarrolló un mecanismo de depósito que utiliza precursores líquidos, llamado PLICVD. Esta técnica de bajo costo, proporciona beneficios adicionales, tales como las tasas de crecimiento relativamente rápidas, tiene la posibilidad de producir y controlar la composición de la película, su microestructura y su morfología; haciendo una elección adecuada del sustrato y precursores, así como de las condiciones de depósito [2, 3, 7].

La síntesis de las películas de diamante por PLICVD a partir de compuestos orgánicos ha sido reportada satisfactoriamente para diferentes precursores líquidos, incluyendo acetona, metanol, etanol y tequila. En el año 2009, Morales *et al.* publicaron la síntesis de las películas de diamante con el precursor tequila, causando gran impacto a nivel internacional debido al Premio Ig Nobel de química asignado en el mismo año [6, 5].

El principio de esta técnica se basa en la evaporación instantánea de pequeñas dosis del precursor líquido suministrado por los inyectores en una zona que puede alcanzar hasta 300 °C. Posteriormente, el resultado de la mezcla de vapor es transportado por un flujo de gas inerte (comúnmente argón, Ar) hacia las altas temperaturas de la cámara de reacción, regulada por medio de un controlador de flujo de masa electrónico. La cámara de reacción es un tubo de cuarzo fundido rodeado de un horno de resistencia, que puede calentar al sustrato hasta 1000 °C. El espesor de la película, su aspereza y morfología en general, se puede controlar a través de la presión y frecuencia de inyección por medio de un sistema computarizado. La temperatura del sustrato a lo largo de la zona de evaporación se ajusta por los controladores que permiten definir varios parámetros, tales como alarmas, rampas, punto de referencia, potencia etc. El porta-sustrato requiere muestras con tamaño de hasta dos pulgadas de diámetro. La presión en la cámara del reactor se mide mediante un manómetro digital Pirani y varía típicamente de 2 a 10 torr [2, 5]. El esquema del reactor PLICVD se puede observar en la Figura 7.



**Figura 7. Esquema simplificado de un reactor PLICVD.**

### 3.2 Ópalo

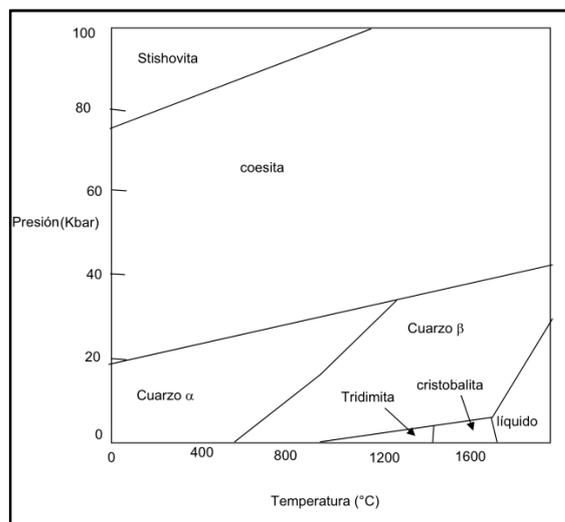
El ópalo es un mineral compuesto de sílice hidratada, que contiene moléculas de H<sub>2</sub>O, silanol (grupos Si-OH) y grupos hidroxilos (OH<sup>-</sup>) unidos a iones intersticiales [33]. El contenido de H<sub>2</sub>O en el ópalo va desde 2 al 20 %, según el tipo de ópalo [34]. La cantidad de H<sub>2</sub>O que existe para cada material afecta la densidad y la opalescencia de algunos ópalos. Este último fenómeno, es un resultado directo de la organización de partículas nanométricas, que forman agregados o pseudoesferas de tamaño apropiado para difractar la luz visible [35]. Actualmente, existen estudios que indican la variación del tamaño de partícula en diferentes ópalos naturales, dada entre 10 y 8000 nm [36, 37].

En general, el ópalo es considerado como un polimorfo de la sílice en estado metaestable en condiciones medio ambientales [38]. Su densidad varía entre 0.89 y 2.22 g/cm<sup>3</sup> [39] y su dureza de 5.5 a 6.5 Mohs, con un índice de refracción (n) entre 1.37y 1.47 [40].

En las últimas dos décadas los ópalos sintéticos están siendo exhaustivamente estudiados en relación a sus propiedades ópticas. El cristal fotónico es un ejemplo de ópalo sintético que actúa como plantilla para infiltrar un material semiconductor, de tal forma que se manipula el ancho de la banda prohibida fotónica para obtener procesos convencionales de miniaturización optoelectrónica; por ejemplo, el ADN se utilizó como agente infiltrante del cristal registrando emisión en el visible e IR y permitiendo detectar ADN condensado [41-43]. Otras potenciales aplicaciones del ópalo natural y sintético, debido a que es un polimorfo de la sílice, se enfocan a la producción de dispositivos de fibra óptica para aplicaciones en telecomunicaciones o en dosimetría de radiaciones [8]. En esta tesis, se presenta evidencia experimental de una aplicación más para el ópalo, la cual es como dosímetro de radiaciones.

### 3.2.1 Propiedades estructurales

Las transformaciones de fases polimórficas que se llevan a cabo en la sílice anhidra a presión atmosférica en equilibrio son:  $\alpha$ -cuarzo con fase trigonal hasta 573 °C, mediante desplazamiento se origina  $\beta$ -cuarzo hexagonal hasta 870 °C, por arriba de esta temperatura un proceso de reconstrucción origina a la  $\beta$ -tridimita hexagonal hasta 1470 °C, a mayor temperatura se obtiene la  $\beta$ -cristobalita cúbica siendo 1705 °C el punto de fusión. Otras transformaciones, en su mayoría metaestables, y se originan a presiones altas. La Figura 8 muestra el diagrama de fase de  $\text{SiO}_2$ , en el que se indican las condiciones de temperatura y presión en las cuales los polimorfos de la sílice son estables [44].

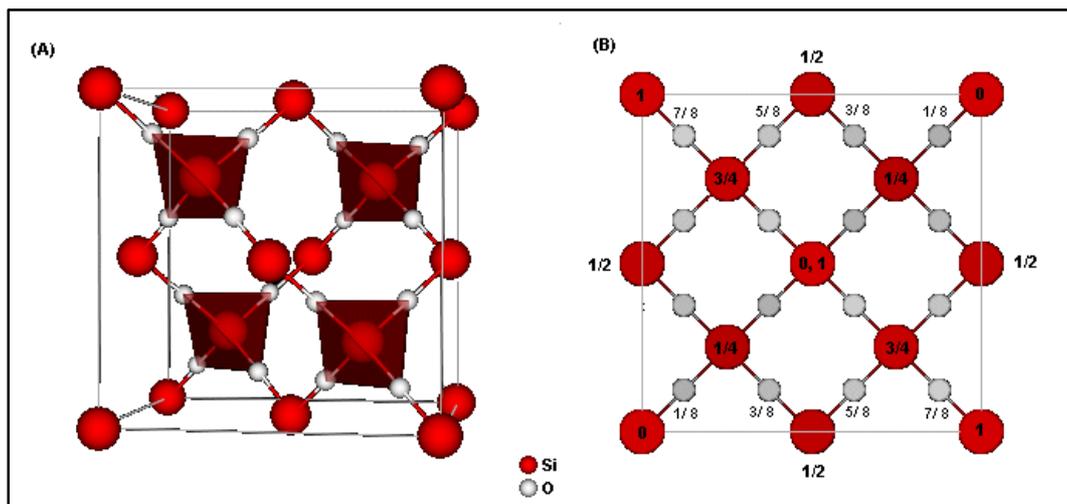


**Figura 8. Diagrama de fase de la sílice a diferentes presiones y temperaturas [44].**

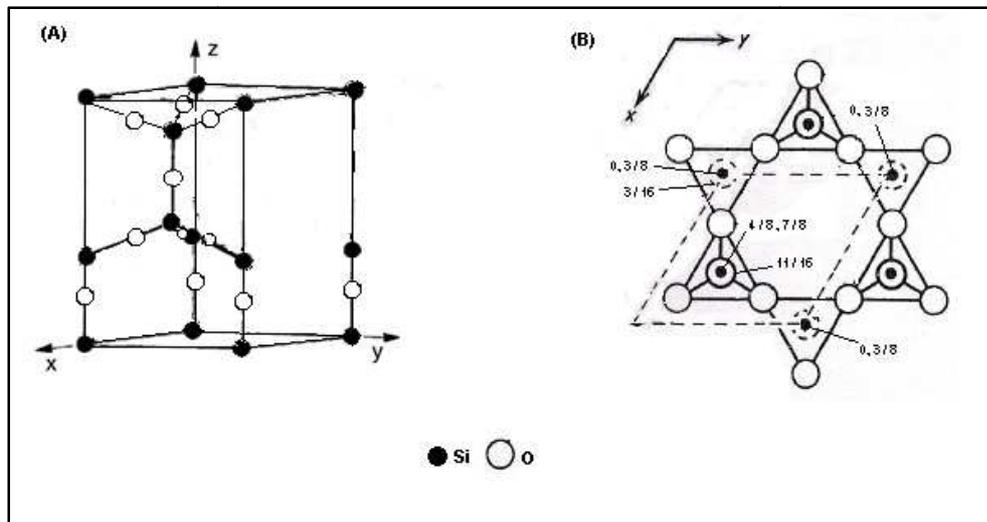
Específicamente, los ópalos están clasificados en tres grupos estructurales: ópalo-C, presenta estructura  $\alpha$ -cristobalita ordenada; ópalo-CT, consiste en  $\alpha$ -cristobalita desordenada con apilamientos tridimíticos y ópalo-A, exhibe una estructura amorfa (tipo gel, también llamado ópalo-AG) [36, 45].

Los átomos de Si de la cristobalita están coordinados por 4 átomos de oxígeno (O) formando el tetraedro  $\text{SiO}_4$ . La  $\alpha$ -Cristobalita aparece a temperatura ambiente como tetragonal (parámetros de red  $a = 4.97 \text{ \AA}$  y  $b = 6.92 \text{ \AA}$ ) y se convierte en  $\beta$ -cristobalita con forma cúbica ( $a = 7.18 \text{ \AA}$ ) arriba de  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  [8, 46]. La estructura de  $\alpha$ -cristobalita es bien conocida a partir de estudios de difracción de rayos X, en los que se muestra que la distancia de la unión entre silicio (Si) y O es de  $1.61 \text{ \AA}$  y el ángulo de enlace Si-O-Si es de  $180^\circ$  presente en la dirección [111] [35, 47], mientras que la estructura tridimita presenta distancias atómicas Si-O de  $1.611 \text{ \AA}$ , O-O de  $2.629 \text{ \AA}$ ; con un ángulo de enlace Si-O-Si de  $147^\circ$  [48]. La  $\alpha$ -tridimita con forma triclinica ( $a = 9.94 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.21 \text{ \AA}$  y  $c = 10.92 \text{ \AA}$ ) se transforma en  $\beta$ -tridimita hexagonal ( $a = 5.05 \text{ \AA}$  y  $c = 8.27 \text{ \AA}$ ) a temperaturas mayores que  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  [49, 50].

Las formas estructurales de la cristobalita y la tridimita en estado estable ( $\beta$ ) corresponden a las dos formas estructurales del diamante mostradas en la Figura 1 y Figura 2. La red de Bravais asociada a  $\beta$ -cristobalita es FCC, similar a la estructura más común del diamante, con los átomos de Si en las posiciones que ocupa el C en el caso del diamante y los átomos de O se ubican en el punto medio del enlace Si-Si. La Figura 9 ilustra la estructura de cristobalita en dos y tres dimensiones. Esta relación es similar para la estructura  $\beta$ -tridimita respecto a la forma hexagonal del diamante, como se observa en la Figura 10 [15].

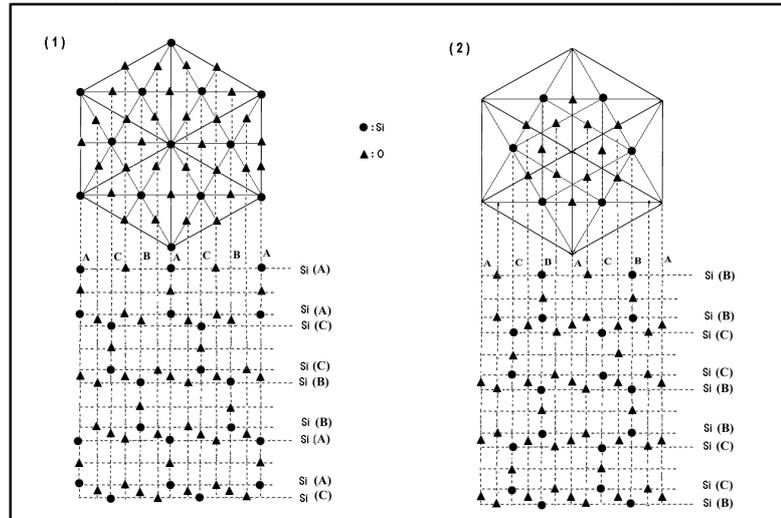


**Figura 9. Estructura cristalina de la cristobalita estable. (A) celda cúbica indica los 4 tetraedros formados. (B) Representación plana y ubicación de átomos.**



**Figura 10. Estructura cristalina de  $\beta$ -tridimita. (A) Representación tridimensional. (B) Parte de la estructura idealizada proyectada sobre  $(0001)$ .**

Las estructuras de cristobalita y tridimita a altas temperaturas están muy relacionadas. Ambas pueden describirse en términos de apilamientos de las mismas capas de anillos con seis miembros de tetraedros  $\text{SiO}_4$ . La rotación de  $180^\circ$  de una capa, llamada A, produce otra capa, llamada B. La estructura de cristobalita consiste únicamente en capas A (o B); mientras que la estructura de tridimita presenta una orientación alternada de capas A y B [47]. La Figura 11 muestra las estructuras cristalinas del ópalo, cristobalita y tridimita, indicando su empaquetamiento cúbico (ABCABC...) y hexagonal compacto (ABAB...), respectivamente.



**Figura 11. Estructuras cristalinas bidimensionales del ópalo. (1) Cristobalita. (2) Tridimita.**

La apariencia física del ópalo se relaciona con su estructura cristalina. El ópalo presenta una variedad de colores que abarca todo el espectro visible y el rango del transparente al opaco. Se diferencian mediante dos tipos: el ópalo común, que refleja un color homogéneo en el mineral. Presenta una estructura microcristalina en que se da el intercrecimiento de  $\alpha$ -cristobalita y tridimita. Por otra parte, el ópalo precioso o noble exhibe un brillante juego de colores, llamada opalescencia o iridiscencia, y tiene una estructura desordenada (amorfa) [33, 35, 36]. Jones *et al.* demostraron mediante microscopía electrónica que las estructuras de ópalo con arreglos de esferas de sílice uniformemente apiladas origina la interferencia de colores en la luz reflejada y, por el contrario, granos de ópalo relativamente finos presentan una superficie irregular generando una apariencia lechosa [51].

El ópalo de fuego es un ejemplo del ópalo común, está constituido por dominios ordenados y desordenados de  $\alpha$ -cristobalita, dando una estructura tridimítica. Su contenido de  $H_2O$  varía normalmente entre 8 y 10 %. Este ópalo tiene origen volcánico y existen yacimientos principalmente en los estados mexicanos de Jalisco y Querétaro; en Brasil, en el Estado de Minas Gerais; y en Kazajstán, Etiopía y Somalia [35]. El Ópalo de fuego es transparente o translúcido con varios colores, que van desde el amarillo al rojo oscuro [34].

Algunas sales inorgánicas de cobre (Cu), Fe, Ni y Co son utilizadas como dopantes para obtener ópalo de fuego sintético de diferentes colores [40].

Existe una distorsión en la posición local de tetraedros de sílice producida por la incorporación de grupos OH, moléculas de H<sub>2</sub>O y por la presencia de apilamientos desordenados. El H<sub>2</sub>O es la principal impureza en el ópalo microcristalino, su cantidad en peso varía entre 1 y 3 % para ópalo-C, y entre 3 y 10 % en peso en ópalo-CT. La presencia de grupos OH adsorbidos también sensibiliza el daño radiolítico del ópalo microcristalino, ya que los enlaces hidrolizados más débiles (Si-OH:HO-Si) radiolizan más fácilmente que los enlaces más fuertes como Si-O-Si [46].

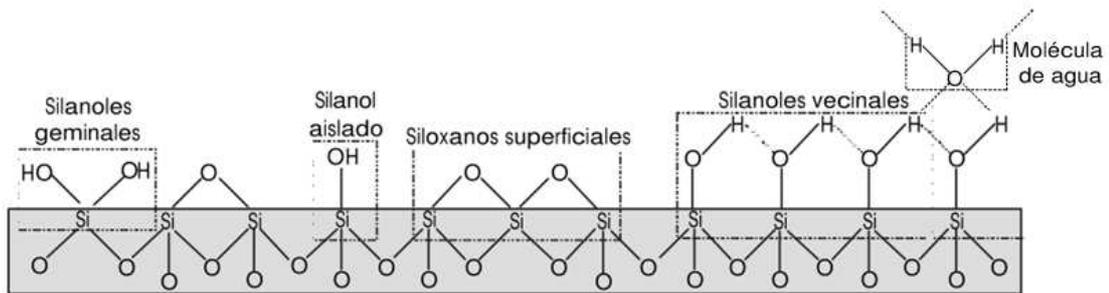
### **3.2.2 Hidratación**

El H<sub>2</sub>O molecular está presente en los poros del ópalo y como moléculas aisladas atrapadas en pequeños intersticios dentro de la matriz de sílice. Las paredes de los poros pueden presentar grupos silanoles (Si-OH) y H<sub>2</sub>O anclados a ellos mediante enlaces de hidrógeno. Estudios realizados a cien tipos distintos de sílice hidroxilada mediante técnicas sensibles a silanoles externos indican una densidad superficial promedio de 4.9 OH/nm<sup>2</sup> [33, 52].

Los silanoles se han dividido en internos y externos de acuerdo a su ubicación. Silanoles externos con unión simple o doble se enlazan a la superficie mientras que silanoles internos se unen a las superficies de las partículas pequeñas que forman las esferas de sílice. El agua puede ser adsorbida o atrapada en microporos. Típicamente, el agua adsorbida se adjunta a los hidroxilos, generando así multicapas débilmente ligados. Los silanoles superficiales pueden estar rodeados de grupos siloxanos Si-O-Si, llamados silanoles aislados, o de grupos Si-OH, nombrados silanoles adyacentes. Existen además átomos de Si superficiales enlazados con dos grupos hidroxilo, lo que se conoce como silanoles geminales o dobles [52, 53].

En la Figura 12 se muestran los distintos tipos de enlaces que existen en la superficie de las esferas de sílice amorfa. Las zonas cubiertas de enlaces siloxanos superficiales son intrínsecamente hidrófobas, aquellas zonas en las que abundan los silanoles presentan un

carácter hidrófilo. Una molécula de  $H_2O$  se adsorbe preferentemente sobre otras moléculas similares ya enlazadas a los grupos superficiales antes que sobre un silanol aislado. El  $H_2O$  tiende a formar el enlace de H con la superficie a través de su átomo de O [52-54].



**Figura 12. Estructura superficial de las esferas de sílice [55].**

La deshidratación y deshidroxilación mediante sinterizados en atmosferas de vacío y aire de distintos tipos de sílice y a diferentes razones de calentamiento ha sido estudiada exhaustivamente, con el propósito de analizar detalladamente la evolución de la hidratación y densidad en esferas de sílice. Se sabe que la primera fase indica el proceso de deshidratación, consiste en la eliminación de las capas de agua más externas, generada a una temperatura  $\geq 650$  °C. La segunda etapa genera la condensación de vecinales (deshidroxilación) en la que se libera agua y se producen grupos siloxanos. En estas fases se reduce el carácter hidrófilo de la superficie, hasta convertirla en hidrófoba. Mientras que los aislados siguen presentes incluso a muy altas temperaturas ( $T \geq 1100$ °C). Por lo tanto, el descenso de la porosidad interna de las esferas de sílice está asociado al proceso de deshidroxilación [56, 57].

### 3.2.3 Técnicas de síntesis

Los métodos básicos para la preparación de ópalos artificiales son: sedimentación [58], depósito vertical [59] y confinamiento [60]. En años recientes, las técnicas para sintetizar

ópalo son desarrolladas con ligeras modificaciones, con el objetivo de mejorar la calidad de las muestras [43, 61-64]. El depósito vertical es ampliamente utilizado ya que cuenta con múltiples ventajas sobre los otros métodos, como el control del espesor de la muestra y el tiempo corto de su fabricación. El método de sedimentación, utilizado en esta tesis, fue el primero que se desarrolló debido a su relativa sencillez.

La técnica de sedimentación consiste en una suspensión acuosa de esferas que se deja sedimentar por acción de la gravedad sobre el fondo plano del recipiente que la contiene [58]. La suspensión acuosa no es más que la solución obtenida mediante el proceso llamado sol-gel. Un caso particular nombrado como método de Stöber es cuando las partículas esféricas crecen en un medio básico utilizando hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ ) como catalizador y el precursor ortosilicato de tetraetilo (TEOS), con el objetivo de obtener un tamaño de partículas homogéneo [65]. Sin embargo, para llevar a cabo la explicación de la síntesis del ópalo es necesario conocer los principios generales del método sol-gel. La reacción de la síntesis incluye las siguientes etapas: hidrólisis, polimerización de  $\text{SiO}_2$  molecular, la condensación de grupos de polímeros y la agregación de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  primarias en las partículas coloidales monodispersas de sílice amorfa [66].

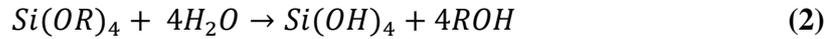
Cuando una entidad sólida pequeña ( $\sim 1\text{-}1000$  nm), llamada coloide, se coloca en una suspensión donde las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre partículas están dominadas por las fuerzas de atracción de van der Waals y de cargas superficiales, la inercia de la fase dispersa en la suspensión es lo suficientemente pequeña que presenta un movimiento Browniano (movimiento aleatorio). Por lo tanto, la palabra sol indica la suspensión de partículas coloidales [52].

Los precursores para la preparación de un coloide en el método de sol-gel son los alcóxidos metálicos, debido a que reaccionan fácilmente con el agua [52]. La reacción es llamada hidrólisis, porque los iones hidroxilo son atacados por el átomo metálico, como se presenta a continuación:



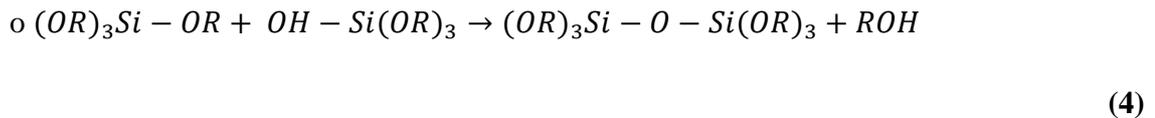
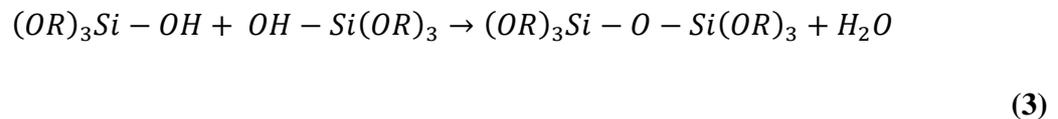
(1)

donde R es un alquil, OR es un grupo alcoxi y ROH es un alcohol. La hidrólisis es completada (todos los grupos OR se reemplazan por grupos OH) dependiendo de la cantidad de H<sub>2</sub>O y del catalizador presente, esto es



o es detenida cuando el material está parcialmente hidrolizado, formando las especies del tipo  $Si(OR)_{4-n}(OH)_n$ .

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación, tales como:



La condensación libera una pequeña molécula, ya sea agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta construir, por el proceso de polimerización, moléculas cada vez más grandes que contienen átomos de Si. Bajo ciertas condiciones la reacción puede polimerizar en cadenas lineales, en anillos o en ramificaciones.

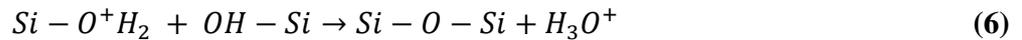
Si un monómero puede formar más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que se pueda formar. Sin embargo, cuando la molécula alcanza dimensiones macroscópicas a través de la solución, se dice que la sustancia es un gel y al tiempo en el cual el último enlace es formado para completar a la molécula gigante, se le llama punto de gelación. Por lo tanto, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido dentro de una fase líquida continua.

La mayoría de los geles son amorfos después del secado. La cristalización se induce con un tratamiento térmico. En particular, si se requiere un sólido libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente alta para causar la sinterización.

Según la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) la estabilidad de los coloides se debe a las propiedades superficiales de las partículas y a las del medio. En el caso

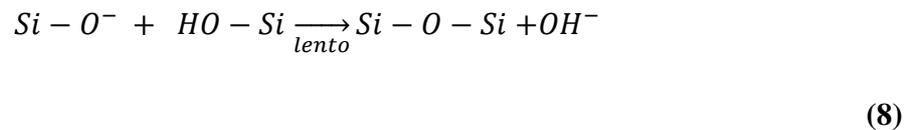
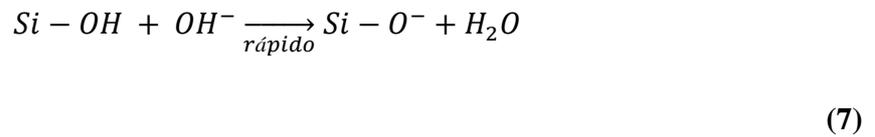
de la sílice, las partículas obtenidas poseen superficies hidroxiladas que tendrán una mayor o menor carga superficial dependiendo del pH [67].

Existen tres regiones claramente diferenciadas en cuanto al comportamiento superficial de las partículas según su pH. A  $\text{pH} < 2$  la velocidad de polimerización es proporcional a la  $[\text{H}^+]$  de acuerdo con el mecanismo propuesto por Keefer [52].



La solubilidad de la sílice a estos valores de pHs es muy baja y la acidez moderada de los silicatos hace que se encuentren pobremente ionizados. Por ello la formación y agregación de las primeras partículas ocurre simultáneamente dando lugar a la formación de geles. La presencia de trazas de iones  $\text{F}^-$  disminuye el tiempo de formación de estos geles. El límite a  $\text{pH} = 2$  se debe al punto de carga cero, pH para el cual la superficie es neutra, y al punto isoeléctrico, pH para el cual la movilidad de las partículas de sílice es nula.

Para pHs entre 2 y 7, el tiempo de formación de geles disminuye considerablemente. Generalmente se asume que por encima del punto isoeléctrico la velocidad de condensación es proporcional a  $[\text{OH}^-]$ , considerando la siguiente secuencia:



A valores de pH mayores que 7, la polimerización también ocurre a través del mecanismo, descrito por las reacciones (7) y (8). En este medio, las especies condensadas se encuentran considerablemente más ionizadas por lo que existe repulsión electrostática entre las especies y el crecimiento ocurre principalmente por adición de monómeros (sin agregación), lo cual retarda la formación de geles.

El equilibrio entre las tasas de nucleación de partículas primarias y agregación determina el tamaño de partícula final [68]. Esferas con mayor tamaño se forman con el incremento de la velocidad de sedimentación, debido a que las esferas precipitan antes de alcanzar a ordenarse y esto produce agregados amorfos. Para reducir la velocidad de sedimentación es necesario el uso de líquidos con mayor viscosidad, por lo general se usa agua y etanol en distintas concentraciones [58].

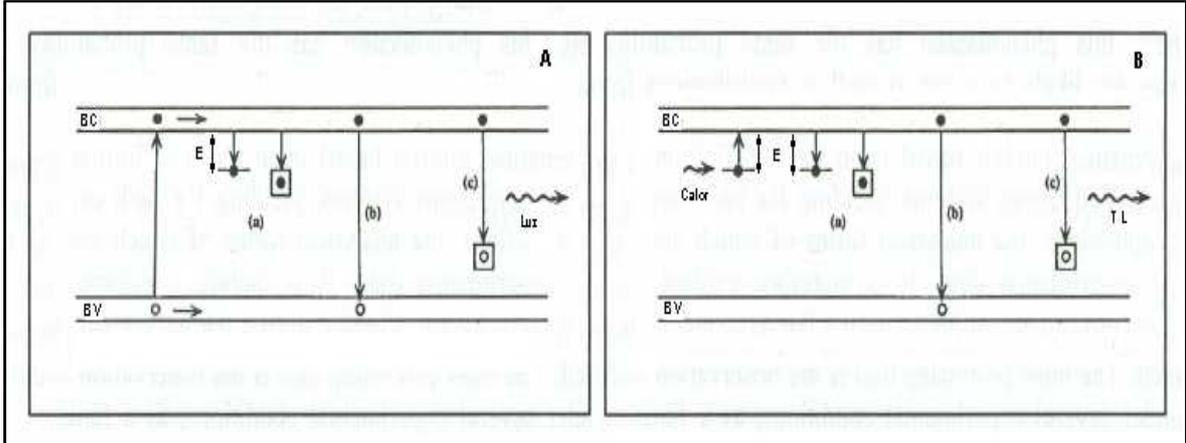
El estudio de los mecanismos involucrados en el proceso sol-gel tiene como objetivo lograr el control de parámetros experimentales sobre el proceso de reacción para obtener partículas sintéticas con tamaño y forma requeridos para aplicaciones específicas [37, 69, 70]. Por ejemplo, la temperatura de reacción es uno de los factores que más influye en el tamaño final de partícula. Un aumento en la temperatura de 9 a 55 °C produce esferas hasta cuatro veces más pequeñas, disminuye el tiempo de reacción e incrementa la cantidad de partículas de sílice [71]. La concentración de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  controla el equilibrio entre la hidrólisis y los procesos de condensación de monómeros hidrolizados, por ejemplo, cuando la concentración de agua en el sistema de reacción aumenta desde 16 hasta 25 M, el tamaño de las partículas disminuye, mientras que un incremento en la concentración de amoníaco a partir de 1 a 5 M conduce a un aumento en el tamaño de partículas, si los demás factores se mantienen constantes. Además, la variación de altas concentraciones de TEOS (hasta 1.24 M) también influye en el control de distribución de tamaño de las partículas (30 a 1000 nm) y en el producto obtenido.

Además de su bajo costo, otra ventaja de los ópalos artificiales es que se pueden obtener muestras de gran tamaño ( $\sim\text{mm}^2$ ) con estructura cristalina conveniente y, consecuentemente, con una respuesta óptica adecuada para aplicaciones específicas. Adicionalmente, en el caso en que la matriz opalina esté constituida por esferas de sílice, es posible someter a las muestras a diversos tratamientos térmicos, ya que estas esferas pueden resistir altas temperaturas sin presentar cambios físicos o químicos apreciables [58].

### 3.3 Termoluminiscencia

La luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia es la emisión de luz durante el calentamiento de un material aislante o semiconductor, previamente expuesto a algún tipo de irradiación, tal como radiación nuclear ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), rayos X o luz ultravioleta. En ciertas condiciones, por ejemplo manteniendo el sólido a bajas temperaturas, la TL puede observarse incluso irradiando con luz visible o infrarroja. Durante la exposición a radiación, el sistema electrónico del sólido absorbe energía, y se generan electrones libres y huecos, los que quedan atrapados en estados metaestables localizados en la banda prohibida. Después, la muestra se calienta y la energía térmica permite la liberación de los portadores de carga de un signo, los cuales se recombinan con los portadores de carga de signo opuesto. Si el proceso es radiativo se obtiene la TL [72-74].

La gráfica que representa la intensidad de la TL en función de la temperatura durante el calentamiento, se conoce como curva de brillo. La posición, forma e intensidad de los picos de brillo están relacionadas con varios parámetros cinéticos responsables de la TL. De tal forma, que el área bajo la curva está directamente relacionada con el número de trampas ocupadas; y por lo tanto, con la dosis de radiación a la que fue expuesta la muestra inicialmente [74-76]. Un experimento de termoluminiscencia, se divide en dos etapas: irradiación y calentamiento [77], esquematizado en la Figura 13. El proceso de irradiación produce electrones libres y huecos. Los electrones viajan a través de la banda de conducción del sólido por un tiempo corto, posteriormente son atrapados en defectos del material (Figura 13A-(a)), o caer a la banda de valencia recombinándose radiativamente (fluorescencia) o no radiativamente (Figura 13A-(b), (c)). Durante el calentamiento, los electrones atrapados en estados metaestables adquieren la energía suficiente para escapar de las trampas localizadas hacia la banda de conducción, para posteriormente ser re-atrapados en defectos del material (Figura 13B-(a)), o caer a la banda de valencia recombinándose radiativamente (termoluminiscencia) o no radiativamente (Figura 13B-(b), (c)). Los mismos procesos pueden ser discutidos para huecos.



**Figura 13. Etapas del fenómeno de TL: (A) durante la irradiación y (B) durante el calentamiento en el cristal irradiado [77].**

El primer modelo matemático para la forma de las curvas TL, fue propuesto por Randall y Wilkins en 1945. Este modelo supone que existe sólo un tipo de trampa y considera nula la probabilidad de reatrapamiento para los portadores de carga liberados por la estimulación térmica durante el calentamiento [77].

La probabilidad de liberación para un electrón atrapado en un estado metaestable con profundidad  $E$  respecto al nivel de la banda de conducción, también llamada energía de activación, está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (9)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura y  $s$  es el factor de frecuencia. Por lo tanto, la razón de escape de los electrones atrapados está dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (10)$$

donde  $n$  es la concentración de electrones por unidad de volumen en las trampas al tiempo  $t$ .  
Resolviendo para  $n$ :

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (11)$$

donde  $n_0$  es el número de electrones atrapados a un tiempo  $t_0 = 0$ , que puede ser cuando se detiene la exposición a la radiación.

Así, la intensidad de la TL,  $I$ , a una temperatura constante, es directamente proporcional a la rapidez de escape de los electrones atrapados,

$$I = c \left( \frac{dn}{dt} \right) \approx n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (12)$$

donde  $c$  es una constante que puede ser considerada como la unidad para el desarrollo presente.

En un experimento típico de TL, la temperatura se incrementa a una razón lineal de calentamiento,  $\beta = dT/dt$ . Si se sustituye  $dt$  en la ecuación (10) y se resuelve para  $n(T)$ , la solución de la ecuación diferencial es

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

donde  $T_0$  es la temperatura inicial. Si se sustituye la ecuación (13) en la (10), se tiene:

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

Ésta expresión describe la forma de una curva de brillo de un sólido considerando un solo tipo de trampa, con cinética de primer orden. Como puede observarse en la Figura 14-I, la forma es un pico con máximo a una temperatura  $T_M$ . Una importante relación, llamada condición al máximo, es obtenida igualando a cero la primera derivada del logaritmo de la ecuación (14) para  $T=T_M$ , es decir,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d \ln(I)}{dT} \right]_{T=T_M} &= \frac{d}{dT} \left[ \ln(n_0 s) + \ln\left(\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) + \ln\left(\exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]\right) \right] \\ &= 0 + \frac{E}{kT_M^2} - \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = 0 \end{aligned} \quad (15).$$

De la última igualdad de la ecuación(15) se puede obtener

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (16).$$

La ecuación (16), indica que  $T_M$  se desplaza a temperaturas mayores si se incrementa la razón de calentamiento, o si aumenta el valor de  $E$ , o si disminuye  $s$ . Además,  $T_M$  es independiente de  $n_0$ , es decir, no depende de la dosis.

Si se considera que las probabilidades de reatrapamiento y de recombinación de un electrón liberado térmicamente de su trampa son iguales, entonces el modelo de Randall-Wilkins se sustituye por el de la cinética de segundo orden, propuesta por Galick y Gibson en 1948 [77]. En este caso puede demostrarse que

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (17)$$

donde  $s' = s/N$  es el factor pre-exponencial con unidades de  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$  es la concentración total de trampas.

Al resolver la ecuación diferencial (17) y considerando a la temperatura constante, se obtiene:

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

De tal manera que, la intensidad de la luminiscencia isotérmica está dada por

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

Si se considera una rapidez de calentamiento lineal,  $\beta = dT/dt$ , siguiendo un desarrollo similar al seguido para el modelo de Randall y Wilkins para la cinética de primer orden, puede obtenerse la expresión para  $n(T)$ , como:

$$n(T) = n_0 \left[ 1 + \left( \frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-1} \quad (20).$$

Si se sustituye la ecuación (20) en la ecuación (17) y puede obtenerse la intensidad de la luminiscencia en función de la temperatura,  $I(T)$ , que es la TL:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[ 1 + \left( \frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad (21)$$

La ecuación (21) describe la forma de la curva de brillo según el modelo de Garlick-Gibson para cinética de segundo orden. La Figura 14-II muestra que la forma de la curva para cinética de segundo orden es más simétrica que la curva para cinética de primer orden.

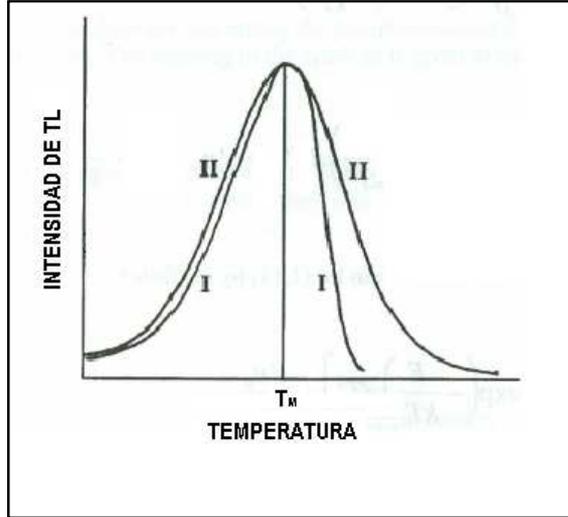
La condición al máximo se obtiene de la primera derivada al logaritmo de la ecuación (21), es decir,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d \ln(I)}{dT} \right]_{T=T_M} &= \frac{d}{dT} \left[ \ln(n_0^2 s') + \ln \left( \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \right) - 2 \ln \left( 1 + \left( \frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT' \right) \right] \\ &= 0 + \frac{E}{kT_M^2} - 2 \frac{\frac{s' n_0}{\beta} \exp \left( -\frac{E}{kT_M} \right)}{1 + \left( \frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^{T_M} \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT'} = 0 \end{aligned} \quad (22).$$

Reacomodando los términos de la última igualdad de la expresión (22):

$$\frac{\beta E}{2kT_m^2} \left[ 1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] = s' n_0 \exp \left( -\frac{E}{kT_M} \right) \quad (23)$$

La ecuación (23) indica que la diferencia de lo que ocurre para primer orden, para cinética de segundo orden  $T_M$  si depende de  $n_0$ , es decir, de la dosis. Si se lleva a cabo la simulación de las curvas de brillo descritas por las ecuaciones (14) y (21), puede concluirse que  $T_M$  se incrementa en  $\approx 1$  % respecto a la posición del máximo observada para una cinética de primer orden, ya que el proceso de reatrapamiento retrasa la recombinación de los electrones.



**Figura 14. Curvas de brillo para un primer orden (I) y un segundo orden (II) [77].**

Las formas de las ecuaciones de primer y segundo orden han sido derivadas en base a suposiciones específicas respecto a las probabilidades de atrapamiento y recombinación. Considerando los criterios de las expresiones (10) y (17), May y Partridge, en 1964 [72], propusieron una ecuación empírica para describir procesos de cinética de orden general,

$$I = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (24)$$

en donde  $s'$  tiene dimensiones de  $m^{3(b-1)}s^{-1}$  y  $b$  es de la cinética, que no es necesariamente 1 o 2. Integrando la ecuación (24) para  $b \neq 1$ , se puede obtener que

$$I(T) = \frac{n_0 s'' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \left(b-1\right) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{b}{b-1}}} \quad (25)$$

donde ahora  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ . La ecuación (25) describe la TL considerada para muchas combinaciones de valores no considerados en las cinéticas de primer y segundo orden.

La teoría de la TL ha sido desarrollada para obtener parámetros cinéticos de la TL presente en un material. Los métodos más empleados para determinar los parámetros cinéticos de la curva de brillo son: levantamiento inicial, diferentes razones de calentamiento y forma de la curva de brillo. Además, una técnica que resulta de gran utilidad para separar las curvas de emisión termoluminiscente mediante un ajuste computacional es el llamado deconvolución de curvas de brillo, que consiste en la descomposición de una curva termoluminiscente en sus picos individuales para obtener información de la cinética del proceso [74, 76].

### **3.3.1 Aplicación y evaluación de materiales para dosimetría termoluminiscente**

La principal aplicación de la TL se enfoca en la detección y medición de radiación absorbida por el material en exposición, propuesta en 1950 por Daniels *et al.* [75]. Además, el rápido crecimiento del uso benéfico de las radiaciones ionizantes en la medicina, la industria, producción de energía, en proyectos espaciales, en alimentos, etc., ha llevado a la necesidad del monitoreo de radiaciones ionizantes. Una solución para llevar a cabo este control, es la dosimetría de TL que es sencilla, rápida y precisa [78].

Las áreas donde se utilizan dosis relativamente bajas considerando un rango entre  $10^{-5}$  y 100 Gy son dosimetría personal, monitoreo de los niveles de radiación que recibe el personal ocupacionalmente expuesto (POE); ambiental, monitoreo continuo de la radiación proveniente, principalmente, de áreas cercanas a instalaciones nucleares y lugares donde persisten radioisótopos; clínica, involucra exposición de radiación directa en seres humanos, específicamente las áreas son radiodiagnóstico y radioterapia. Aquí los dosímetros requeridos deben presentar equivalencia con el tejido humano y tener alta sensibilidad. El uso de los dosímetros termoluminiscentes para el monitoreo de altas dosis de radiación (desde  $10^2$  hasta  $10^6$  unidades) en el interior de reactores nucleares, durante la esterilización de alimentos y en el estudio de materiales; puede ser limitado debido a la pérdida de linealidad o el daño generado por la radiación. En la actualidad se cuenta con pocos sólidos adecuados para este tipo de dosimetría, de los cuales es necesario obtener un factor de corrección para determinar la dosis real. Por lo tanto, uno de los retos más importantes en el campo del desarrollo de los

dosímetros termoluminiscentes (TLD's, por sus siglas en inglés), es fabricar o encontrar materiales con una dosis de saturación alta [27].

Las características principales que se investigan en un material para ser considerado como un potencial dosímetro de TL son: homogeneidad del proceso por lotes, se puede expresar como el coeficiente de variación del valor de dosis indicado de cada una de las muestras correspondientes; reproducibilidad, se expresa como las fluctuaciones estadísticas del valor indicado en varios ciclos de medición; dosis mínima detectable ( $D_{LDL}$ , LDL, de Lowest Detection Limit), es tres veces la desviación estándar de la lectura de diez detectores no irradiados; sensibilidad, dosímetros de alta sensibilidad (cuya variación del lote no debe exceder el 10 %) se utilizarán para la dosimetría ambiental mientras que para la aplicación industrial se requieren dosímetros con menos sensibilidad; la respuesta a la dosis, es una característica básica del sistema de TL, la respuesta de TL tiene que ser proporcional a la dosis, en caso ideal linealmente proporcional; la estabilidad, en diversas condiciones climáticas como una función del tiempo, por ejemplo, el desvanecimiento o fading es muy importante en el monitoreo del medio ambiente; y la respuesta a la energía, determina la variación del coeficiente de absorción del material con respecto a la energía de la radiación, lo cual tiene una importancia especial en dosimetría médica porque varias y bajas energías de rayos X, también se utilizan con frecuencia, en el monitoreo ambiental de la componente principal de la radiación cósmica de alta energía [73].

### **3.3.2 Propiedades de TL de la película de diamante y el ópalo nanocristalino**

El fenómeno de TL es un método eficaz para examinar los defectos estructurales y la impureza en el diamante [79]. Además, por el hecho de que el diamante es un material atractivo para la dosimetría, especialmente para aplicaciones médicas [80], se han investigado y reportado las propiedades de TL del diamante sintético. La primera patente registrada concibiendo el diamante como dosímetro data de 1988 (patente de Estados Unidos número 4754140). La literatura del tema muestra evidencias de que las propiedades de TL de diamante dependen fuertemente del método de síntesis usado. En años recientes, el diamante natural como detector está disponible comercialmente, sin embargo su baja disponibilidad y alto costo lo hace ser sustituido por el diamante sintético creado por CVD. Dicho diamante ha sido

exhaustivamente estudiado como dosímetro termoluminiscente en comparación con el diamante HTHP empleado para usos de la industria. Se ha mostrado que el diamante CVD tiene la capacidad de detectar radiación ionizante y no ionizante; y que además, presenta un gran potencial respecto a los comerciales, una de las razones es que puede ser utilizado bajo una exposición de radiación a dosis altas. Más aun, Morales *et al.* reportaron las propiedades termoluminiscentes de películas de diamante obtenidas por PLICVD utilizando tequila como precursor. Los primeros resultados que se han obtenido muestran que la síntesis de estas películas es reproducible, y que son promisorios candidatos a detectores y dosímetros de altas dosis de radiación, necesidad importante en el área de dosimetría.

Las curvas de brillo que presentan estas películas de diamante expuestas a la irradiación de partículas beta en el intervalo de dosis desde 100 hasta 1600 Gy indican máximos situados en 170 y 350 °C, sin mostrar saturación de la respuesta de TL para las dosis utilizadas. Además, la dependencia lineal de la respuesta de TL indica que las películas de diamante investigadas no sufren daños, al menos hasta la máxima exposición. El intervalo de dosis empleado en una película de diamante PLICVD, en relación con caracterización dosimétrica, es superior a las reportadas en otros trabajos donde emplean películas de diamante por CVD [81-85]. También, se deduce que a partir de las curvas de brillo descritas, los procesos involucrados en el fenómeno de TL de las películas de diamante sintetizadas a partir del precursor tequila son de primer-orden; mientras que, una cinética de segundo orden y mezcla de la cinética de primer y segundo orden en procesos de TL se han reportado en el diamante CVD [7].

Por otro lado, existen pocos estudios en los polimorfos de sílice, excepto cuarzo, sobre el efecto de la radiación ionizante en la emisión espectral para la aplicación dosimétrica. Estudios pioneros sobre la TL de ópalos sintéticos y naturales después de expuestas a diversos tipos de radiación examinaron el efecto del origen e investigaron la influencia de la fuente de exposición [86]. La TL de ópalos naturales presentan dos máximos: uno a 230 °C que se asocia a la presencia de agua en el ópalo y otro a 360 °C se observa sólo en los ópalos de campos sedimentarios australianos; y el ópalo sintético presenta un pico fuerte a 180 °C después de la exposición a la iluminación fluorescente. Además, en un trabajo reciente se indica que las curvas de brillo de ópalos de fuego Anatolia expuestos a 900 Gy de rayos X,

indican los picos en 45 °C para opal-A, 165 °C correspondiente a opal-CT y ópalo-C [9]. Además, las curvas de brillo de  $\alpha$ -cristobalita expuesta a irradiación natural exhiben una estructura compleja que se caracteriza por tres picos principales que aparecen en 150, 230-240 y 370 °C, que podrían estar asociados, respectivamente, con defectos estructurales (similares al cuarzo), la transición de fase reversible de  $\alpha$ -cristobalita a  $\beta$ -cristobalita y la recombinación de electrones con agujeros inestables atrapados en vacantes de oxígeno próximos a iones de Al vinculados a la formación de  $\beta$ -cristobalita; y, a temperatura más alta con menor intensidad, es posible detectar un cuarto máximo a 430 °C. Las propiedades de TL de este polimorfo de sílice hacen que el material sea potencialmente útil para el campo de la dosimetría de la radiación [8]. Sin embargo, la evaluación de TL para aplicaciones dosimétricas del ópalo cristalino aún no ha sido estudiada.

### 3.3.3 Luminiscencia persistente

La luminiscencia persistente se define como la emisión obtenida inmediatamente después de retirar la fuente de excitación, es denominada también como LP. En general, el fenómeno LP es independiente de la temperatura y se observa una correlación con el desvanecimiento térmico [87]. La curva de decaimiento para la cual el concepto de tiempo de vida media es significativo, se expresa mediante un decaimiento no exponencial. Dado por la cinética de segundo orden que es justificada como la fosforescencia asociada con la razón de cambio de la concentración de electrones atrapados, el decaimiento térmico podría observarse como la ecuación (19) [72].

Los materiales que presentan luminiscencia persistente pueden almacenar la energía de la radiación solar o luz artificial y liberarla durante un periodo de varias horas sin una fuente de excitación continua. Estos materiales son ampliamente utilizados para mejorar la seguridad de las personas en caso de emergencia y señalización del tráfico. También pueden utilizarse en nuevas aplicaciones, incluyendo las celdas solares, diagnósticos médicos, detectores de radiación y sensores de daños estructurales [88]. El fenómeno LP presenta la ventaja como dosímetro de radiaciones, el innecesario calentamiento lineal de la muestra [89]. Esto da lugar a una medición *in situ* y en tiempo real de la dosis recibida por algún blanco.

Particularmente, la LP del diamante HTHP, registrada después de la irradiación beta, decaen durante los primeros 20 s hasta llegar a un valor constante. La intensidad del desvanecimiento no depende de la dosis de irradiación y se puede atribuir a algunas trampas superficiales inestables a temperatura ambiente [90]. Por otro lado, después de la exposición con un pulso de láser aun cristal de ópalo sintético, la duración de la fue de 5 s a bajas temperaturas [91]. En los estudios presentes se analiza por primera vez el fenómeno de la LP de un ópalo cristalino sintético en polvo.

### **3.4 Biocompatibilidad de los materiales**

El diamante ha sido llamado el biomaterial del siglo XXI debido, entre otras propiedades únicas, a su excelente biocompatibilidad. Se ha estudiado intensamente la biocompatibilidad de la superficie del diamante CVD en base a la adsorción de proteína. Además, el diamante CVD ha demostrado que no tiene ningún efecto citotóxico, ni un efecto hemolítico o cualquier activación complementaria [92, 93]. Con los recientes avances en la síntesis industrial de la película de diamante, los investigadores están cada vez más dispuestos a experimentar con recubrimientos de diamante para implantes médicos, por ejemplo, válvulas cardíacas artificiales, los dispositivos de prótesis y reemplazos articulares [94]. Particularmente, la integración de los electrodos de diamante en una sonda dará lugar a aplicaciones prometedoras en tanto *in vivo* como en grabación neuronal *in vitro*. El diamante es ventajoso en estas situaciones debido a su excelente resistencia al desgaste y alta resistencia a la adhesión de las plaquetas de sangre. Asimismo, la película de diamante CVD puede actuar como un biosensor [93]. Un argumento influyente para las aplicaciones de diamantes en la biotecnología es la caracterización de la estabilidad de unión en ADN de diamantes nanocristalinos y otros sustratos en los ciclos de hibridación y desnaturalización mediante investigaciones con microscopía de fluorescencia [95]. Estudios previos sobre la biocompatibilidad de las películas de carbono tipo diamante se centran principalmente en cuestiones morfológicas, como la rugosidad y humectabilidad y un estudio reciente indica que la viabilidad de células ECV304 en contacto con el sustrato de silicio desnudo (sin C) es casi cero [96]. Resultado poco considerado en estudios anteriores, sin embargo, en estudios *in vivo* no se considera el sustrato

o éste es completamente recubierto por la película de diamante. Por lo tanto, el diamante presenta varias propiedades excelentes para su uso en el campo de la medicina. Actualmente, diamante CVD es considerado como buen candidato en dosimetría del haz en terapia de radiación de intensidad modulada [97], y su biocompatibilidad ayuda a considerar su uso como dosímetro y detector en radioterapia tanto *in vivo* como *in vitro*.

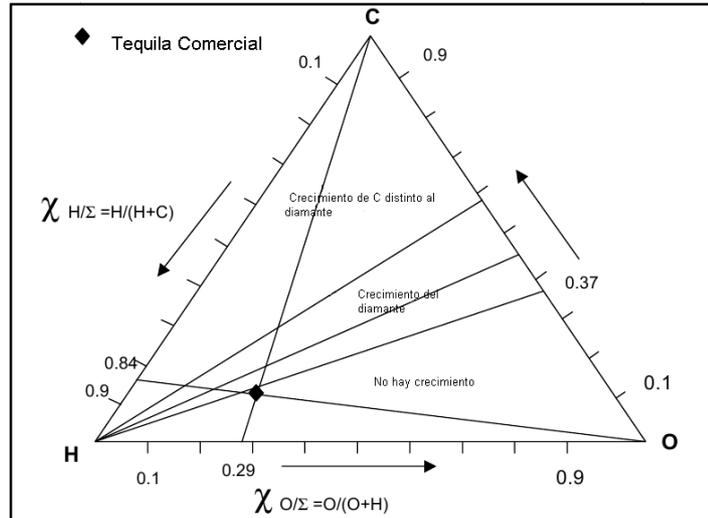
Por otro lado, las nanopartículas de sílice se están desarrollando como una serie de aplicaciones biomédicas y biotecnológicas, tales como la terapia del cáncer, la transfección de ADN, la administración de fármacos y la inmovilización de enzimas. Los seres humanos pueden estar expuestos a las nanopartículas a través de la absorción por ingestión dérmica y de inhalación. Así, el tamaño nanométrico de sílice puede generar efectos adversos, como daño hepático e inflamación, por ejemplo, la exposición de nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub> amorfo de diferentes tamaños indica una disminución en la viabilidad de las células endoteliales humanas. No obstante, cada órgano tiene reacciones diferentes, algunos estudios indican que la nano-sílice puede causar daño primario en el ADN y la citotoxicidad pero no mutagenicidad en cultivos de células de mamífero [98, 99]. Aunque la sílice es generalmente aceptado con baja toxicidad, la biocompatibilidad de cualquier polimorfo de sílice debe ser re-evaluado. [100]. Particularmente, los seres humanos están expuestos, directa e indirectamente al ópalo. Por ejemplo, algunos animales y plantas contienen ópalo como un agente de reticulación en los tejidos conectivo; además, la infiltración de biomoléculas en cristales fotónicos (ópalo sintético) para obtener espectros de luminiscencia mejorada del ADN [101]. El último estudio se realizó *in vitro* y no considera los ensayos de toxicidad. Específicamente, la biocompatibilidad de las nanopartículas de ópalo no se ha estudiado; trabajo realizado en uno de los objetivos del presente proyecto.

## CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Síntesis de la película de diamante.

Las películas de diamante fueron sintetizadas mediante la técnica PLICVD utilizando tequila como precursor. El material del sustrato, sobre el cual se presenta el crecimiento del diamante es Si (100) con dimensiones físicas promedio de 0.35 x 3 x 6.3 mm. Previamente lavado con acetona, el sustrato se coloca sobre el soporte con pasta de plata [6].

Tequila blanco marca Orendain (40 % contenido de alcohol) fue utilizado como precursor. El tequila básicamente consiste de etanol y agua, ambas moléculas son disociadas en la zona del reactor. Previo a la inyección, el volumen y las proporciones atómicas de C, H y O del tequila se basaron en el diagrama de fase ternario propuesto por Peter K. Bachmann en 1991 [31] y fueron controlados bajo 80 pruebas. El diagrama atómico ilustrado en la Figura 15 indica la fase ternaria del tequila con 0.37 C, 0.84 H y 0.29 O, el cual fue inyectado a una frecuencia de 2 pulsos por segundo con una dosis de  $6.26 \times 10^{-3}$  mL/pulso. Un total de 136 mL de tequila por experimento fue inyectado a una zona en flujo de argón con temperatura de 280°C, parámetros importantes para generar una evaporación instantánea y, así evitar cambios químicos en el precursor. Las condiciones ambientales de la zona de evaporación ayudan al flujo de gas a transportar al precursor hacia la cámara de reacción donde se lleva a cabo el proceso de CVD. En este proceso la temperatura del reactor fue controlada para calentar al sustrato a 850 °C y la presión varió de 4.76 a 4.99 Torr debido a los procesos de inyección y al fenómeno de evaporación instantánea [6].



**Figura 15. Diagrama de fase ternario C-H-O mostrando el dominio del crecimiento de diamante correspondiente al tequila [6].**

Las películas de diamante utilizadas en este proyecto de investigación son cortesía del Dr. Javier Morales Castillo de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y colaboradores de CFATA, UNAM.

## 4.2 Síntesis del ópalo nanocrystalino

Las muestras de ópalo fueron sintetizadas por la técnica de sol-gel en dos diferentes condiciones: medio básico y medio ácido.

### 4.2.1 Preparación de suspensión coloidal en un medio básico

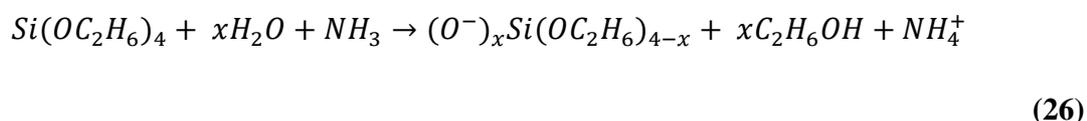
La síntesis del ópalo fue realizada utilizando el método de Stöber [65], caso particular del proceso sol-gel basado en la hidrólisis de alcóxidos de silicio en un medio de H<sub>2</sub>O -alcohol y en presencia de NH<sub>4</sub>·OH como catalizador.

El proceso de síntesis consiste en la preparación de dos mezclas, cada una de las cuales se llevó a cabo en 25 mL de solución acuosa de etanol absoluto. La mezcla 1 contiene 1 mL de  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  (Sigma-Aldrich, 28-30 % de  $\text{NH}_3$ ) y la mezcla 2 contiene 4 mL de TEOS (Aldrich Chemistry, 98 % de pureza), cuya fórmula química es  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . La mezcla 1 se colocó en un matraz Erlenmeyer, y luego se le añadió la mezcla 2 bajo agitación magnética durante 2 horas a temperatura ambiente.

Inicialmente se utilizaron concentraciones de amoníaco bajas y se omitió el agregado de agua para obtener un tamaño de partículas con tamaños menores que 10 nm [102]. Sin embargo, no se observó la opalescencia de la mezcla total después de la agitación. Por lo tanto, se optó por mantener la solución en reposo durante 3 h y posteriormente se añadió 1 mL de agua destilada y, 40 min después, la suspensión fue turbida.

La solución turbia se secó por 5 días a 55 °C. La muestra obtenida fue sometida a un tratamiento térmico de 1150 °C en aire por 2 días con una razón de calentamiento de (0.1 °C/s), destinada a estabilizar la estructura cristalina del material sin deshidratarse.

El mecanismo de reacción que se llevó a cabo, es un caso interesante de estudiar debido a que la condensación no se presenta durante la agitación de las mezclas 1 y 2 sino hasta que se agrega agua. Este mecanismo se puede explicar de tal modo que cuando se produce la hidrólisis, descrito en la ecuación (1) con  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_6$  (para nuestro caso), inmediatamente después se genera el proceso reversible, llamado esterificación, evitando la condensación; debido a la poca concentración de  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  y al alto contenido de etanol [103]. En efecto, los procesos de hidrólisis controlada producen un monómero singularmente hidrolizado, como se muestra en la siguiente reacción, donde se observa la intervención del  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ .



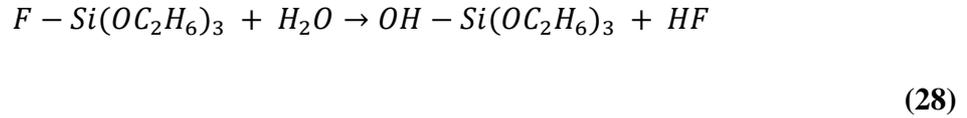
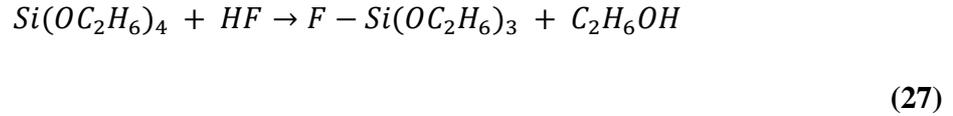
La razón de hidrólisis de TEOS depende de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ . Con el incremento de la concentración de  $\text{NH}_3$  en el sistema, el  $\text{H}_2\text{O}$  se disocia de acuerdo a la ecuación (1) produciendo cantidades más altas de iones  $\text{OH}^-$ , el cual ataca los átomos de Si y la razón de hidrólisis incrementa. Este producto de reacción intermedia participa en la reacción de condensación, como se observa en las reacciones (3) y (4), es por eso que  $\text{NH}_4\text{OH}$  se

considera como catalizador de la reacción; y finalmente se forman las partículas de sílice con sus respectivas moléculas de H<sub>2</sub>O [69].

#### 4.2.2 Preparación de suspensiones coloidales en un medio ácido.

La síntesis se realizó usando el método de Stöber con la sustitución del catalizador ácido fluorhídrico (HF) y con la mezcla 1 incluyendo la concentración de H<sub>2</sub>O. La mezcla final se mantiene en agitación durante 5 min. La condensación de reacción fue realizada de forma rápida por la alta concentración de reactivos. Las concentraciones utilizadas fueron: 5 mL de etanol por mezcla, 11 mL de TEOS, 6 mL de H<sub>2</sub>O y 0.7 mL HF. El proceso de sedimentación fue llevado a cabo dejando la suspensión en reposo por 5 días. Después, se realizó un secado a 55 °C durante 6 días para evaporar el líquido y obtener un monolito de ópalo. Finalmente, la muestra se cristalizó bajo un tratamiento térmico en aire a 1150 °C por 2 días.

La reacción producida se describe en las ecuaciones (27) y (28). El mecanismo es similar al descrito por H. Gao y J. Yang en 2010 [103]; ellos usaron ácido clorhídrico (HCl) como catalizador para sintetizar nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Se llegó a la conclusión de que el H<sub>2</sub>O producida a partir de la condensación por deshidratación de alcóxidos de Si parcialmente puede promover la hidrólisis de TEOS. Además, el agua destilada en exceso puede incrementar la velocidad de hidrólisis de TEOS. Sin embargo, el exceso de agua destilada en los resultados de baja concentración de reactivos conduce a la disminución de la tasa de condensación. Por lo tanto, la condensación por desalcoholización domina cuando existe un exceso de H<sub>2</sub>O, esto es, Si (OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> domina sobre Si (OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>3</sub> en el sistema de reacción. Consecuentemente, la condensación forma los enlaces Si-O-Si como cadenas lineales. Asimismo, el agua molecular ataca directamente al TEOS en un medio ácido e induce la reacción de hidrólisis. Entonces, cuanto mayor sea la concentración de HF, más rápida es la velocidad de reacción. En un medio ácido, H<sup>+</sup> ataca al grupo (OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) de TEOS molecular, su protonación induce la nube de electrones a migrar hacia (OC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y, a su vez, aumenta la capacidad electrofílica de Si y acelera el ataque de elementos con carga negativa, tal como F<sup>-</sup>. Posteriormente, se genera la hidrólisis y se recupera la molécula HF.



### 4.3 Caracterización de las muestras

Las muestras que se sintetizaron en el proyecto fueron caracterizadas por diferentes técnicas con el objetivo de identificar sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas.

#### 4.3.1 Caracterización óptica: termoluminiscencia y luminiscencia persistente

El fenómeno de TL en las muestras estudiadas se llevó a cabo mediante el uso de un equipo Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20 equipado con una fuente de radiación beta ( $^{90}\text{Sr}$ ). Todas las mediciones fueron realizadas utilizando una razón de dosis de 5 Gy/min a temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ).

#### 4.4 Ensayos citotóxicos y genotóxicos.

Se llevó a cabo el estudio toxicológico de nanopartículas de ópalo sintético cristalino. Los procesos experimentales llevados a cabo para realizar tal estudio son descritos a continuación.

Las partículas de ópalo se añadieron en 15 ml de la mezcla ácida  $\text{H}_2\text{SO}_5$ :  $\text{HNO}_3$  (3:1), agitada en un baño de ultrasonido durante 24 h. Posteriormente, la muestra se incorpora en 0.1 M de la solución acuosa NaOH a  $90^\circ\text{C}$  durante 2 h y finalmente, en 0.1 M de solución acuosa de HCl a  $90^\circ\text{C}$  durante 2 h. Después, estas partículas tratadas se lavaron con agua destilada,

fueron centrifugadas y secadas. Una vez más, las partículas se añadieron en agua destilada y la solución se sometió al proceso de sonicado durante 20 min, antes de la evaluación celular.

Por otro lado, se cultivó fibroblasto de ratón 3T3-NIH en DMEM (Dulbecco's Modified-Eagle Medio) suplementado con FBS (suero fetal bovino, 10 %) y penicilina-estreptomicina (1 %). Los fibroblastos de ratón se sembraron en placas de 24 pocillos ( $1 \times 10^4$  células) durante 24 h, luego el medio se renovó y las muestras experimentales de ópalo se pusieron en contacto con las células.

La citotoxicidad de las partículas se determinó utilizando el ensayo MTT. Rápidamente, las partículas de ópalo se pusieron en contacto con las células se incubaron en un volumen de 500  $\mu$ l en cada pocillo de una placa de 24 pocillos durante 24 y 72 h. Después de cada período de tiempo, el reactivo MTT se añadió a cada pocillo a una concentración final de 0.5 mg/ml y las placas se incubaron a 37 °C durante 40 min. Enseguida, la solución de solubilización se añadió a cada pocillo y se mezcló a fondo durante 5 min. La densidad óptica se leyó en un lector espectrofotométrico de placas, marca ELISA, a una longitud de onda de 570 nm. Las células que no estuvieron en contacto con las nanopartículas de ópalo se utilizaron como grupo control. Los resultados obtenidos se expresaron como un porcentaje de la posibilidad de vida de las células (viabilidad celular).

La determinación cuantitativa de la síntesis de ADN en las células se midió usando un ensayo modificado de BrdU. Después de la incubación de células durante 24 h, el reactivo etiquetado BrdU se añadió y se incubaron las células de nuevo por más de 4 h. Durante este período, el análogo de la timidina BrdU se incorpora en lugar de timidina del ADN de las células proliferantes. Después de retirar el medio de cultivo, las células fueron fijadas y el ADN fue desnaturalizado en una etapa mediante la adición de FixDenat. La cantidad de incorporación de BrdU se detectó por el anticuerpo monoclonal a partir de células de ratón híbridos conjugados con peroxidasa (anti-BrdU-POD) que se une al BrdU recién sintetizado en ADN celular. Estos complejos inmunes fueron detectados por la reacción posterior del sustrato y después de añadir la solución de parada (1 mol/L  $H_2SO_4$ ) se inició la medición colorimétrica de BrdU con una longitud de onda de 450 nm en un micro lector ELISA. Mediante la intensidad del color y la absorbencia directamente correlacionada con la cantidad de síntesis de ADN, se contabilizó el número de células proliferantes. El porcentaje de

incorporación de BrdU se determinó por el análisis de las células tratadas con sustancias de ensayo, en comparación con los controles.

Los experimentos de MTT y BrdU se realizaron utilizando  $n = 3$  en cada grupo. El análisis estadístico se realizó mediante la distribución t de Student y la prueba de Mann-Whitney, respectivamente. Las diferencias se consideraron significativas cuando el valor P fue inferior a 0.05, es decir, la probabilidad de que exista daño en las células expuestas [101].

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

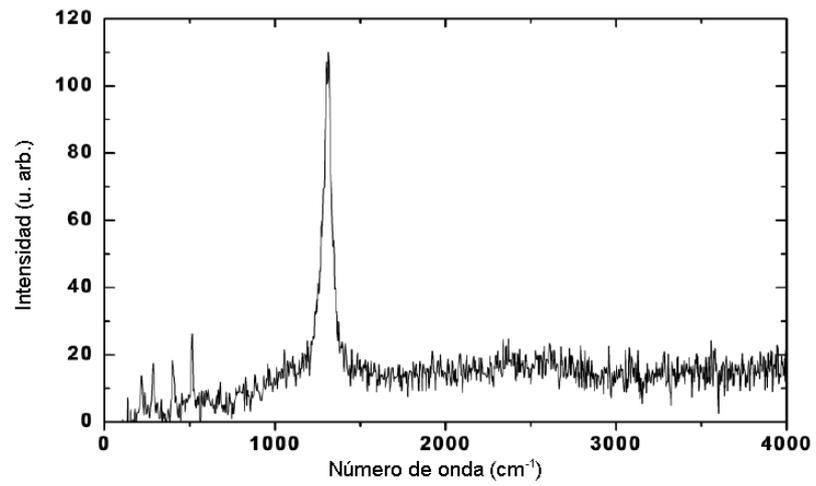
### 5.1 Síntesis y caracterización morfológica y estructural

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización morfológica y estructural de las muestras sintetizadas y estudiadas en el desarrollo de esta tesis doctoral.

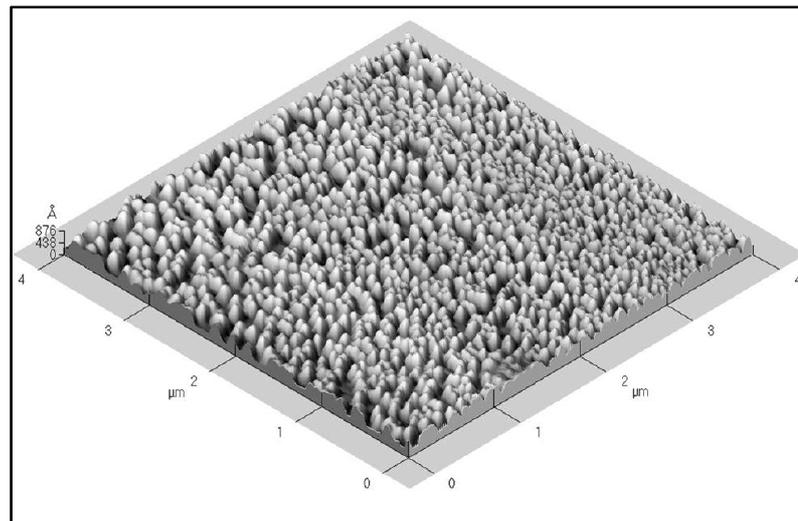
#### 5.1.1 Película de diamante sintetizada por PLICVD

Las películas de diamante sintetizadas por la técnica PLICVD utilizando tequila como precursor se presentan depositadas en forma uniforme sobre el área de los sustratos de Si.

Un problema muy común en la producción de diamante por la técnica CVD es la presencia de grafito. La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para determinar la energía distintiva de las uniones químicas que permite distinguir entre diferentes fases de un material dado (tal como el grafito y el diamante para C). Dado que la eficiencia de dispersión Raman para grafito es 50 veces mayor que para diamante, la espectroscopía Raman permite detectar pequeñas cantidades de grafito. La Figura 16 muestra el espectro micro-Raman de una de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD y estudiadas en este trabajo. La espectroscopía indica una banda fina localizada alrededor de  $1332\text{ cm}^{-1}$  atribuido a un modo fonón de primer orden para diamante y es característico a diamante de calidad [7]. La Figura 17 muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica de la película de diamante. Ésta revela el tamaño nanométrico del diamante crecido sobre el sustrato.



**Figura 16. Espectro Raman de películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor [7].**



**Figura 17. Microscopía de fuerza atómica de una película de nanopartículas de diamante sintetizada por PLICVD utilizando tequila como precursor líquido [7].**

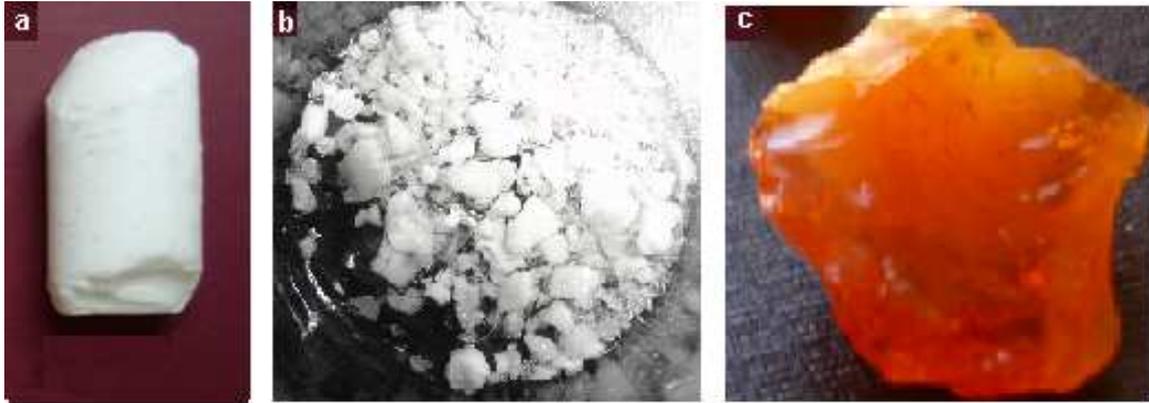
### 5.1.2 Ópalo nanocrystalino

Se realizó la caracterización termoluminiscente para dos muestras de ópalo sintético con diferentes tamaños de partícula y para un ópalo natural. La notación y características de las muestras se presentan en la Tabla 1. El ópalo O7, con tamaño de partícula menor que 100nm, fue sintetizado en un medio básico. Por el contrario, el ópalo OSAc fue sintetizado utilizando un catalizador ácido y un tiempo de agitación de 5 min y presenta tamaño de partícula mayor que 100 nm. Estos tres ópalos mencionados tienen una estructura cristalina tipo C. Mientras que el ONF presenta una red cristalina tipo CT, lo cual marcará una clara diferencia respecto a la caracterización de los ópalos cristalinos sintéticos.

En la Figura 18 se ilustran los 3 tipos de ópalos sintetizados en este trabajo. Las primeras dos imágenes muestran a los ópalos sintéticos sin dopar como monolitos y en polvo; su color es opaco. El ópalo natural de fuego (ONF) presente en la Figura 18(c) muestra la apariencia que origina su nombre, el color se debe a la absorción de luz causada por nanopartículas de óxido de hierro ( $Fe^{3+}$ ) presentes en esta piedra [35].

**Tabla 1. Notación y características de los ópalos nanocrystalinos.**

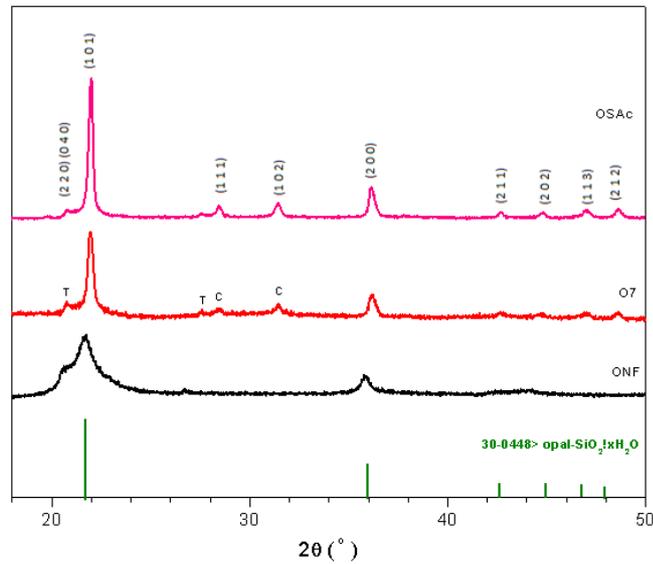
<b>Muestras</b>	<b>Tamaño de partícula</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Tipo</b>	<b>Tiempo de agitación</b>
<b>O7</b>	~ 80nm	NH <sub>4</sub> OH	Ópalo Sintético- C	2 h
<b>OSAc</b>	~ 120nm	HF	Ópalo Sintético –C	5 min
<b>ONF</b>	~ 90nm	--	Ópalo Natural –CT	--



**Figura 18. a) Ópalo OSAc, b) ópalo O7 y c) ópalo natural de fuego ONF.**

### **5.1.2.1 Difracción de rayos X**

La Figura 19 muestra el patrón de XRD de los ópalos utilizados en este proyecto, OSAc, O7 y ONF, junto con un patrón de difracción de referencia dado por la ICDD: 30-0448, (opal) indicado con líneas de color verde. Los patrones de difracción de todos los especímenes, en particular, muestran dos picos en el ancho de  $2\theta \approx 19-24^\circ$  y un pico a  $2\theta \approx 36^\circ$  característicos del ópalo-CT [104]. Sin embargo, el ópalo-C se conoce por tener una fase  $\alpha$ -cristobalita bien ordenada, pero no es apropiado hacer referencia a este material como  $\alpha$ -cristobalita porque todos los patrones de difracción contienen evidencia de apilamientos de tridimita (T), como lo muestra la reflexión de Bragg más intensa a través de un hombro adicional (alrededor de  $2\theta \approx 21^\circ$ ). Los criterios principales para distinguir ópalo-CT del ópalo-C son la posición y la anchura del pico más intenso. Si el ancho de la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de tal pico es menor que  $5.6^\circ$ , corresponde al ópalo-C [105]. En base a esta afirmación, se demuestra que los ópalos sintéticos de este proyecto de tesis son de tipo C y el patrón de difracción del ópalo ONF confirma su estructura como ópalo-CT. Los planos de los átomos de sílice que corresponden al cristal del ópalo se indican en la Figura 19, los cuales ayudan a diferenciar el acomodo de los apilamientos de la estructura tridimita y cristobalita según corresponda.

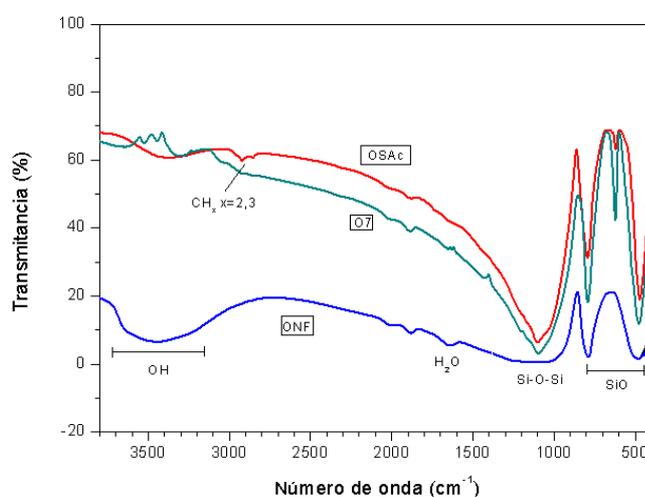


**Figura 19.** Patrón de difracción de rayo X de ópalos OSAc, O7 y ONF. Las líneas color verde corresponden al patrón de difracción de referencia ICDD: 30-0448, (opal). Los picos marcados con T y C, indican la fase tridimita y cristobalita, respectivamente.

### 5.1.2.2 Espectroscopia infrarroja

Los enlaces químicos característicos de los ópalos cristalinos, utilizados en este trabajo, fueron identificados por el espectro de transmitancia FTIR presentado en la Figura 20. Las bandas de absorción alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos alquilo C-H, indican presencia de TEOS sin reaccionar y su intensidad disminuye al aumentar el tiempo de envejecimiento de la muestra. La banda ubicada aproximadamente en  $1100\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si y su hombro izquierdo, alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , al modo transversal óptico de la vibración asimétrica o al modo longitudinal óptico de la vibración de alta frecuencia de  $\text{SiO}_2$ ; además, una vibración simétrica de Si-O se presenta en  $795\text{ cm}^{-1}$ . El espectro típico de IR para ópalo-CT se identifica de los demás espectros IR de sílice con la banda de absorción a  $475\text{ cm}^{-1}$  (espectro IR de ONF) y muestra ausencia de las bandas a  $620$  y  $390\text{ cm}^{-1}$  características de baja cristobalita. Estas últimas bandas de absorción son claramente visibles en los espectros de ópalo-C, tal como lo muestran los ópalos sintéticos de este

proyecto. Además, picos cerca de 1100, 790 y 480  $\text{cm}^{-1}$  son comunes en silicatos con Si coordinado tetraédricamente. Existe diferencia poco visible entre los espectros de absorción IR presentes en las variedades de sílice. Sin embargo, los ópalos sintéticos obtenidos no presentan cuarzo, cuya banda de absorción característica está en 695  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, la banda correspondiente a 1630  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la flexión tipo tijera de las moléculas del  $\text{H}_2\text{O}$  [33, 45, 106, 107].



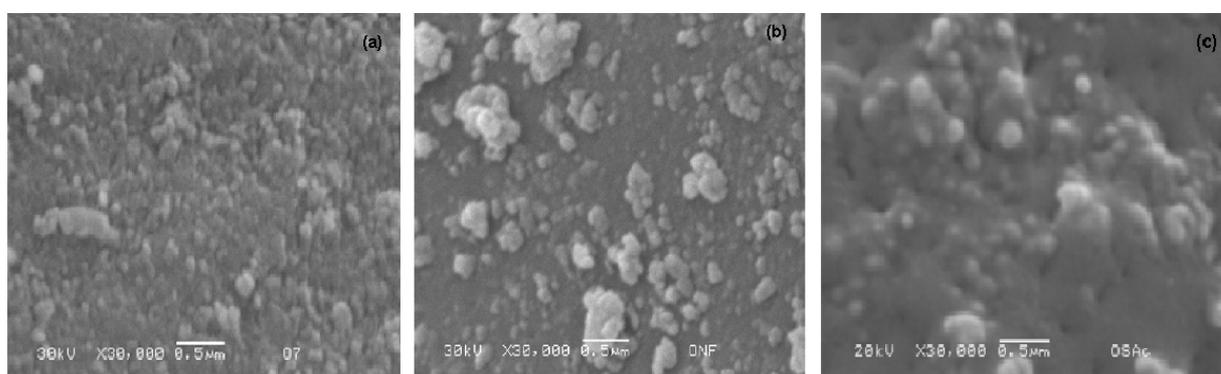
**Figura 20. Espectros FTIR de los ópalos cristalinos O9, OSAc, ONF y O7.**

El espectro de transmisión en el infrarrojo cercano del ópalo indica tanto las vibraciones asociadas al enlace O-H de los silanoles como las de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ligadas a ellos. La posición de una ancha e intensa banda de absorción alrededor de 3450  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidas mediante enlaces de H sobre los silanoles vecinales o los aislados, está presente en los ópalos O9, OSAc y ONF. En el ópalo O7, el espectro característico de los enlaces que describen la presencia de agua ilustra tres bandas de absorción en 3650, 3540 y 3450  $\text{cm}^{-1}$ . La distancia entre los silanoles adyacentes de un ópalo no es la misma en todas las zonas de la superficie hidroxilada. Aquellos que se encuentran más cerca presentan un enlace de hidrógeno más fuerte. Los enlaces OH de estos muestran una banda en el espectro alrededor de 3560  $\text{cm}^{-1}$  y su ensanchamiento hacia menor energía es el

resultado de la superposición de la otra banda asociada a vecinales. Además, los grupos O-H de los silanoles adyacentes ligados entre sí mediante enlace débil de H, dando lugar a una banda cerca de  $3650\text{ cm}^{-1}$  [108].

### 5.1.2.3 Imágenes de los ópalos obtenidos por SEM

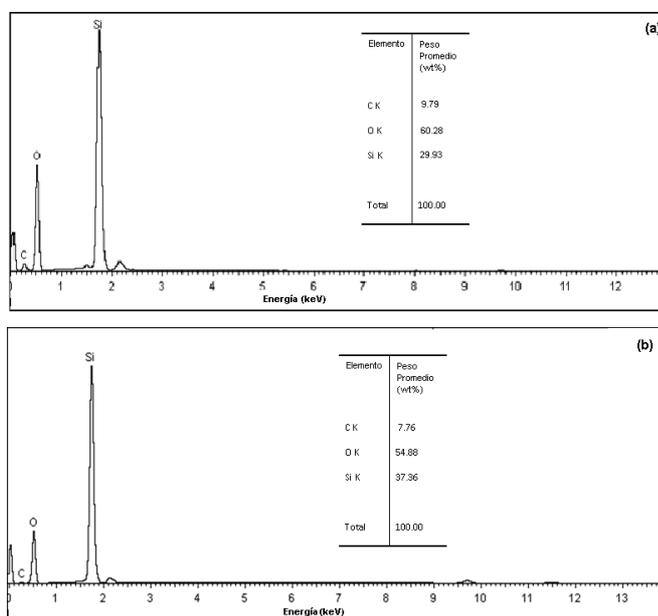
La Figura 21 muestra las imágenes obtenidas por SEM de los ópalos cristalinos en polvo. En la imagen (a) correspondiente al ópalo O7 se observan partículas esféricas tangentes entre ellas de un tamaño aproximado a 80nm, así como algunos cúmulos destacados. La zona de exploración presenta una cubierta completa de esferas de sílice. El ópalo ONF muestra aglomerados aislados de partículas, cuyo tamaño individual está alrededor de 90nm, mostrados en la Figura 21b. La imagen restante perteneciente al ópalo OSAc, ilustra una semejanza en la exposición de concentración de granos sobresalientes en una superficie plana, aunque difieren en el tamaño de partícula. La muestra OSAc cuenta con un tamaño de partículas mayor aproximado a 120nm. Los tamaños medidos corresponden a partículas secundarias (~100 nm), consideradas como partículas esféricas más pequeñas que los aglomerados o estructuras terciarias (~1000 nm). Las partículas secundarias consisten de partículas esféricas primarias entre 5 y 10 nm de diámetro, las cuales no se observan en este caso por la limitación de la técnica [35, 66].



**Figura 21. Imágenes SEM de las muestras de ópalo: (a) O7, (b) ONF y (c) OSAc.**

### 5.1.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva

El análisis químico se llevó a cabo por EDS de los ópalos ONF y O7; los espectros se observan en la Figura 22. Las muestras presentan una composición de Si y O con mayor proporción en peso (wt %), sin embargo, la presencia de C indica cantidades de 9.79 wt % y 7.76 wt % para ONF y O7, respectivamente. Esto confirma que las muestras contienen grupos C-H o grupos alquilo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O}$ ) no hidrolizados. Varios ópalos naturales incluidos en otras investigaciones contienen impurezas (no volátiles) en menos de 0.5 wt % [106] y otro trabajo confirma la presencia de C mediante análisis químico de diferentes ópalos naturales, es atribuido a un componente orgánico de la ventana del detector de rayos X [109]. Estos resultados se complementan con la caracterización XRD y FTIR que demuestran claramente la diferencia entre los distintos ópalos sintetizados.

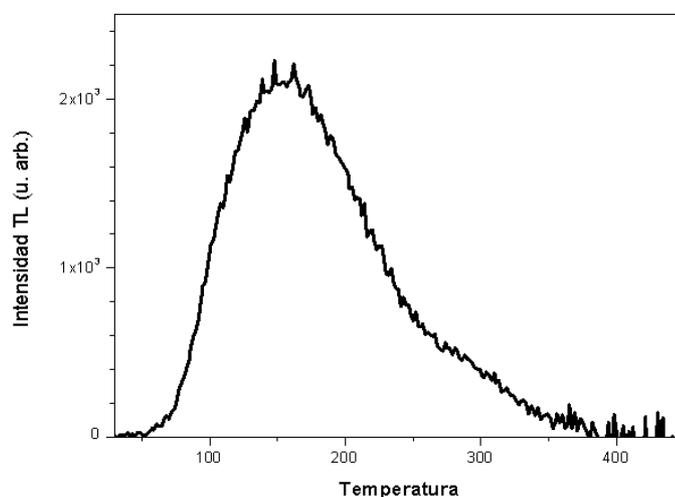


**Figura 22. Espectro EDS de las partículas nanocristalinas de ópalo natural y sintético: a) ONF y b) O7, respectivamente. La tabla indica la proporción de peso promedio de cada uno de los elementos presentes en las muestras.**

## 5.2 Caracterización termoluminiscente

### 5.2.1 Película de diamante

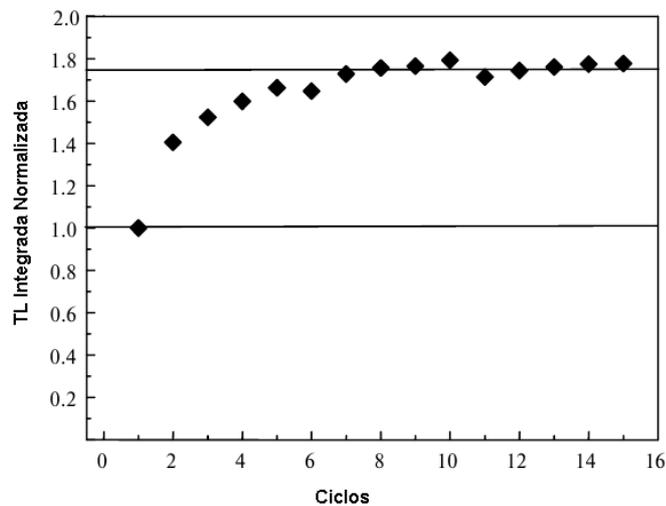
En la Figura 23 se muestra la curva de brillo de las nanopartículas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor, esta presenta emisión de TL en todo el rango de temperaturas desde 50 a 400 °C, y exhibe un máximo a alrededor de 160 °C. La forma de la curva de brillo revela una defectología compleja, con trampas localizadas tanto térmicamente inestables, como estables, ya que el máximo alrededor de 200 °C sugiere picos individuales cercanos a esa temperatura, que estarían asociados con trampas consideradas adecuadas para dosimetría termoluminiscente.



**Figura 23. Curva de brillo de una película de diamante sintetizada por la técnica PLICVD usando tequila como precursor.**

### 5.2.1.1 Reusabilidad

La evaluación de la reusabilidad de las películas de diamante sintetizada con tequila como precursor líquido fue realizada mediante 15 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL, utilizando en cada ciclo la misma dosis de irradiación de 500 Gy. La Figura 24 presenta el comportamiento de las lecturas de TL con respecto a los ciclos realizados. La reusabilidad examinada sobre la TL integrada muestra fluctuaciones menores que el 5 %, con variaciones mayores en los primeros ciclos. Este comportamiento sugiere la necesidad de realizar estudios posteriores para tratar de establecer un tratamiento pre-irradiación que elimine las variaciones iniciales, que pueden llevar a un error importante en la estimación de dosis. El hecho de que sea reusable es relevante porque muchos materiales sufren daño a dosis de radiación alta (> 100 Gy), lo cual no ocurre en el diamante sintetizado por PLICVD.



**Figura 24.** TL integrada (normalizada) en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL, representativa de una película de diamante sintetizada por la técnica PLICVD utilizando tequila como precursor.

### 5.2.1.2 Dosis mínima detectable

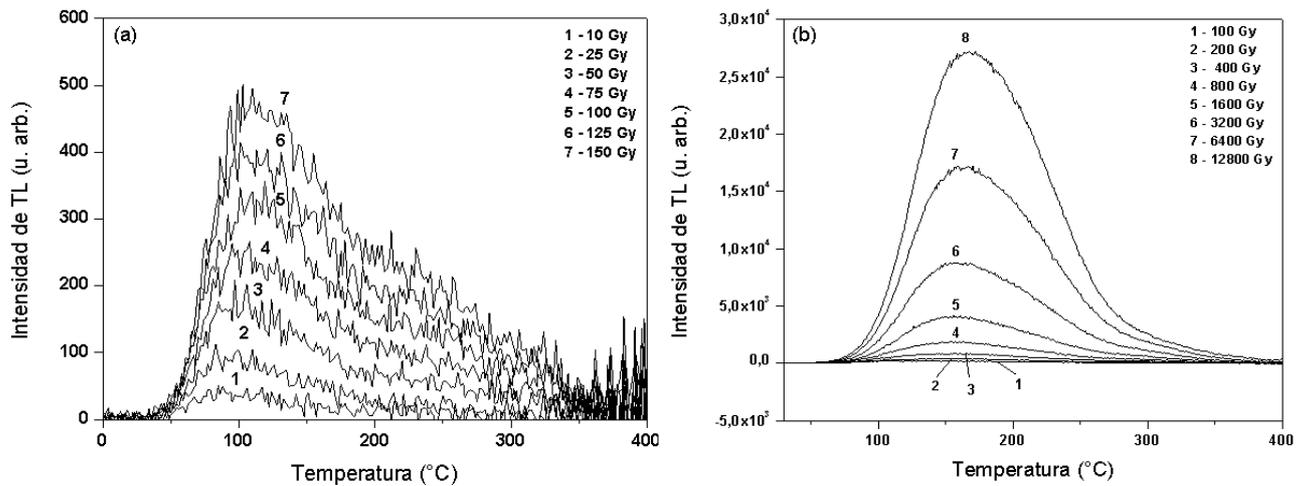
La dosis mínima detectable,  $D_{LDL}$ , permite establecer cuál es la dosis mínima que puede detectarse con un dosímetro, sin que el error sea más significativo que la estimación de las películas de diamante fue calculada utilizando las últimas 10 lecturas de TL obtenidas en la prueba de reusabilidad, ya que presentan un comportamiento con mayor estabilidad. La  $D_{LDL}$  se define como tres veces la desviación estándar de las lecturas de TL de la muestra antes de la irradiación,  $\sigma_{fondo}$ , dada en unidades de dosis absorbida, gray (Gy) [110]. Entonces, el valor de dosis mínima detectable puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$D_{LDL} = 3\sigma_{fondo} \times \Phi_C = 3(587.14) \times 1.82 \times 10^{-3} = 3.2 \text{ Gy}$$

Por lo tanto, la dosis más baja que puede estimarse razonablemente utilizando una película de diamante sintetizada por PLICVD usando como precursor tequila es de 3.2Gy.

### 5.2.1.3 Respuesta a la dosis

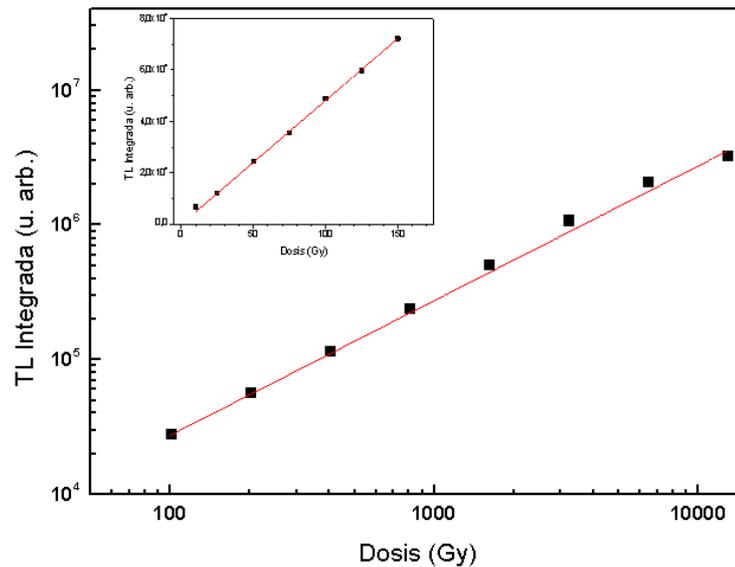
En todo el rango de dosis, la intensidad de la TL incrementa conforme aumenta la dosis de exposición sin indicios de saturación. Se presenta un desplazamiento del máximo desde 100°C a 160°C, al aumentar la dosis, esto podría deberse a la competencia entre los procesos de atrapamiento y liberación de portadores en las trampa menos profundas, situación en que las dosis mayores ganarían los procesos de escape [75]. La Figura 25 muestra las curvas de brillo de películas delgadas de diamante sintetizadas por PLICVD, expuestas a irradiación con partículas beta para dosis en el rango de 10 a 12800 Gy. Por claridad, se presentan las curvas de brillo al irradiar de 10 a 150 Gy en la Figura 25(a), y las curvas de brillo para dosis mayores en la Figura 25(b).



**Figura 25. Curvas de brillo de películas de diamante sintetizadas por la técnica PLICVD usando tequila como precursor (a) expuestas a diferentes dosis de irradiación beta en el intervalo de 10 a 150 Gy y (b) de 100 a 12800 Gy.**

En la Figura 26 se muestra la dependencia de la TL integrada de las curvas de brillo de la Figura 25 en función de la dosis de irradiación. En el recuadro interior se incluye la respuesta de la TL integrada respecto a la dosis de las curvas de brillo de la Figura 25(a).

Un ajuste lineal obtenido mediante Origin 8.0, nos indica que la pendiente ( $m$ ) de la línea recta que mejor se ajusta a los datos experimentales. Existe un comportamiento lineal en el intervalo de dosis altas (0.1-12.8 kGy) con  $m = 1.01$  y para dosis bajas (10-150 Gy), los datos experimentales se ajustan a una línea recta con  $m = 0.9$  indicando una dependencia sublineal de la TL con la dosis.



**Figura 26. TL integrada en función de la dosis, de películas delgadas de diamante. En el cuadro externo se muestra la respuesta para dosis altas de 100 a 12800 Gy y el interno corresponde a las dosis de 10 a 150 Gy. En ambos casos, la línea continua presenta el ajuste lineal de los datos experimentales.**

El comportamiento sublineal podría explicarse por la contribución de trampas poco profundas, lo cual puede deducirse observando que las mayores intensidades ocurren para  $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor presentan también emisión de TL localizada en el intervalo de temperatura ideal para dosimetría de radiaciones ( $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ ). Asimismo, la dependencia lineal de la respuesta TL indica que las películas de diamante presentan características promisorias como dosímetros termoluminiscentes para aplicaciones que involucran dosis de radiación alta ( $> 100\text{ Gy}$ ).

El intervalo lineal de la TL con respecto a la dosis de irradiación de las películas de diamante estudiadas en este trabajo es mayor que los presentados en la respuesta de TL de películas de diamante CVD reportadas en la literatura [7]. El amplio intervalo lineal de dosis con respecto a la intensidad de TL que exhiben las películas de diamante sintetizadas por PLICVD da la posibilidad de ser utilizado en distintas aplicaciones dosimétricas [111], por ejemplo en dosimetría clínica, específicamente en tratamientos radiobiológicos como son

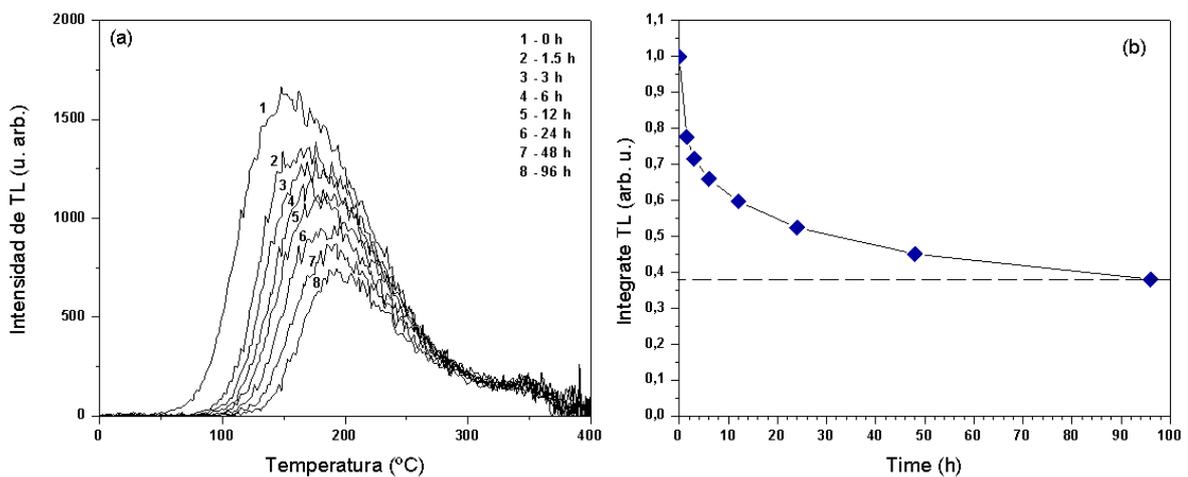
radioterapia y quimioterapia que involucran dosis desde 1 Gy hasta 100 Gy [112]. En el ambiente industrial se utilizan dosis por arriba de 500 Gy, por ejemplo, la decoloración total de los residuos generados por industrias textiles se lleva a cabo con una dosis de exposición radiactiva de 12 kGy [113]. Otra interesante aplicación dosimétrica que podría presentar unapelícula de diamante es la irradiación de alimentos, la dosis aplicada considerada como baja es de 1 kGy y las dosis grandes son mayores a 10 kGy, con el objetivo de desinfectar, reducir microorganismos y esterilizar [114]. Además, en un sistema espacial en la órbita geostacionaria se expone a los cinturones de radiación externa, las erupciones solares y los rayos cósmicos; en su misión típica de 1 año un satélite en órbita recibirá una dosis de aproximadamente 4 kGy a una profundidad menor que  $1 \text{ g/cm}^2$  de su recubrimiento [115].

#### **5.2.1.4 Estabilidad termoluminiscente**

En un material dosimétrico es importante evaluar la capacidad de conservar la información de la dosis a la que ha sido expuesto. Esta evaluación se llevó a cabo en las películas de diamante, estudiadas en este proyecto analizando el desvanecimiento de la TL como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL, utilizando una dosis de irradiación de 500 Gy para cada medición. Las muestras permanecieron en la oscuridad y a temperatura ambiente por diferentes periodos de tiempo, entre radiación y lectura de TL, desde 0 hasta 96 h.

En la Figura 27(a) se ilustra el comportamiento de la curva de brillo de una película de diamante a medida que se incrementa el tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL. Puede observarse el desvanecimiento de la intensidad de TL sobre todo a las temperaturas menores que  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y el desplazamiento del máximo a temperaturas mayores conforme se incrementa dicho tiempo, esto podría sugerir la presencia de una distribución de trampas muy cercanas entre sí en cuanto a sus parámetros cinéticos, de manera que la curva de brillo es su superposición, y al desvanecerse los picos asociados a trampas poco profundas, contribuyen menos a la posición del máximo, dando lugar a su desplazamiento a temperaturas mayores. Por esto mismo, el desvanecimiento es mucho menor en la emisión de TL para temperaturas mayores que  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 27(b) presenta la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre la excitación con partículas beta de una película de diamante y su estimulación usando temperatura. En la cual se aprecia una curva de decaimiento que indica un desvanecimiento de la señal de TL después de haber transcurrido 1.5 h de la irradiación. El desvanecimiento continúa sin presentar estabilidad indicando una pérdida de señal de TL del 62 % al transcurrir 4 días entre irradiación y lectura de TL de la muestra, pero ya con una clara tendencia a estabilizarse. Esta tendencia, en la TL, después de cierto tiempo tras la irradiación sugiere que su uso como dosímetro sea viable con una calibración adecuada.

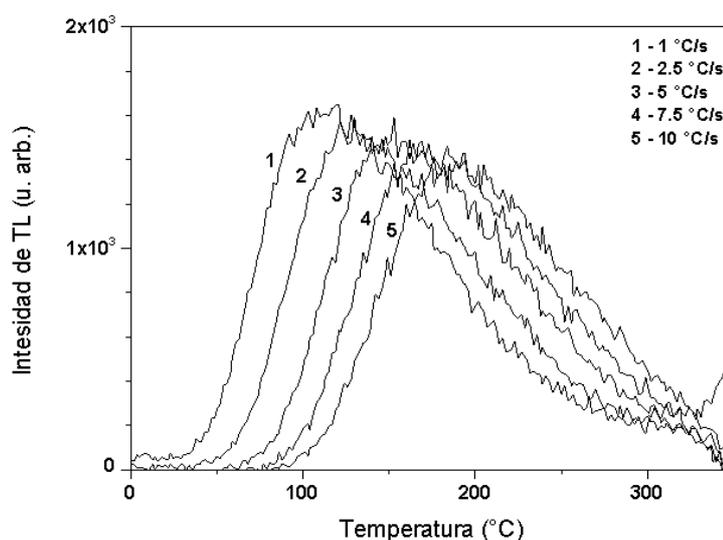


**Figura 27. (a) Evolución de las curvas de brillo de TL de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD usando tequila como precursor, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. (b) Desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra, obtenido de las curvas de brillo presentes en (a).**

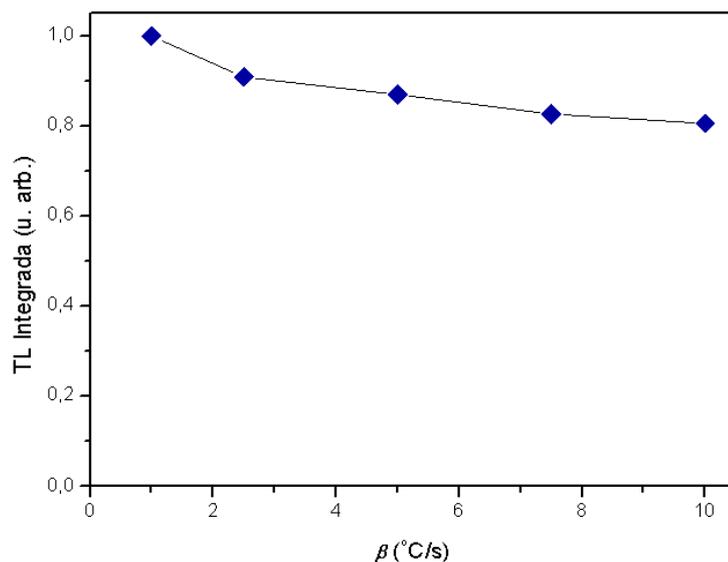
### 5.2.1.5 Variación de la razón del calentamiento $\beta$

La Figura 28 muestra la evolución de las curvas de brillo de las nanopartículas de diamante, expuestas a una dosis de 500 Gy, al variar la razón de calentamiento para 1, 2.5, 5, 7.5 and 10

°C/s. Puede observarse que al incrementar la razón de calentamiento, el pico de brillo o la temperatura correspondiente a la intensidad máxima ( $T_M$ ) se desplaza a mayor temperatura y la intensidad disminuye. El comportamiento de la intensidad de TL, bajo estas condiciones, contradice a los modelos matemáticos descritos anteriormente, ya que si se grafican las curvas de brillo utilizando dichos modelos, se predice que al calentar la razón de calentamiento, la posición del máximo se desplaza a temperaturas mayores y la intensidad aumenta. Una posible explicación a este comportamiento es la presencia de un fenómeno de enfriamiento térmico (o thermal quenching), en el cual se presentan recombinaciones entre electrón-hueco no radiativas y es probado en la Figura 29 que muestra un descenso en el área bajo la curva conforme incrementa la razón de calentamiento [110, 116]. El estudio sistemático de este comportamiento abre nuevas vertientes en el estudio fundamental de la TL y fenómenos relacionados.



**Figura 28. Comportamiento de las curvas de emisión de TL para diferentes razones de calentamiento de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD a base de tequila.**



**Figura 29. Comportamiento de la TL integrada en función de la razón del calentamiento de una película de diamante sintetizada por el método PLICVD.**

#### 5.2.1.6 Deconvolución y parámetros cinéticos

Un estudio teórico que complementa la caracterización termoluminiscente se puede llevar a cabo mediante un tratamiento numérico de los datos obtenidos experimentalmente, para obtener los parámetros cinéticos asociados a los estados de atrapamiento involucrados en el fenómeno luminiscente. En esta sección se presentan los resultados obtenidos al realizar la deconvolución de las curvas de brillo para determinar las curvas individuales que la componen, basado en los modelos matemáticos representativos a las cinéticas de orden uno, dos y general, y, así, obtener sus parámetros cinéticos respectivos.

La discusión, anteriormente dada, respecto al comportamiento de la curva de brillo conforme aumenta la dosis de exposición a una película de diamante nos indica que el comportamiento de la curva de brillo indica una cinética de orden distinta de uno [75]. Por lo tanto, la deconvolución de la curva de brillo se realizó mediante las expresiones matemáticas que describen a la cinética de segundo y orden general reportada por G. Kitis y colaboradores [117]. El ajuste de las curvas de brillo se realizó con el programa MINUIT [118]. La calidad

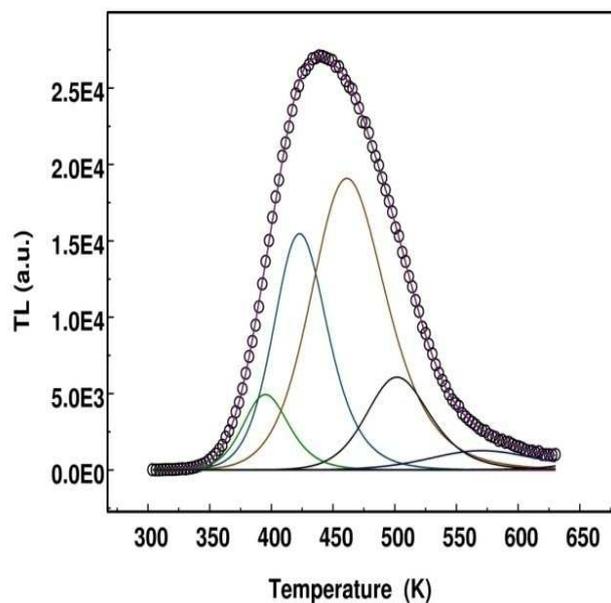
del ajuste fue evaluada mediante la expresión para la figura de mérito (FOM, de Figure Of Merit), utilizada por primera vez para describir ajustes de picos espectrales de rayos gamma y es comúnmente utilizada para comparar programas de análisis de curvas de brillo [119]. La FOM en porcentaje es definido como

$$FOM = \sum_i \frac{|Y_{Exper} - Y_{Fit}|}{A} \times 100$$

donde  $Y_{Exper}$  es la curva de brillo experimental,  $Y_{Fit}$  es la curva de brillo producto del ajuste y  $A$  es el área de la curva ajustada.

El análisis de la curva de brillo de una película de diamante sintetizada a base de tequila se muestra en la Figura 30. Este ajuste se realizó únicamente para la curva correspondiente a la dosis más alta (12.8 kGy) de exposición como la medición de TL representativa, respecto a las curvas de brillo obtenidas para dosis altas. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los picos ajustados se muestran en la Tabla 2.

Los resultados indican que la emisión de TL de una película de diamante está compuesta por 5 curvas de brillo individuales con tendencia a la cinética de orden 2. Esto indica que al menos se presentan 5 trampas de electrón diferentes con energías de activación de 0.83 a 1.2 eV y un factor de frecuencia con magnitud entre  $10^5$  y  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . El orden de la cinética de una película de diamante CVD ha sido reportado con valor menor que uno y un factor de frecuencia tan bajo como  $10^5 \text{ s}^{-1}$  respecto al rango normalmente esperado para el modelo simple que describe la TL ( $10^{12}$ - $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ) [75], por lo tanto se asocia a la existencia de transiciones localizadas, donde el electrón se recombina radiativamente sin pasar por la banda de conducción. La energía de activación obtenida concuerda con la profundidad de las trampas de una película de diamante CVD previamente publicada por diferentes resultados de cálculos realizados por técnicas computacionales [116, 120]. Sin embargo, se requieren experimentos adicionales para corroborar los parámetros cinéticos obtenidos, tales como el método de levantamiento inicial y/o lecturas de TL involucrando borrados térmicos graduales.



**Figura 30. Deconvolución de la curva de brillo de una película de diamante sintetizada a base de tequila expuesta a una dosis de irradiación de 12.8 kGy.**

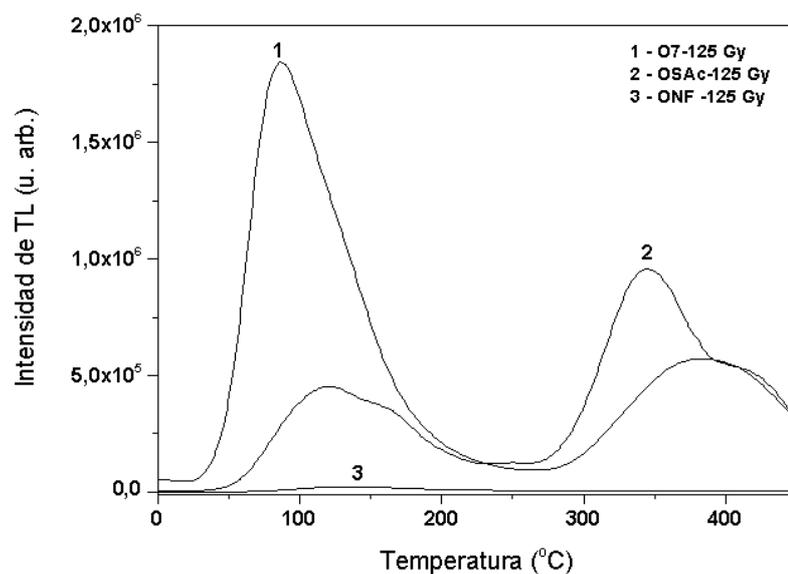
**Tabla 2. Parámetros cinéticos de cada curva de brillo presente en la Figura 30.**

$T_M$ (K)	E (eV)	B	$s$ ( $s^{-1}$ )
395	1.019	2	$7.203 \times 10^{11}$
423	0.981	2	$2.943 \times 10^{10}$
461	0.828	1.999	$4.711 \times 10^7$
502	1.178	1.999	$3.472 \times 10^{10}$
569	0.835	1.85	$6.774 \times 10^5$

### 5.2.2 Ópalo nanocristalino

Antes de realizar la caracterización de TL, los ópalos nanocristalinos fueron expuestos a una preirradiación de dosis de 1 kGy, con el fin de estabilizar los estados de carga metaestables que participan en el fenómeno luminiscente. Ya que se observó que este procedimiento asegura la reproducibilidad de la respuesta de TL de la muestra en repetidos ciclos de irradiación - lectura de TL [75, 121].

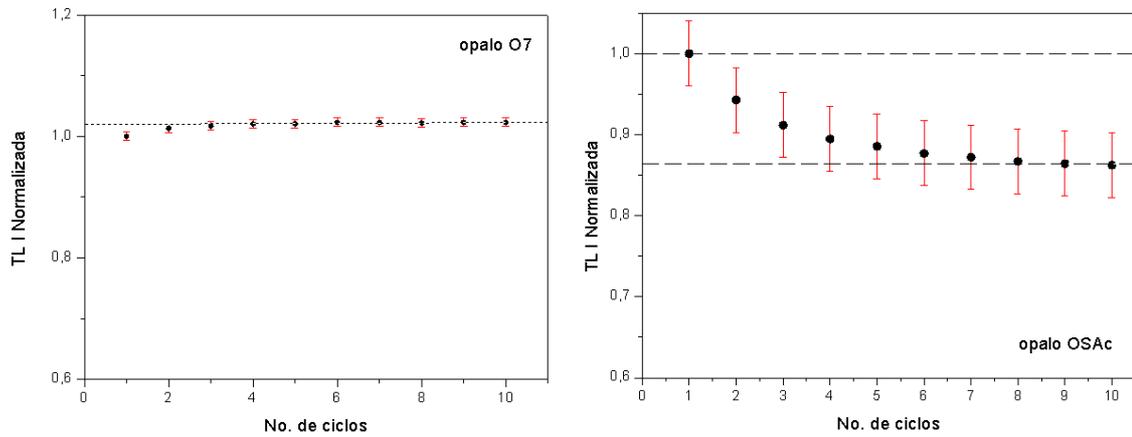
Las curvas de brillo de los ópalos se presentan en la Figura 31. Se observa un comportamiento diferente en la respuesta de TL para cada tipo de muestra. El ópalo sintético de catalizador básico junto con el ópalo natural presentan un máximo global por debajo de 100 °C; con diferente intensidad de TL, donde la emisión alta corresponde a la del ópalo sintético con menor tamaño de partícula O7 y escasa emisión TL para el ópalo natural, comportamiento ya reportado [86]. La curva de emisión de TL del ópalo OSAc se presenta en un amplio rango de temperatura desde 32 hasta 450 °C, revelando la presencia de al menos 5 máximos relativos pertenecientes a estados metaestables del material. El ópalo sintético O7 presenta dos máximos en 86 y 400 °C, no atractivos para aplicaciones dosimétricas. Es considerado que los picos localizados entre 200 y 250 °C son los más adecuados para dosimetría de TL convencional, ya que es un rango de temperatura lo suficientemente amplio para garantizar la estabilidad térmica en condiciones de almacenamiento, evitando el desvanecimiento térmico de la señal de TL de la muestra, y es lo suficientemente bajo para evitar la interferencia de la emisión de TL con la radiación térmica debido al calentamiento de la muestra [75]. Además, la muestra O7 revela la presencia de trampas de electrón ubicadas a bajas temperaturas, térmicamente inestables a temperatura ambiente, que dan lugar al fenómeno de luminiscencia persistente.



**Figura 31. Curvas de emisión de TL de los ópalos cristalinos.**

### 5.2.2.1 Reusabilidad

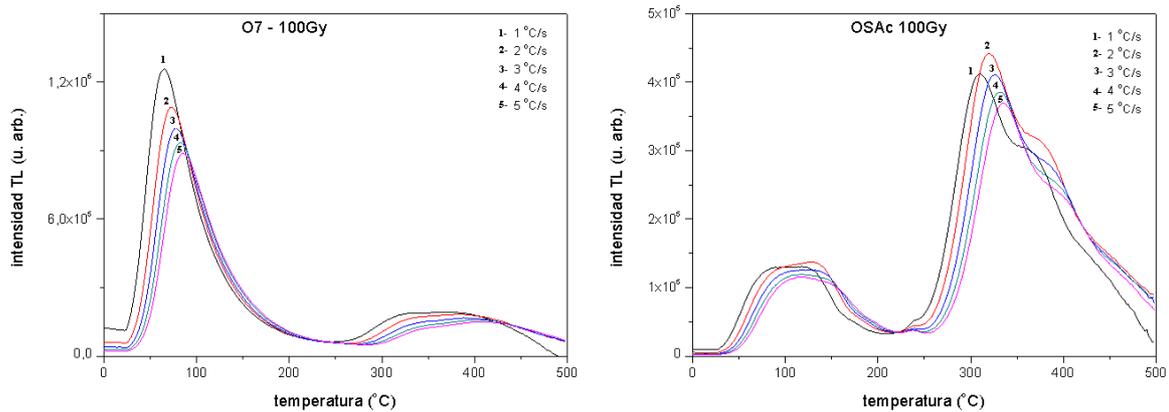
En la Figura 32 muestra la evaluación la reusabilidad de los ópalos nanocristalinos O7 y OSAc realizada mediante 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL. En cada ciclo se utilizó una dosis de irradiación con partículas beta de 125 Gy. Los resultados obtenidos indican que el ópalo O7 experimenta una estabilidad de la TL integrada con desviación estándar del 1 %; si las muestras no se pre-irradian a 1 kGy la variación de los ciclos es de 7 %. Mientras que el ópalo sintetizado con catalizador ácido (OSAc) presenta un descenso en la sensibilidad de la TL integrada del 14 % entre el primer y el último ciclo de irradiación-lectura de TL y muestra estabilidad después de 4 ciclos de irradiación-lectura de TL con variación del 1 %. La  $D_{LDL}$  de ambas muestras fue estimada, 1.18 Gy para O7 y 2.64 Gy para OSAc.



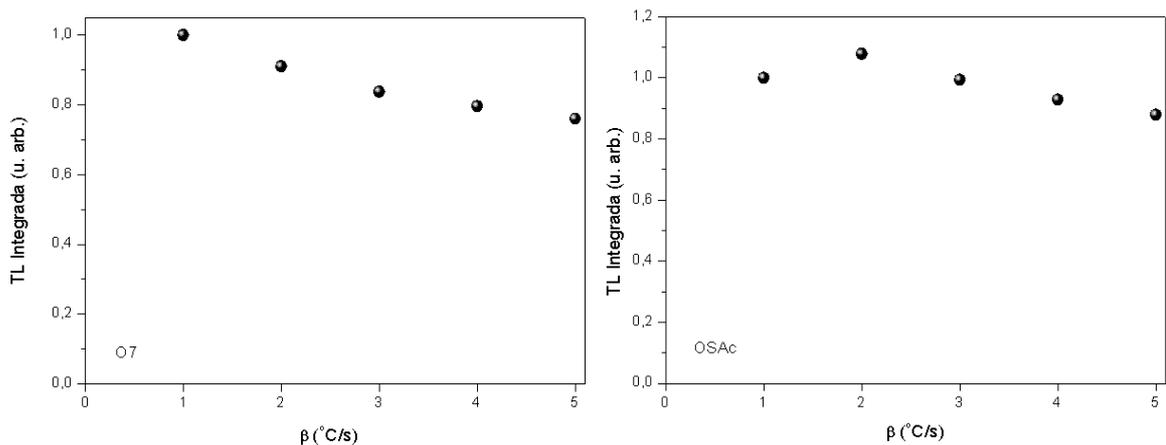
**Figura 32. TL integrada medida en 10 ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de los ópalos O7 y OSAc.**

### 5.2.2.2 Variación de la razón del calentamiento ( $\beta$ )

La Figura 33 muestra la evolución de las curvas de brillo de los ópalos O7 y OSAc al variar la razón de calentamiento para 1, 2, 3, 4 y 5 °C/s. La dosis de exposición utilizada fue de 100 Gy. Se observa que al incrementar la razón de calentamiento los máximos de TL se desplazan hacia temperaturas mayores y la intensidad disminuye. La explicación de este comportamiento dependerá de la relación que hay entre el área bajo la curva de emisión de TL para cada muestra con respecto a la razón de calentamiento ilustrada en la Figura 34. Ambos ópalos presentan un comportamiento decreciente en el área bajo la curva conforme incrementa la razón de calentamiento, por lo tanto estas muestras exhiben el fenómeno “thermal quenching”.



**Figura 33. Curvas de emisión termoluminiscente de los ópalos O7 y OSAc para diferentes razones de calentamiento.**

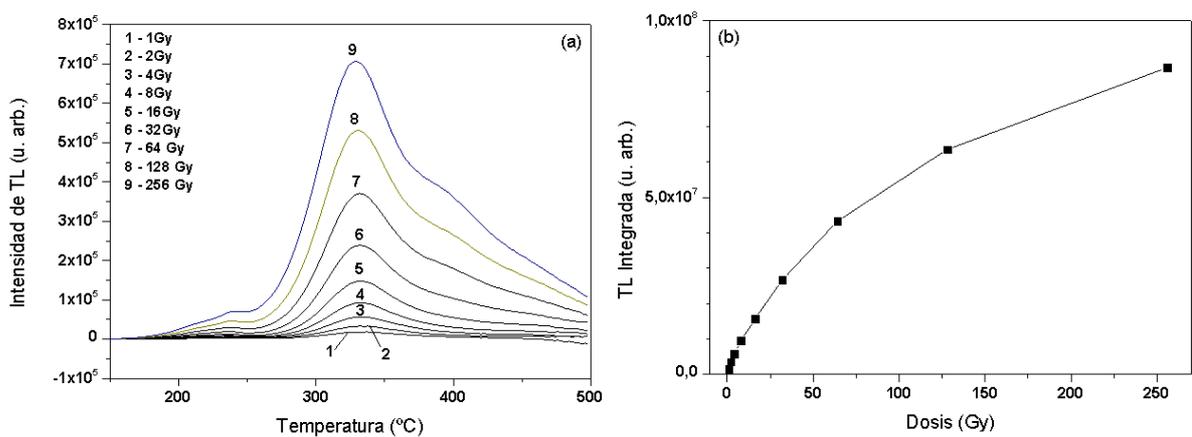


**Figura 34. Comportamiento de la TL integrada con respecto a la razón de calentamiento para los ópalos O7 y OSAc.**

### 5.2.2.3 Respuesta a la dosis

En la Figura 35a se presentan las curvas de brillo del ópalo OSAc, calentado a una temperatura de 200 °C después de la irradiación, correspondientes a diferentes dosis de irradiación desde 1 hasta 256 Gy. En este intervalo de dosis, conforme aumenta la dosis la TL se incrementa y no

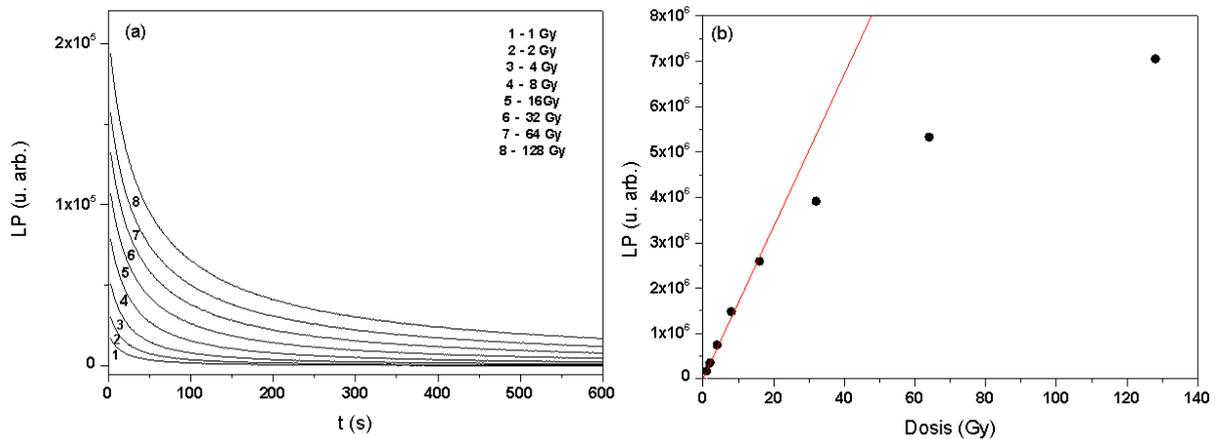
exhibe saturación. La relación entre la TL integrada y la dosis mostrada en la Figura 35b presenta un comportamiento sublineal correspondiente a una pendiente de 0.72. El comportamiento no lineal en la respuesta a la dosis de esta muestra no evita su uso en la dosimetría de TL, será necesaria una cuidadosa calibración y corrección de errores adicionales que puedan surgir [7]. Por lo tanto, el ópalo OSAc presenta buena perspectiva para ser aplicado como TLD en medicina de radiaciones y en algunos procesos industriales.



**Figura 35. Curvas de brillo del ópalo OSAc a diferentes dosis de irradiación de 1 a 256 Gy (a). Ajuste lineal de la TL integrada con respecto a la dosis (b).**

Después de la irradiación del ópalo O7 el fenómeno de LP fue detectado. En la Figura 36a se muestra la curva de decaimiento de LP del ópalo O7 registrada durante 10 minutos después de la irradiación de partículas beta para distintas dosis presentes entre 1 y 128 Gy. La intensidad de LP incrementa con la dosis de irradiación sin sufrir cambio en la forma de las curvas de decaimiento de LP. En la parte (b) de la misma figura se observa la LP integrada con respecto a la dosis, la medición fue considerada por el tiempo de integración de la señal LP sobre el intervalo 100-250 s. La respuesta LP a la dosis es lineal hasta 8 Gy con un coeficiente de correlación (R) de 0.9999 indicando una respuesta lineal hasta 8 Gy y una respuesta sublineal a dosis más altas. Entonces, podemos decir que el ópalo O7 es candidato promisorio para ser utilizado como dosímetro de LP con aplicación en dosimetría personal, ambiental y clínica.

Además, el fenómeno de LP proporciona a la muestra la ventaja de ser usada en procedimientos dosimétricos *in vivo*; ya que se puede obtener las mediciones de LP *in situ* y en tiempo real y porque el ópalo O7 es biocompatible con el tejido humano (demostrado en la sección 4.3).



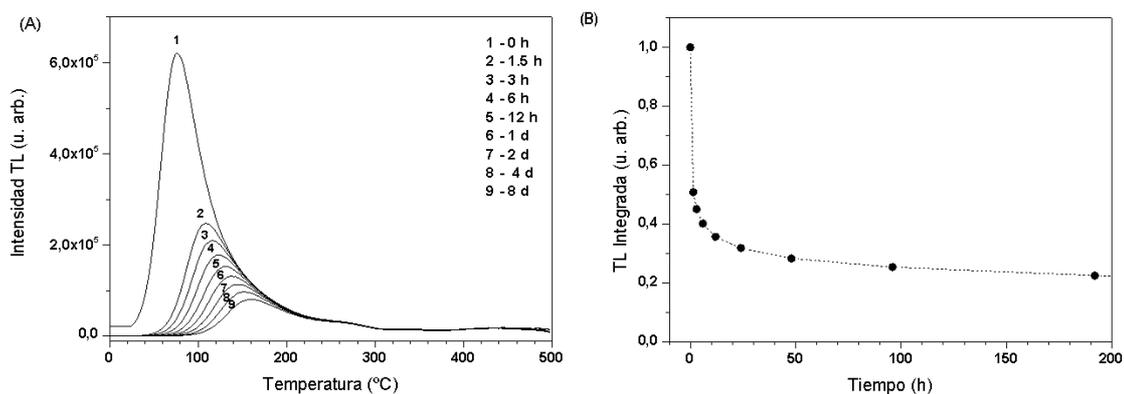
**Figura 36. (a) LP de la muestra O7 con respecto al tiempo después de ser irradiada con partículas beta. (b) LP integrado, sobre el intervalo 100-250 s, como una función de la dosis de irradiación beta para el ópalo nanocristalino O7.**

#### 5.2.2.4 Estabilidad termoluminiscente

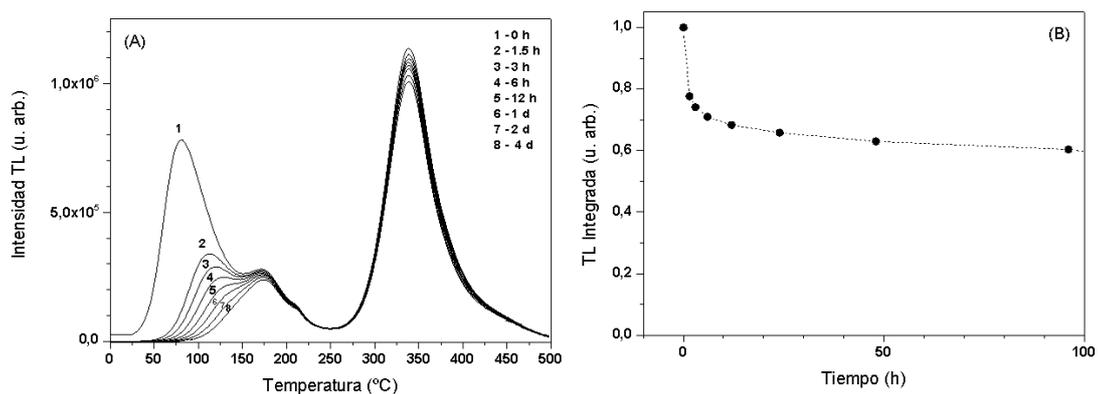
La capacidad de mantener información de la dosis a la que ha sido expuesto es una de las evaluaciones realizadas en los ópalos nanocristalinos sintetizados en este trabajo. Los ópalos fueron irradiados utilizando una dosis de 50 Gy. El desvanecimiento de la TL como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL fue realizado a diferentes periodos de tiempo transcurridos, entre radiación y lectura de TL, desde 0 hasta 192 h.

La Figura 37 ilustra el comportamiento de tanto la curva de brillo de las nanopartículas de ópalo O7 conforme transcurrió el tiempo entre irradiación y lectura de TL, así como la TL integrada de dichas curvas de brillo. Se observa un desvanecimiento de la intensidad de TL y

el desplazamiento del máximo a temperaturas mayores conforme se incrementa el tiempo. El desvanecimiento continúa y presenta una estabilidad de la señal de TL al perder el 77 % de la TL inicial a los 8 d después de la irradiación. En la Figura 38 se presenta un estudio similar para la muestra de ópalo OSAc e indica que una pérdida de señal de TL del 40 % al transcurrir 4 d entre irradiación y lectura de TL, quitando el último dato, OSAc sí tiende a estabilizarse.



**Figura 37. (A) Curvas de brillo de las nanopartículas del ópalo O7 a diferentes intervalos de tiempo entre irradiación y lectura. (B) TL integrada de las curvas de brillo anteriores respecto al tiempo de almacenamiento.**

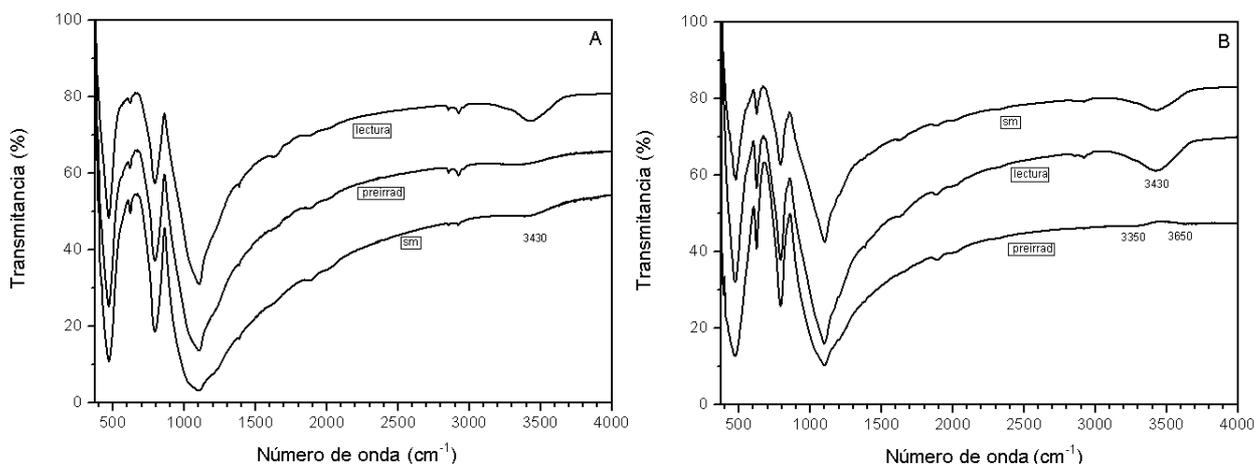


**Figura 38. (A) Evolución de las curvas de brillo de TL del ópalo sintético OSAc, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. (B) Desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido.**

### 5.2.2.5 Hidratación del ópalo bajo estudios de TL

Los espectros FTIR de los ópalos O7 y OSAc, a 9 meses de envejecimiento, se muestran en la Figura 39, con el objetivo de identificar la presencia de agua. Esta espectroscopía fue empleada para las muestras sin medición (sm), con medición TL usando una razón de calentamiento de 5 °C/s desde temperatura ambiente hasta 500 °C (lectura) y con irradiación beta a una dosis de 1 kGy (preirrad). Los espectros FTIR de ambas muestras presentan una banda ancha alrededor de 3430 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas sobre grupos silanol adyacentes o aislados, aun después de la exposición a energías caloríficas y radiactivas. Sin embargo, se observa baja intensidad en algunas bandas de absorción creando duda sobre la existencia de H<sub>2</sub>O, como es el caso de la muestra O7-preirrad y O7-sm. La misma inquietud sucede para el espectro presente en la muestra OSAc-preirrad, el cual ilustra dos bandas anchas poco visibles aproximadamente en 3350 y 3650 cm<sup>-1</sup> que indican enlace de hidrógeno débilmente unido entre los O-H de los no adyacentes [108].

Resulta interesante el análisis del espectro FTIR de la muestra O7, ya que la banda de hidratación es menos intensa cuando no se ha expuesto a algún tipo de energía respecto a la O7 calentada, considerando que la obtención de FTIR y la exposición de energía de las muestras se realizó el mismo día. Más aun, la comparación de los espectros FTIR de esta sección con el presentado en la Figura 20 correspondiente a las muestras de ópalo-sm con un envejecimiento de 7 meses, es completamente diferente en la banda de absorción correspondiente a grupos OH para el caso de O7. En general, podemos decir que existe poca homogeneidad en la distribución de las moléculas OH o H<sub>2</sub>O sobre la muestra, además el método cualitativo que se utiliza para indicar presencia de agua en el ópalo no es el óptimo, reportes indican que el compuesto KBr podría modificar su contenido de H<sub>2</sub>O [108]; sin embargo, varios estudios espectroscópicos de la sílice se realizan con la técnica FTIR haciendo uso de KBr [69]. Por otro lado, los resultados corroboran el estudio que indica la deshidratación y deshidroxilación del ópalo [57].



**Figura 39. Espectroscopia FTIR de los ópalos nanocristalinos A) O7 y B) OSAc, sin medición, con medición de TL y con preirradiación de 1 kGy.**

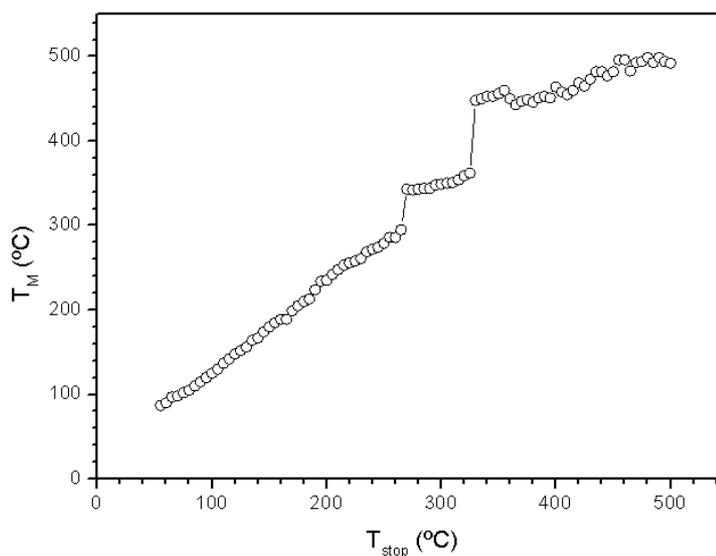
#### 5.2.2.6 Cinética de la TL

El orden de la cinética y la cantidad de picos de TL que resuelven las curvas de brillo de los ópalos nanocristalinos sintéticos de este trabajo, se obtienen mediante el experimento de McKeever [122]. El método propuesto por McKeever,  $T_M - T_{stop}$ , consiste en hacer borrados térmicos graduales al material de estudio. Primero se irradia la muestra, posteriormente se mide la TL desde temperatura ambiente hasta una temperatura específica llamada  $T_{stop}$ . Después, se realiza, nuevamente, una lectura de TL a la muestra hasta la temperatura máxima o final ( $T_f$ ), la emisión de TL obtenida es llamada curva de brillo residual. El experimento se repite incrementando la temperatura  $T_{stop}$  a  $T_{stop} + \Delta T$  hasta que  $T_{stop} = T_f$ , donde  $\Delta T$  varía entre 2 y 5 °C. El gráfico obtenido de los datos generados por el método de McKeever, consta del primer  $T_M$  de cada curva de brillo residual en función de la  $T_{stop}$  asociada a esa curva residual. Este gráfico es útil para identificar, con mayor exactitud, la posición y cantidad de los picos de TL principales que conforman a una curva de brillo compleja.

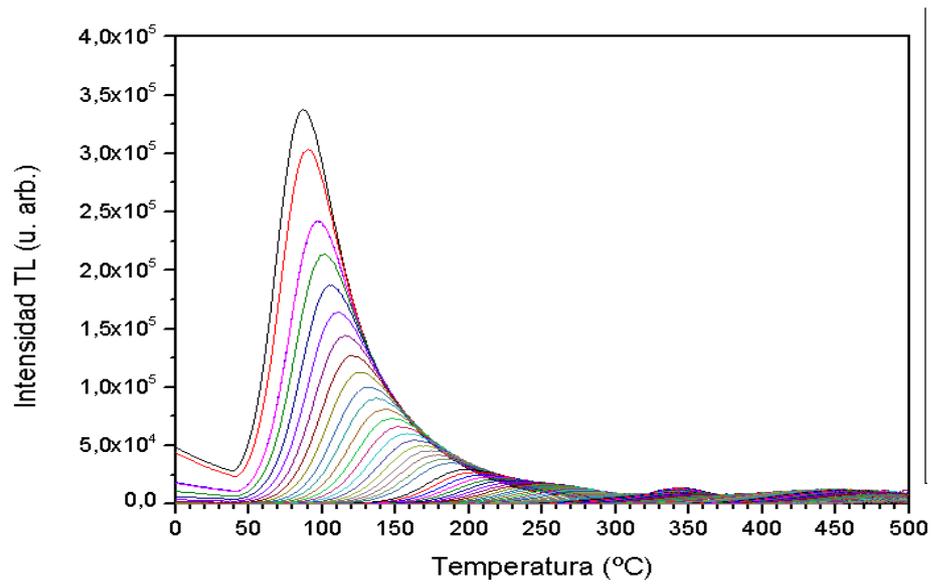
La dosis de exposición utilizada en el experimento fue de 50 Gy para cada una de las muestras de ópalo. La Figura 40 ilustra la gráfica  $T_M - T_{stop}$  para la muestra O7 sintetizada con catalizador básico. La figura indica la presencia de 3 picos de emisión con  $T_M$  alrededor de ~

90, 345 y 450 °C, respectivamente. De acuerdo con Mckeever [122] respecto a la relación que presentan  $T_M$  y  $T_{stop}$ , el primer pico localizado a 90 °C es generado por la distribución cuasi-continua de trampas; mientras que los picos a 345 y 450 °C corresponden a una cinética de orden diferente que 1 u orden general. Además, las curvas de brillo residuales son de gran importancia para un análisis preciso en la obtención de los parámetros cinéticos. Cada una de las curvas de brillo residuales para el ópalo O7 es mostrada en la Figura 41.

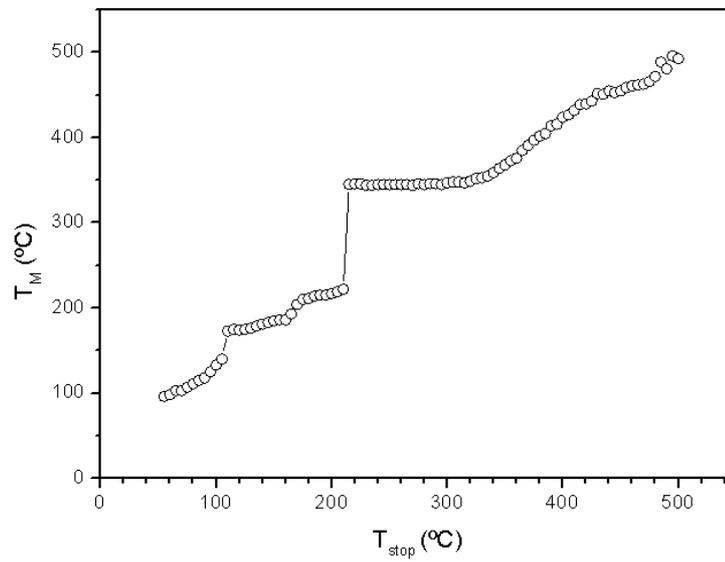
La gráfica  $T_M - T_{stop}$  correspondiente al ópalo nanocrystalino OSAc es mostrada en la Figura 42. Uno puede observar la presencia de 3 máximos TL, alrededor de 100, 175 y 345 °C con características geométricas que indican ser picos de orden general [122]. Sin embargo, al comparar con las curvas de brillo dadas por los borrados térmicos graduales de OSAc mostradas en la Figura 43, para un  $\Delta T = 5$  °C y una  $T_{stop}$  inicial dada a 50 °C, observamos que es importante considerar dos  $T_M$  alrededor de 210 y 420 °C.



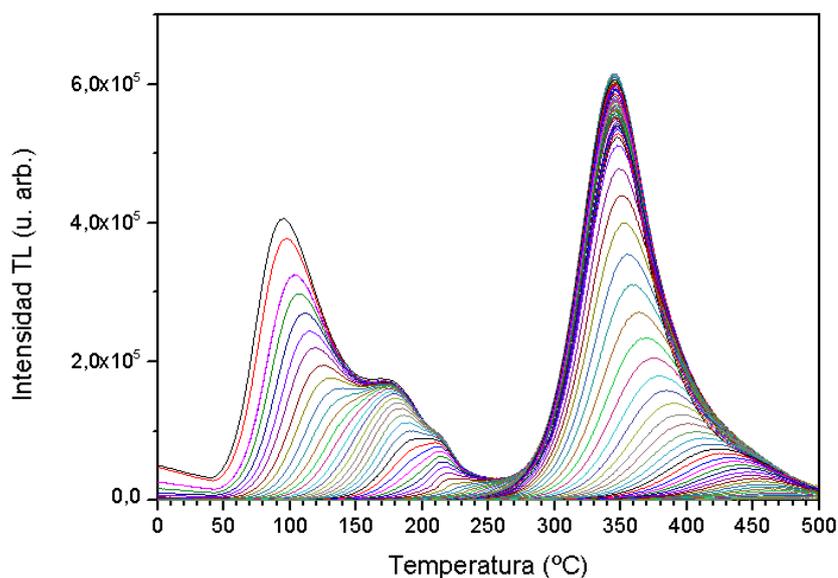
**Figura 40.** Gráfica  $T_M - T_{stop}$  correspondiente a la muestra del ópalo O7.



**Figura 41.** Curvas de brillo residuales de O7, con  $\Delta T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{\text{stop}}$  inicial =  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 42.** Gráfica  $T_M - T_{\text{stop}}$  correspondiente a la muestra del ópalo OSaC.



**Figura 43. Curvas de brillo obtenidas por los borrados térmicos graduales del ópalo OSAc,  $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  y una  $T_{\text{stop}}$  inicial dada a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

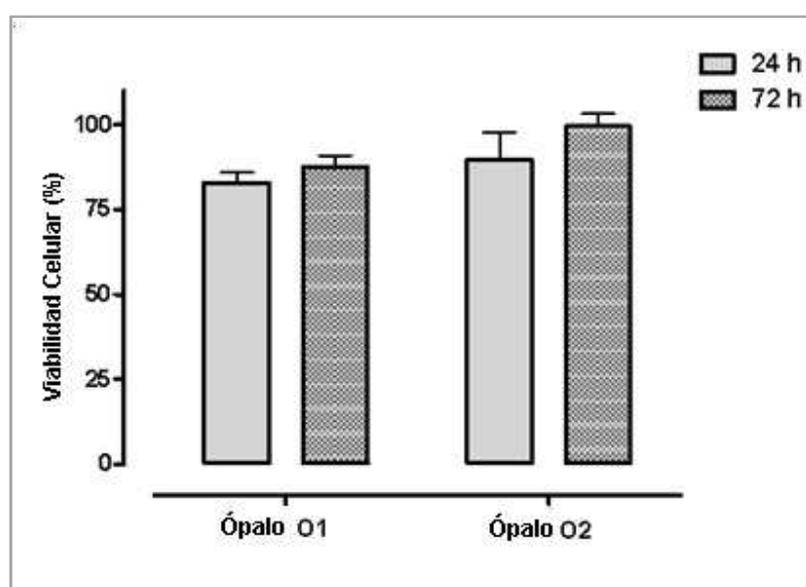
Sin duda alguna, experimentos adicionales son de gran importancia para la obtención de los parámetros cinéticos obtenidos, tales como el método de levantamiento inicial y/o realizar la deconvolución de la curva de brillo mediante un programa computacional que considere las expresiones matemáticas correspondientes a las cinéticas predichas.

### 5.3 Biocompatibilidad del ópalo

Parte de la conclusión del estudio anterior indica que los ópalos sintéticos nanocrystalinos O7 pueden tener aplicación dosimétrica en el área de medicina e inclusive ser utilizados en procedimientos clínicos *in vivo*. Por lo tanto, la investigación se complementa con un análisis de biocompatibilidad de las nanopartículas de ópalo sintético.

Dos diferentes tamaños nanométricos de partículas de ópalo-C sintetizadas en un medio básico (80 y 120 nm, ópalo O1 y O2 respectivamente) se pusieron a prueba en las mismas condiciones experimentales para aclarar el papel del tamaño de partícula en la viabilidad de

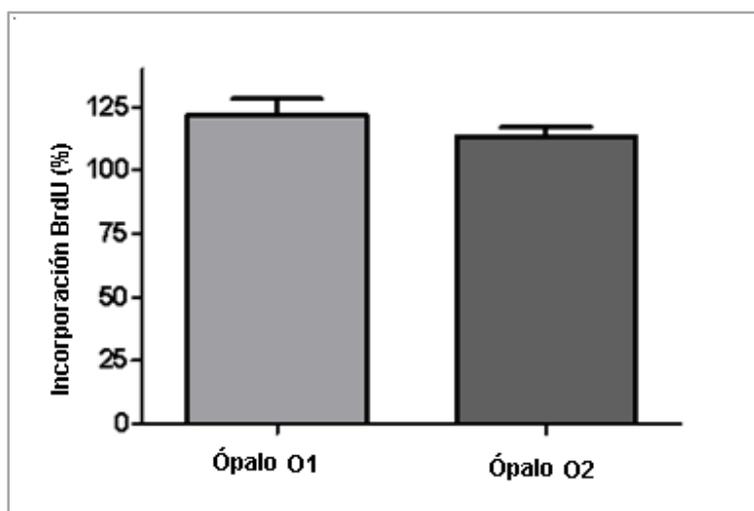
citotoxicidad por célula [101]. La Figura 44 resume el porcentaje de la viabilidad celular después de 24 y 72 h en exposición con nanopartículas de ópalo. Experimentos espectrofotométricos de las placas, donde la concentración de los polvos de ópalo fue de 0.25 µg/ml presentan el porcentaje de células vivas incubadas con O1 y O2, aproximadamente más de 80 y 90 % respectivamente; indicando que no hay diferencia estadísticamente significativa ( $P > 0.05$ ) entre ambos grupos de nanopartículas de ópalos durante los dos periodos de tiempo evaluados. Por lo tanto, existe un bajo efecto citotóxico hacia las células 3T3. La viabilidad celular aparente no presenta cambio significativo en el tamaño de las partículas de ópalos.



**Figura 44. Efecto de las nanopartículas de ópalo en la reducción de MTT. No se encontraron diferencias significativas entre los grupos ( $P > 0,05$ ) [101].**

Las mismas nanopartículas de ópalo se pusieron a prueba para evaluar la posibilidad de un efecto genotóxico y los resultados se muestran en la Figura 45. El porcentaje de BrdU incorporado en las células expuestas se traduce como un daño menor al ADN de las células. El reactivo de BrdU es un análogo del nucleótido timidina que está sustituido por la timidina durante el proceso de replicación (síntesis de ADN), así que cuando el ADN se daña, la BrdU no puede incorporarse a la cadena de ADN durante el proceso de replicación que indica un

efecto genotóxico. Esto es, el porcentaje de incorporación de BrdU en las células indica que la exposición del ópalo nanocristalino no causó daños irreparables en el ADN que muestre una diferencia significativa ( $P = 0.0931$ ).



**Figura 45. Histograma que muestra el porcentaje de incorporación de BrdU en NIH 3T3-células expuestas a nanopartículas de los ópalo O1 y O2 [101].**

Dentro de la limitación del presente estudio se concluye que las nanopartículas de ópalos cristalinos con 80 a 120 nm de diámetro no son citotóxicos ni genotóxicos en células de los fibroblastos de ratón.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron que el diamante PLICVD tiene un considerable potencial para su aplicación en dosimetría de radiaciones. La respuesta termoluminiscente en función de la dosis exhibe un comportamiento lineal en el intervalo de 10 a 12800 Gy de irradiación con partículas beta. El desvanecimiento de la TL indica una pérdida de señal del 62 % al transcurrir 4 d entre la irradiación y la lectura de TL de la muestra. Además, la reusabilidad examinada muestra una variación menor que 5 % en los últimos 10 ciclos de irradiación-lectura de TL. Propiedades termoluminiscentes que se tienen que considerar sobre todo en calibraciones dosimétricas del material.

El ópalo O7 presenta buena reproducibilidad de TL e indica la presencia del fenómeno LP. La curva de decaimiento de LP presenta un comportamiento lineal con respecto a la dosis de irradiación desde 0.25 hasta 8 Gy. Esto indica que el ópalo O7 es candidato promisorio para ser utilizado como dosímetro LP con aplicación en dosimetría clínica y personal. El otro ópalo llamado OSAc, muestra emisión de TL en un amplio intervalo de temperatura, manifestando al menos 5 picos de TL. La intensidad de TL de este material con respecto a la dosis presenta un comportamiento sublineal en todo el intervalo de dosis (de 1 a 256 Gy). Con una calibración adecuada, el ópalo OSAc puede ser usado como dosímetro de radiaciones. Además, se demuestra que la hidratación de ambos ópalos no se pierde bajo el calentamiento realizado en la lectura de TL ni a causa de la preirradiación de 1 kGy. Más aún, un estudio citotóxico y genotóxico de los ópalos nanocristalinos fueron realizados para células de ratón, los cuales indican que estas muestras no ocasionan desgaste celular ni daño irreparable al ADN de las células. Sin duda, los materiales utilizados muestran ser idóneos para avanzar en las prácticas relacionadas con el uso de radiación, principalmente en los campos de biomedicina para mediciones dosimétricas *in situ*, *in vivo* y en tiempo real.

Por otro lado, los parámetros cinéticos de las curvas de brillo correspondientes a los materiales estudiados muestran estar compuestas de curvas de brillo individuales que siguen la cinética de segundo orden para el caso de las nanopartículas de diamante y una cinética de orden general en ambos ópalos nanocristalinos.

## **PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES**

Llevar a cabo un estudio sistemático para establecer un tratamiento que optimice las propiedades termoluminiscentes de las películas de diamante sintetizadas por PLICVD, que reduzca entre otras cosas el cambio de sensibilidad que exhiben en la Figura 24.

Caracterización de las muestras estudiadas en este trabajo, por medio de la técnica luminiscencia ópticamente estimulada.

Estudiar sistemáticamente el comportamiento de los picos de TL individuales obtenidos en las curvas de brillo del diamante en función de la dosis y del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura.

El desvanecimiento de las trampas menos profundas de las películas de diamante puede investigarse para dosimetría de LP de dosis altas.

La forma de las curvas de brillo del ópalo dependen de las condiciones de síntesis, por lo que resulta atractivo llevar a cabo un estudio exhaustivo enfocándose específicamente en sintetizar ópalos en distintas condiciones, de manera que se obtengan características termoluminiscentes de acuerdo a requerimientos específicos.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Benabdesselam, M., Serrano, B., Iaconni, P., Wrobel, F., Lapraz, D., Herrault, J., Butler, J. E. *Radiat. Prot. Dosim.* 120 (2006) 87.
- (2) Apátiga, L. M., Rubio, E., Rivera, E., Castaño, V. M. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4136.
- (3) Apátiga, L. M., Castaño, V. M. *Thin Solid Films.* 496 (2006) 576.
- (4) Apátiga, L. M., Rivera, E., Castaño, V. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 932.
- (5) Morales, J., Apátiga, L. M., Castaño, V. M. *Surf. Coat. Tech.* 203 (2008) 610.
- (6) Morales, J., Apátiga, L.M., Castaño, V. M. *Rev. Adv. Mater.* 21 (2009) 14-34.
- (7) Morales, J., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Salcido-Romero, E. G., Castaño, V. M. *Radiat. Prot. Dosimetry.* 139 (2010) 580-583.
- (8) Correcher, V., García-Guinea, J., Bustillo, M. A., García, R. *Radiat. Eff. Defects Solids.* 164 (1) 2009 59–67.
- (9) Hatipoglu, M., Tuncer, Y., Kibar, R., Cetin, A., Karalı, T., Can, N. *Phys. B* 405 (2010) 4627–4633.
- (10) Mendoza-Anaya, D., Angeles, C., Salas, P., Rodríguez, R., Castaño, V. M. *Nanotechnol.* 14 (2003) L1–L4.
- (11) Koul, D. K. *J. Phys.* 7 (6) (2008) 1209-1229.
- (12) Preusser, F., Chithambo, M. L., Götte, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E. J., Susino, G. J., Wintle, A. G. *Earth-Sci. Rev.* 97 (2009) 184–214.
- (13) Mendoza-Anaya, D., González-Martínez, P., Rodríguez-Lugo, V., Martínez, E., Castaño, V. M. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 10 (1999) 623-625.
- (14) Burruel-Ibarra, S. E., Bernal, R., Díaz-Flores, L. L., Cruz-Vázquez, C., Orante-Barrón, V. R., Castaño, V. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1278 (2010) S08-13.
- (15) Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction.* Oxford (2009).

- (16) Sciortino, S. Riv. Nuovo Cimento 22 (10) (1999) 1-89.
- (17) Spear, K. E. J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 171.
- (18) Qiu, S. L., Marcus, P. M. J. Phys.: Condens. Matter. 23 (21) (2011) 215501.
- (19) Chakraborty, R., Sharma, S. C. Phys. B: Condens. Matter. 406 (22) (2011) 4170–4174.
- (20) Sato, Y., Terauchi, M., Inami, W., Yoshiasa, A. Diam. Relat. Mat. 25 (2012) 40–44.
- (21) Gong, J. H., Lin, S. X., Li, W., Gao, J. Appl. Mech. Mater. 229-231 (2012) 74-77.
- (22) May, P. W. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 558 (2000) 473-495.
- (23) Green, D. W., Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-Hill (2008).
- (24) Yu Luk'yanov, A., Ral'chenko, V. G., Khomich, A. V., Serdtsev, E. V., Volkov, P. V., Savel'ev, A. V., Konov, V. I. Quantum Electron. 38 (2008) 1171.
- (25) Gastélum, S., Cruz-Zaragoza, E., Chernov, V., Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 260 (2007) 592–598.
- (26) McKeever, S. W. S. M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 184 (2001) 29-54.
- (27) McKeever, S. W. S., Moscovitch, M. Townsend, P. D. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. Ashford (1995).
- (28) Nam, T. L., Keddy, R. J., Burns, R. C. Med. Phys. 14 (4) (1987) 596-601.
- (29) Cruz-Zaragoza, E., Favalli, A., Gastélum, S., Furetta, C., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. Radiat. Eff. Defects Solids. 164 (4) (2009) 211–217.
- (30) Ferro, S. J. Mater. Chem. 12 (2002) 2843–2855.
- (31) Bachmann, P. K., Leers, D., Lydtin, H. Diam. Relat. Mater. 1 (1991) 1-12.
- (32) Balmer, R. S., Brandon, J. R., Clewes, S. L., Dhillon, H. K., Dodson, J. M., Friel, I., Inglis, P. N., Madgwick, T. D., Markham, M. L., Mollart, T. P., Perkins, N., Scarsbrook, G.

- A., Twitchen, D. J., Whitehead, A. J., Wilman, J. J., Woollard, S. M. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 364221.
- (33) Ostrooumov, M., *Spectroc. Acta Pt A* 68 (2007) 1070–1076.
- (34) Aguilar-Reyes, B. O., Ostrooumov, M., Fritsch, E. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 22 (3) (2005) 391-400.
- (35) Fritsch, E., Gaillou, E., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Ostrooumov, M. *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 3957–3960.
- (36) Gaillou, E., Fritsch, E., Aguilar-Reyes, B., Rondeau, B., Post, J., Barreau, A. Ostrooumov, M. *Am. Miner.* 93 (2008) 1865–1873.
- (37) Masalov, V. M., Sukhinina, N. S., Emel'chenko, G. A. *Phys. Solid State*, 53 (6) (2011) 1135–1139.
- (38) Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to ceramics*. USA, 1976.
- (39) Samarov, É. N., Mokrushin, A. D., Masalov, V. M., Abrosimova, G. E., Emel'chenko, G. A. *Phys. Solid State.* 48 (7) (2006) 1280–1283.
- (40) Bhandari, R., Process of preparation of synthetic fire opal. United States. Patent Application Publication. Pub. No. US 2006/0084563 A1.
- (41) Voshchinskii, Y. A., Gorelik, V. S. *Inorg. Mater.* 48 (2) (2012) 150–155.
- (42) Boyko, V., Dovbeshko, G., Fesenko, O., Gorelik, V., Moiseyenko, V., Romanyuk, V., Shvets, T., Vodolazkyy, P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 535 (2011) 30–41.
- (43) Vlasov, Y. A., Bo, X., Sturm, J. C., Norris, D. J. *Nature* 414 (2001) 289-293.
- (44) Saika-Voivod, I., Sciortino, F., Grande, T., Poole, P. H., *Phys. Rev. E.* 70 (2004) 061507.
- (45) Jones, J. B., Segnit, E. R. *Aust. J. Earth Sci.* 18 (1971) 57.
- (46) Cady, S. L., Wenk, H. R., Downing, K. H. *Am. Miner.* 81 (1996) 1380-1395.
- (47) Lemmens, H., Czank, M., Tendeloo, G. V., Amelinckx, S. *Phys Chem Miner.* 27 (2000) 386-397.
- (48) Kihara, K. *Phys Chem Miner.* 22 (1995) 223-232.
- (49) Graetsch, H. Flörke, O. W. *Zeitschrift für Kristallographie.* 195 (1-2) (1991) 31-48.
- (50) Schnurre, S. M., Grobner, J., Schmid-Fetzer, R. *J. Non-Cryst. Solids* 336 (2004) 1–25.
- (51) Sanders, J.V. *Nature* 204 (1964) 1151.

- (52) Brinker, C. J., Scherer, G. W. *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. USA, 1990.
- (53) Jones, B., Renaut, R. W. J. *Sediment. Res.* 74 (1) (2004) 117–128.
- (54) Bolis, V., Fubini, B., Marchese, L., Martra, G., Costa, D. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87 (1991) 497-505.
- (55) Hernán Míguez García. Los ópalos artificiales como cristales fotónicos. Memoria de Tesis. Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- (56) M.D. Sacks and T.Y. Tseng. *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 526 (1984).
- (57) Zhuravlev, L. T. *Colloid Surf.* 74 (1993) 71.
- (58) Mayoral, R., Requena, J., Moya, J. S., López, C., Cintas, A., Míguez, H., Meseguer, F., Vázquez, L., Holgado, M., Blanco, Á. *Adv. Mater.* 9 (3) (1997) 257–260.
- (59) Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S., Colvin, V. L. *Chem. Mater.* 11 (8) (1999) 2132-2140.
- (60) Gates, B., Qin, D., Xia, Y. *Adv. Mater.* 11 (6) (1999) 466.
- (61) Cong, H., Cao, W. *Langmuir.* 19 (20) (2003) 8177
- (62) Wong, S., Kitaev, V., Ozin, G. A. *J. Am. Chem Soc.* 125 (50) (2003) 15598
- (63) Chabanov, A. A., Jun, Y., Norris, D. J. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3573.
- (64) Holgado, M., García-Santamaría, F., Blanco, A., Ibisate, M., Cintas, A., Míguez, H., Serna, C. J., Molpeceres, C., Requena, J., Mifsud, A., Meseguer, F., López, C. *Langmuir* 1999, 15, 4701-4704.
- (65) Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. J. *Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62.
- (66) Karpov, I. A., Samarov, É. N., Masalov, V. M., Bozhko, S. I., Emel'chenko, G. A. *Phys. Solid State* 47 (2) (2005) 347–351.
- (67) Iler, R.K., *The chemistry of Silica*. USA (1979).
- (68) Pontoni, D., Narayanan, T., Rennie, A. R. *Langmuir* 18 (2002) 56-59.
- (69) Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitienė, M., Juškėnas, R., Kareiva, A. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*. 10, (4) (2004) 287-290.
- (70) Wang, X. D., Shen, Z. X., Sanga, T., Chenga, X. B., Lib, M. F., Chena, L. Y., Wang, Z. *S. J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 23–29.
- (71) Chengru, S., Manqi, T., Tombrello, T. A. *J. Non-Cryst. Solids.* 104 (1) (1988) 85–94.

2933.

(72) Mckeever, S.W. S., Chen, R. Radiat. Meas. 27 (5-6) (1997) 625-661.

(73) Ranogajec-Komor, M. Radiat. Saf. Manage. 2 (1) 2002 2-16.

(74) Chen, R. J. Mater. Sci. 11 (1976) 1521-1541.

(75) Mckeever, S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press. 1985.

(76) Furetta, C. *Handbook of thermoluminescence*. World Scientific. 2003.

(77) Furetta, C., Weng, P. S. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific. 1998.

(78) Ranogajec-Komor, M. *New techniques for the detection of nuclear and radioactive agents*. Springer. 2009 97-111.

(79) Eremenko, A. N., Obraztsova, I. I., Eremenko, N. K. J. Appl. Chem. 83 (1) (2010) 154–156.

(80) Karczmarzka, A., Mitura-Nowak, M., Kulij, M., Marczewska, B., Marszałek, B. Phys. Status Solidi A. 209 (9) (2012) 1774–1778.

(81) Preciado-Flores, S., Schreck, M., Meléndrez, R., Chernov, V., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Brown, F., Barboza-Flores, M. Phys. Stat. Sol. (a) 202 (2005) 2206.

(82) Munford, J. W., Apátiga, L. M., Golzarri, J. I., Castaño, V. M. Mater. Lett. 37 (1998) 330.

(83) Benabdesselam, M., Petitfils, A., Wrobel, F., Mady, F., Marcié, S., Gheeraert, E. Diam. Relat. Mat. 20 (2011) 520–522.

(84) Tromson, D. Rebisz-Pomorska, M., Tranchant, N., Isambert, A., Moignau, F., Moussier, A., Marczewska, B., Bergonzo, P. Diam. Relat. Mat. 19 (7-9) (2010) 1012-1016.

(85) Wang, L., Ouyang, X. P., Fan, R. Y., Jin, Y. J., Zhang Z. B., Pan H. B., Liu, L. Y., Lü, F. X., Bu, R. A. Chin. Phys. B. 17 (10) (2008) 3644.

(86) Meakins, R. L., Clark, G. J., Dickson, B. L. Am. Miner. 63 (1978) 737-743.

(87) Furetta, C. *Questions and Answers on Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL)*. World Scientific. 2008.

(88) Brito, H. F., Hölsä, J., Jungner, H., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., Rodrigues, L. C. V. Opt. Mater. Express 2 (3) (2012) 287.

- (89) Pérez Salas, R., Meléndrez, R., Aceves, R., Barboza-Flores, M. *Appl. Phys. Lett.* 63 (22) (1993) 3017-3019.
- (90) Meléndrez, R., Schreck, M., Chernov, V., Preciado-Flores, S., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M. *Phys. Stat. Sol. A.* 203 (12) (2006) 3167–3172.
- (91) Gorelika, V. S., Esakovb, A. A., Zsavitiski, I. *Inorg. Mater.* 46 (2010) 639–643.
- (92) Dion, I., Baquey, C., Monties, J. R. *Int. J. Artif. Organs* 16 (1993) 623-627.
- (93) Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W. W., Kruckeberg, L., Kania, D. R. *Biomaterials.* 16 (1995) 483-488.
- (94) Pierson, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD). Principles, Technology, and Applications.* Noyes Publications. 1999.
- (95) Nebel, C. E., Shin, D., Rezek, B., Tokuda, N., Uetsuka, H., Watanabe, H. *J. R. Soc. Interface.* 4 (2007) 439–461
- (96) Wei, C., Wei-Ju, P., Min-Sheng, H. *Surf. Coat. Technol.* 224 (2013) 8–17
- (97) Descamps, C., Tromson, D., Tranchant, N., Isambert, A., Bridier, A., De Angelis, C., Onori, S., Bucciolini, M., Bergonzo, P. *Radiat. Meas.* 43 (2008) 933–938.
- (98) Choi, H. S., Kim, Y. J., Song, M., Song, M. K., Ryu, J. C. *Toxicol. Environ. Health Sci.* 3 (2011) 7–13.
- (99) Yu, K. O., Grabinski, C. M., Schrand, A. M., Murdock, R. C., Wang, W., Gu, B., Schlager, J. J., Hussain, S. M. *J Nanopart. Res.* 11 (2009) 15–24.
- (100) Tang, F., Li, L., Chen, D. *Adv. Mater.* 24(2012) 1504–1534.
- (101) Hernández-Ortiz, M., Acosta-Torres, L. S., Hernández-Padrón, G., Mendieta, A. I., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Castaño, V. M. *BioMed. Eng. OnLine.* 11 (2012) 78.
- (102) Costa, C. A. R., Valadares, L. F., Galembeck, F. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 371–376.
- (103) Gao, H., Yang, J. *Mod. Appl. Sci.* 4 (9) (2010) 152-156.
- (104) Guthrie, Jr. G. D., Bish, D. L., Reynolds, Jr. R. C. *Am. Miner.* 80 (1995) 869.
- (105) Ilieva, A., Mihailova, B., Tsintsov, Z., Petrov, O. *Am. Mineralogist.* 92 (2007) 1325.
- (106) Graetsch, H., Gies, H., Topalovi, I. *Phys. Chem. Miner.* 21 (1994) 166.

- (107) Katumba, G., Mwakikunga, B. W., Mothibinyane, T. R. *Nanoscale Res. Lett.* 3, (2008) 421.
- (108) Ocaña, M., Fornés, V., Serna, C. J. J. *Non-Cryst. Solids* 107 (2-3) (1989) 187-192.
- (109) Cortés Escobedo, C. A. *Caracterización de Ópalos Naturales, Reproducción del Fenómeno de Opalescencia a Partir del Proceso Sol-gel y Diseño de un Sistema de Medición de Opalescencia*. Instituto Politécnico Nacional, México. 2005.
- (110) Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C. *Numerical and practical exercises in thermoluminescence*. Springer. 2006.
- (111) Hernández-Ortiz, M., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Morales, J., Castaño, V. M. J. *Superhard Mater.* 34(4) (2012) 234–238.
- (112) Le Chevalier, T., Arriagada, R., Quoix, E., Ruffie, P., Martin, M., Tarayre, M., Lacombe-Terrier, M. J., Jean-Yves, D. Agnés, L. J. *Natl. Cancer Inst.* 83 (1991) 417-423.
- (113) Duarte, C.L., Sampa, M. H. O., Rela, P. R., Silveira, C. G. *Proc. Int. Sym. Radiat. Technol. Conserv. Environ. IAEA-SM-350/13* (1998) 203-210.
- (114) Arvanitoyannis, I. S. *Irradiation of Food Commodities: Techniques, Applications, Detection, Legislation, Safety and Consumer Opinion*. Elsevier Inc. 2010.
- (115) Badavi, F. F. *Acta Astronaut.* 83 (2013) 18–26
- (116) Cruz-Zaragoza, E., Gastélum, S., Quispe, R., Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M. *Phys. Status Solidi A*. 207 (9) (2010) 2114–2118.
- (117) Kitis, G., Gomez-Ros, J., Tuyn, J.W.M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1999) 2636.
- (118) James, F., Roos, M. (1981). MINUIT, CERN. Program Library entry D506.  
<http://root.cern.ch>.
- (119) Harvey, J. A., Rodrigues, M. L., Kearfott, K. J. *Appl. Radiat. Isot.* 69 (2011) 1282.
- (120) Chernov, V., Piters, T., May, P. W., Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M. *Phys. Status Solidi A* 207 (9) (2010) 2119–2124.
- (121) Chen, R., Leung, P. L. Modelling the pre-dose effect in thermoluminescence. *Radiat. Prot. Dosim.* 84 (1-4) (1999) 43–46.
- (122) Mckeever, S. W. S. *Phys. Stat. sol. (a)* 62, 331 (1980).

## ANEXOS

Las publicaciones obtenidos y relacionados con el tema de tesis, son descritas a continuación.

### **Publicaciones Internacionales.**

*Study of afterglow and thermoluminescence properties of synthetic opal-c nanoparticles for in vivo dosimetry applications.* Marlen Hernández-Ortiz, Laura S. Acosta-Torres, Rodolfo Bernal, Catalina Cruz-Vázquez and Víctor M. Castaño. Proceeding 2013 MRS Fall. MRS Proceedings, 1530, mrsf12-1530-xx07-40 doi:10.1557/opl.2013.205. ISSN: 1946-4274.

*Biocompatibility of crystalline opal nanoparticles.* M. Hernández-Ortiz, L.S. Acosta-Torres, G. Hernández-Padrón, I. Mendieta, R. Bernal, C. Cruz-Vázquez and V. M. Castaño. BioMedical Engineering OnLine, 11 (78) (2012) 22.

*Nanostructured synthetic opal-c.* M. Hernández-Ortiz; G. Hernández-Padrón; R. Bernal; C. Cruz-Vázquez; M. Vega-González and Víctor Castaño. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 7 (3) (2012) 1297-1302.

*High dosage TL diamond dosimeters.* M. Hernández-Ortiz, R. Bernal, C. Cruz-Vázquez, J. Morales y V. M. Castaño. Journal of Superhard Materials (Sverkhtverdye Materialy). 34 (4) (2012) 234-238.