

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**Síntesis y caracterización de ZnO:X (X= Li, Eu) y estudio de sus
propiedades luminiscentes**

TESIS

Que para obtener el grado de:

1942

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

M. en C. Jorge Luis Iriqui Razcón

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 2017

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

*A mis padres Ana y Luis, por su
amor incondicional y su apoyo
absoluto en todo momento.*

*A mis abuelos, Manuel "Japonés"
por su apoyo desde donde se
encuentre, siempre está en mis
pensamientos; a Gloria, Lupe y Cruz
por todo su gran amor y por las
enseñanzas que con su experiencia
me han compartido.*

AGRADECIMIENTOS

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

A esos dos pegotes que tengo desde que nacieron y por todos los momentos buenos y malos que hemos pasado, José y Joel.

A Aidé, por el gran apoyo y cariño brindado en todo momento, por aguantarme y por hacerme tan feliz, preciosa aaammmmm!

A mis amigos, todas esas personas que han dejado una huella en mi ser, tantas experiencias y anécdotas que se podrían contar y mejor aún, las que no se pueden contar, GRACIAS a todos.

A todos los profesores del DIPM que directa o indirectamente contribuyeron a mi formación tanto personal como profesional.

A la Dra. Cathy y el Dr. Rodolfo Bernal por su paciencia y gran dirección académica; al Dr. Víctor Castaño por sus consejos y enseñanzas, a los doctores Víctor Orante, Alma García y Roberto Pedro Duarte por su desinteresado trabajo de revisión y sus acertadas recomendaciones.

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

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	xi
RESUMEN	xii
OBJETIVOS	xvi
INTRODUCCIÓN	2
ANTECEDENTES	6
1. Aspectos Generales del ZnO	6
2. Defectos	8
2.1. Defectos en el ZnO	8
2.2. Defectos en el ZnO:Eu y ZnO:Li	9
3. Fotoluminiscencia	11
3.2. Fotoluminiscencia de ZnO	12
3.3. Fotoluminiscencia de ZnO:Eu y ZnO:Li	13

4. Termoluminiscencia	20
4.1. Modelo de cinética de primer orden (Randall y Wilkins)	25
4.2. Modelo de cinética de segundo orden (Garlick-Gibson)	26
4.3. Termoluminiscencia del ZnO	28
4.4. Termoluminiscencia del ZnO:Eu y ZnO:Li	32
5. Usos y aplicaciones en dosimetría de radiaciones	35
EXPERIMENTAL	37
Materiales	37
Métodos	37
Síntesis de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu	37
Fabricación de pastillas de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu	38
Tratamiento Térmico de las Pastillas Fabricadas	38
Caracterización	39
Microscopia electrónica de barrido (MEB)	39
Difracción de rayos X (DRX)	39
Fotoluminiscencia (FL)	40

Luminiscencia térmicamente estimulada (TL)	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
Síntesis de los materiales	42
ZnO:Li	42
Microscopia electrónica de barrido	42
Difracción de rayos X	44
Fotoluminiscencia	45
Reflectancia difusa	46
Caracterización termoluminiscente	49
ZnO:Eu	56
Microscopia electrónica de barrido	56
Difracción de rayos X	57
Fotoluminiscencia	58
Reflectancia difusa	58
Caracterización termoluminiscente	59
CONCLUSIONES	77

PERSPECTIVAS	80
REFERENCIAS	81
ANEXOS	85
Publicaciones	85
Presentación de trabajos en congresos	86

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura hexagonal del ZnO.	7
2	Transiciones ocurridas durante el proceso de fotoluminiscencia.	12
3	Fotoluminiscencia de ZnO y ZnO dopado con Li a distintas concentraciones, obtenido por reacción de estado sólido.	15
4	FL de ZnO:Li tratado térmicamente a 800 °C en a) aire, b) N ₂ y c) He.	16
5	Fotoluminiscencia de Zn _{1-x} Li _x O (x = 0, 1, 3, 6, 9 y 15%) excitado con $\lambda=230$ nm.	17
6	Espectro de FL de a) ZnO, b) ZnO:Li (5%), c) ZnO:Li (10%) y d) ZnO:Li (15%).	18
7	Espectro de FL de ZnO:Eu excitado con $\lambda=393$ nm.	19
8	Fotoluminiscencia de ZnO:Eu (3%) tratado térmicamente a 1000 °C obtenido utilizando una longitud de onda de excitación de 394 nm.	20
9	Proceso de fosforescencia. BC = banda de conducción, BV = banda de valencia, E = energía térmica de activación.	21
10	Procesos producidos durante la primera etapa de la termoluminiscencia (irradiación).	25
11	Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).	25
12	Curvas de brillo de pastillas de ZnO sinterizadas a 700 °C durante 24 horas reportadas en 2005 por Cruz-Vázquez <i>et al.</i>	29
13	Curvas de brillo de ZnO obtenido por co-precipitación, reportadas por Manam <i>et al.</i> en 2009.	30
14	Curvas de brillo de ZnO obtenido por sonicación a) pulsada y b) continúa, reportadas en 2010 por Sahu.	31
15	Curvas de brillo de pastillas de ZnO sinterizadas a 950 °C durante 24 horas reportadas en 2013 por Burruel Ibarra <i>et al.</i>	32
16	Curvas de brillo de ZnO:Eu (2 %) expuesto a rayos X reportadas en 2013	33

	por Pal y Manam.	
17	Curvas de brillo de ZnO:Eu (0.1 % mol) expuesto a rayos X reportadas en 2014 por Jagannatha Reddy <i>et al.</i>	34
18	Curvas de brillo de ZnO codopado con Eu (1 %) y Li (1 %) expuesto a rayos X reportadas en 2014 por Pal y Manaam.	35
19	Arreglo experimental para la síntesis del ZnO y ZnO: Eu, Li.	39
20	Prensa hidráulica utilizada para la fabricación de pastillas.	40
21	Horno utilizado para los tratamientos térmicos.	40
22	Equipo marca <i>RISØ TL-OSL</i> modelo <i>TL-DA-20</i> utilizado para llevar a cabo las mediciones de termoluminiscencia.	41
23	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de polvos de a) ZnO, b) ZnO:Li 5% obtenidos de la reacción y c) ZnO y d) ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h.	43
24	(a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% y (b) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. Las líneas verticales solidas corresponden al patrón de difracción de ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451) y las líneas verticales punteadas corresponden al patrón de difracción de Zn(OH) ₂ en fase wulfgita (ICDD 038-0385).	44
25	Espectros de FL de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h utilizando una longitud de onda de excitación de 325 nm.	46
26	Espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente por 24 horas.	48
27	Gráficas de $(Fhv)^2$ en función de hv obtenido para polvos de a) ZnO y b) ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 horas.	48
28	Curvas de brillo de ZnO:Li 5% expuesto a una dosis de 100 Gy tratado térmicamente 700 °C, 800 °C y 900 °C por 24 h.	50
29	Curvas de brillo de ZnO:Li 1.5%, ZnO:Li 3% y ZnO:Li 5% expuesto a una dosis de 100 Gy y tratado térmicamente a 900 °C por 24 h.	50
30	Curvas de brillo de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por	51

	24 horas, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta.	
31	Curvas de brillo (a) y respuesta de TL en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Li 5% TT a 900 °C.	52
32	TL integrada en función del ciclo de irradiación lectura de TL para muestras de ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 950 °C durante 24 h.	53
33	TL integrada en función del ciclo de 100 Gy de irradiación - lectura de TL, para muestras de ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 900 °C durante 24 h y con un posterior tratamiento térmico durante 30 min.	54
34	(a) Curvas de brillo y (b) TL integrada en función de tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL de una muestra de ZnO:Li 5%. La dosis de irradiación utilizada fue de 100 Gy.	55
35	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de polvos de a) ZnO, b) ZnO:Eu 1% obtenidos de la reacción y c) ZnO y d) ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h.	56
36	(a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% y (b) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451) y las líneas verticales punteadas corresponden al patrón de difracción de Zn(OH) ₂ en fase wulfingita (ICDD 038-0385).	57
37	Espectros de FL de ZnO y ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h utilizando una longitud de onda de excitación de 360 nm.	59
38	(a) Espectros de reflectancia difusa y gráficas de $(F_{hv})^2$ en función de $h\nu$ de polvos de (b) ZnO y (c) ZnO:Eu 1% tratados térmicamente por 24 h.	60
39	Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Eu 1% tratadas térmicamente a 700 y 900 °C durante 24 h. Previo a la lectura de termoluminiscencia, las muestras se expusieron a una dosis de 100 Gy de partículas beta.	61
40	Curvas de brillo de pastillas de ZnO y ZnO:Eu 1% tratadas térmicamente a 900 °C durante 24 h. Previo a la lectura de termoluminiscencia, las	62

- muestras se expusieron a 100 Gy de partículas beta.
- 41** Curvas de brillo (a) y TL integrada (b) de ZnO:Eu 1 % tratado térmicamente a 900 °C, en función de la dosis de irradiación con partículas β en el rango de dosis de 1-100 Gy. **63**
- 42** Curvas de brillo (a) y su TL integrada en función de la dosis de irradiación (b) de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente a 900 °C obtenidos al irradiar las muestras con partículas β en un rango de dosis de 6.25-1600 Gy. **64**
- 43** Curvas de brillo de ZnO:Eu 1% obtenidas al exponer la muestra a 25 Gy de radiación beta. La curva de brillo en color negro corresponde a la TL de la muestra sin haberse utilizado previamente, mientras que la curva de brillo en línea roja corresponde a la muestra después de haberse utilizado para medir su TL a varias dosis en el rango desde 6.25 hasta 1,600 Gy. **65**
- 44** Termoluminiscencia (TL) integrada (TLI) en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL; de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente y siendo expuesto a una dosis de 50 Gy de partículas β previo a cada lectura de TL. **66**
- 45** (a) Desvanecimiento de la señal de termoluminiscencia (TL) de ZnO:Eu 1% en un periodo de 4 días y, (b) TL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL. La dosis de irradiación utilizada fue de 50 Gy. **67**
- 46** Gráfica T_{Max} vs T_{Stop} de una pastilla de ZnO:Eu (1 %). **69**
- 47** (a) Luminiscencia persistente de una muestra de ZnO:Eu (1%) irradiada con 100 Gy de partículas beta. (b) Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de 1 a 200 Gy. **70**
- 48** (a) Curvas de brillo y (b) TL integrada de ZnO:Eu 1% en función de la dosis de irradiación en el rango de dosis de 1 a 200 Gy. Cada curva de brillo se registró después de llevar a cabo una lectura de la luminiscencia persistente durante 10 min. **71**
- 49** Curvas de brillo de ZnO:Eu 1%, obtenidas utilizando diferentes razones **73**

de calentamiento. En ambos casos la muestra se expuso a 100 Gy de radiación beta.

- 50** Representación esquemática de los factores geométricos de una curva de brillo.

74

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Tamaño de partícula de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% obtenidos de la reacción, y de polvos tratados térmicamente (se indican como TT).	45
2	Tamaño de partícula de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% obtenidos de la reacción, y de polvos tratados térmicamente (se indican como TT).	58
3	Factores geométricos utilizados para la determinación de los parámetros cinéticos.	74
4	Valores calculados para las energías de activación y los factores de frecuencia para ZnO:Eu 1%..	75

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nuevos fósforos de ZnO:Li y ZnO:Eu, mediante un método químico de precipitación controlada, y se estudió el efecto del dopante sobre sus propiedades termoluminiscentes respecto a las de ZnO. El tratamiento químico con litio se llevó a cabo con cloruro de litio, usando concentraciones de 1.5 %, 3 % y 5 % en peso (ZnO:Li 1.5%, ZnO:Li 3% y ZnO:Li 5%). Para el dopaje con europio se utilizó cloruro de europio con concentración de 1 % en peso (ZnO:Eu 1%). Los polvos obtenidos se sometieron a tratamientos térmicos a 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 h en atmósfera de aire. Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos indican que todos presentan una estructura hexagonal tipo zincita. Los espectros de FL mostraron que el Eu y el Li se incorporaron a la estructura cristalina de ZnO.

El ancho de la banda de energía prohibida de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu resultó ser muy similar, con un valor de 3.22- 3.24 eV, mostrando que no se produjeron cambios significativos en el ancho de la banda de energía prohibida debido a la incorporación del Eu y Li en la estructura cristalina de ZnO.

El ZnO dopado con Li al 5 % presentó una buena señal de termoluminiscencia (TL) con un máximo localizado a una temperatura ideal para ser utilizado en dosimetría de radiaciones. Asimismo, presentó una respuesta a la dosis con tendencia lineal en el intervalo de 50 a 1600 Gy. El material mostró un comportamiento anómalo en los estudios de reusabilidad debido al incremento de la sensibilidad entre cada ciclo de irradiación-lectura de TL.

El ZnO dopado con Eu al 1 % presentó una curva de brillo con tres máximos. Uno de los máximos se encuentra a temperatura adecuada para dosimetría de radiaciones y el material exhibió un comportamiento lineal en el rango de dosis de 1.0 a 100 Gy, el cual es ideal para ser utilizado específicamente en radioterapia. Adicionalmente, el estudio de reusabilidad reveló una buena respuesta para este material ya que en diez ciclos repetitivos de irradiación-lectura de TL tuvo una sensibilización del 10 % y además presentó un bajo desvanecimiento de la señal al almacenar el material en condiciones ambientales con una dosis mínima detectable de 84 mGy.

ABSTRACT

In the present work new phosphorus of ZnO:Li and ZnO:Eu were synthesized by a chemical method of controlled precipitation, and the effect of dopants on their thermoluminescence properties was studied with regard of the ones of ZnO. Chemical treatment with lithium was carried out with lithium chloride using concentrations of 1.5 %, 3 % y 5 % in weight (ZnO:Li 1.5%, ZnO:Li 3% and ZnO:Li 5%). For the doping with europium, europium chloride was used with a concentration of 1 % in weight (ZnO:Eu 1%). Powders obtained were submitted to thermal treatment at 700 °C, 800 °C y 900 °C during 24 h in air atmosphere. X ray diffraction patterns of materials obtained point out that all of them present a hexagonal structure in type of zincite. PL spectrum showed that Eu and Li are incorporated in the crystalline structure of ZnO.

The bandgap of ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu turned out to be very similar with a value of 3.22- 3.24 eV, showing that no significative changes were produced in the width of the bandgap due to incorporation of Eu and Li in the crystalline structure of ZnO.

ZnO:Li 5 % presented a thermo luminescence (TL) signal with a maximum localized at an ideal temperature to be used in radiation dosimetry. Likewise, reports an answer to dose with linear tendency at range from 50 to 1600 Gy. The material showed an anomalous behavior in the reusability studies due to the increase of sensitivity between every cycle of irradiation – reading of TL.

ZnO doped at 1 % presented a glow curve with three maximums. One of the maximums it's found at an adequate temperature for radiation dosimetry and the material exhibited a linear behavior in the dose range of 1.0 to 100 Gy, which is ideal to be used

specifically in radiotherapy. Additionally, reusability study revealed a good answer for this material, as in ten repetitive cycles of irradiation – reading of TL it had a sensitization of 10 % and also presented a low fading of the signal when the material was stored in environmental conditions with a minimal detectable dose of 84 mGy.

OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

Llevar a cabo un estudio sistemático de los efectos que produce la incorporación de diferentes concentraciones de impurezas de europio y litio, sobre las propiedades termoluminiscentes de ZnO y correlacionarlas con la estructura electrónica del material.

1.1.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar nuevos fósforos de ZnO impurificado con diferentes concentraciones de litio (ZnO:Li) y europio (ZnO:Eu) por un método químico de precipitación controlada.
- Llevar a cabo la caracterización estructural y morfológica de las muestras de ZnO:Li y ZnO:Eu.
- Llevar a cabo estudios de fotoluminiscencia del ZnO:Li y ZnO:Eu.
- Estimar el efecto que produce la incorporación del dopante sobre el ancho de banda de energía prohibida del ZnO.
- Obtener las propiedades termoluminiscentes de los fósforos de ZnO:Li y ZnO:Eu sintetizados

- Analizar los resultados para encontrar la correlación entre las propiedades termoluminiscentes de los fósforos obtenidos, con los posibles efectos inducidos por las impurezas de europio y litio en la banda de energía prohibida.

INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que ha sido de gran interés dentro de la comunidad científica desde hace ya varias décadas, pero en años recientes se ha incrementado el número de publicaciones, debido a que sus propiedades son de gran interés en diversas áreas tecnológicas, y además pueden modificarse controladamente en las diferentes etapas de su preparación.

El resurgimiento del interés en el ZnO es debido principalmente a la amplia gama de potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos ópticos y electrónicos; tales como, contactos óhmicos transparentes, transistores de películas delgadas transparentes, transductores y en la fabricación de estructuras que mejoran la extracción de luz en diodos emisores (LEDs). Estas propiedades aunado al hecho de que puede obtenerse con un costo económico menor, hacen al ZnO un candidato ideal para sustituir los dispositivos basados en nitruro de galio (GaN)¹.

Como ya se mencionó, tanto las propiedades ópticas como las eléctricas del ZnO pueden ser controladas y modificadas durante el proceso de su fabricación, ya sea durante la síntesis o durante procedimientos posteriores a la síntesis. Estas propiedades tienen su origen tanto en efectos intrínsecos como extrínsecos. Las propiedades intrínsecas son provocadas por las imperfecciones causadas por desplazamientos de átomos que constituyen el material (Zn y O), y las propiedades extrínsecas se relacionan con imperfecciones causadas por

dopantes/impurezas añadidas intencional y controladamente durante la preparación del material¹.

Se ha reportado la incorporación de una gran cantidad de elementos dentro de la estructura del ZnO, lo que ocasiona la modificación de algunas propiedades. Por ejemplo, átomos de Al, Ga e In en sitios de Zn y átomos de Cl y I en los sitios de O pueden resultar en la formación de niveles donadores superficiales. Por otro lado, elementos como Li, Na, K, Cu y Ag en los sitios de Zn y átomos de N, Pb, Sb y As, tienen el potencial de formar niveles aceptores profundos ¹. Además, se ha encontrado que el ZnO impurificado con tierras raras presenta mayor eficiencia luminiscente, como resultado de la transferencia de energía entre la matriz del ZnO y los iones de tierras raras, lo que ha aumentado las posibilidades de uso del ZnO para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos ^{2,3,4}.

Es sumamente importante estudiar los efectos provocados por las impurezas dentro de la estructura de los materiales, debido a que provocan la generación de nuevos estados electrónicos que modifican sustancialmente las propiedades luminiscentes del material. La dosimetría de radiaciones es una de las áreas de aplicación tecnológica en donde es esencial estudiar los efectos producidos por la incorporación de impurezas. La termoluminiscencia (TL) es una de las técnicas empleadas para determinar si un material es un buen candidato para ser utilizado en el área de dosimetría de radiaciones, y esta técnica es altamente sensible a las impurezas presentes en el material. La técnica de TL detecta y registra la cantidad de luz que emite un material, llamado “fósforo”, al ser calentado y que ha sido previamente irradiado⁵.

Las propiedades de TL del ZnO fueron estudiadas por primera vez a finales de la década de los 60's e inicios de los 70's pero sin el enfoque para una aplicación práctica, y a temperaturas menores a la ambiental^{6,7}. En 2005, Cruz-Vázquez *et al.* reportaron las propiedades de TL de ZnO obtenido por un método de precipitación controlada y resaltaron por primera vez su potencial aplicación en dosimetría de radiaciones⁸. Posterior a este trabajo, diversos autores siguieron esta línea y se enfocaron en el estudio de las propiedades de TL y en el estudio de los parámetros cinéticos del ZnO.

Por otro lado, el efecto que producen los dopantes en las propiedades termoluminiscentes del ZnO para ser utilizado en dosimetría de radiaciones se reportó por Pal *et al.* en 2006 y por Cruz-Vázquez *et al.* en 2007. Estos autores modificaron químicamente el ZnO con Yb y con Cd respectivamente, y obtuvieron propiedades de TL diferentes a las de ZnO puro^{9,10}.

Zwingel en 1972 y Nikitenko *et al.* en 2001 reportaron la respuesta termoluminiscente a bajas temperaturas (por debajo de 0 °C) de ZnO modificado con Li, enfocándose en el estudio de los defectos producidos y de los procesos de transferencia de energía^{11,12}. Hasta el momento no se ha reportado la síntesis de ZnO modificado con Li para ser utilizado como un potencial dosímetro de radiaciones. Por otra parte, Pal y Manam en 2013 y Jagganatha *et al.* en 2014 llevaron a cabo estudios de TL de ZnO dopado con Eu utilizando rayos X en bajas dosis^{13,14}. El ZnO:Eu estudiado en estos trabajos se sintetizó por los métodos co-precipitación y de solución en combustión, respectivamente. Los estudios muestran que el ZnO:Eu obtenido en ambas investigaciones exhibe una señal en forma de una banda ancha con un máximo localizado alrededor de 360 °C, el cual aumenta de intensidad en

el rango de dosis de 1 a 6 Gy. Sin embargo, a pesar de los resultados anteriores, no se encontraron en la literatura otros estudios relacionados con el efecto que produce el Eu sobre las propiedades termoluminiscentes del ZnO.

Con base a los antecedentes expuestos en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de ZnO:Li y ZnO:Eu mediante un método químico de precipitación controlada, con la finalidad de obtener materiales con propiedades termoluminiscentes mejoradas, que puedan ser útiles en la fabricación de detectores y dosímetros de radiación ionizante, además se analizó la correlación entre las propiedades termoluminiscentes de los fósforos obtenidos, con los posibles efectos inducidos por las impurezas de europio y litio en la banda de energía prohibida.

ANTECEDENTES

1. Aspectos generales del ZnO

La investigación sobre óxido de zinc (ZnO) ha ido en aumento recientemente, esto se refleja en la gran cantidad de publicaciones relacionadas con el material. Este interés se sustenta por sus perspectivas de aplicación en la optoelectrónica, debido a su banda de energía prohibida (E_g) 3.3 eV a 300 K. Algunas de estas aplicaciones optoelectrónicas del ZnO se superponen con el de GaN, otro semiconductor con E_g de 3.4 eV a 300 K, el cual es ampliamente utilizado para la fabricación de dispositivos emisores de luz verde, azul-ultravioleta y blanco. Sin embargo, el ZnO posee algunas ventajas sobre el GaN, como la facilidad para la obtención de cristales individuales de ZnO de alta calidad y su energía de enlace excitónica (60 meV). Las investigaciones sobre el ZnO se han llevado a cabo durante décadas cobrando interés periódicamente. En cuanto a su caracterización, los informes se remontan a 1935 o incluso antes. Por ejemplo, los parámetros de red de ZnO se investigaron durante muchas décadas. Del mismo modo, las propiedades ópticas y procesos en ZnO, así como su índice de refracción se estudiaron extensivamente hace mucho tiempo. Sus propiedades vibracionales, por técnicas tales como dispersión de Raman también se determinaron desde los años 30's¹⁵.

Una de las principales ventajas del material es que posee la característica de que el crecimiento de cristales es mucho más simple, resultando en un menor costo en la fabricación

de dispositivos basados en ZnO. Los métodos de crecimiento del ZnO son variados: transporte de vapor químico, crecimiento en fase de vapor, crecimiento hidrotérmico, entre otros¹⁵.

La mayoría de los compuestos binarios del grupo II-IV cristalizan con estructura cubica de zinc blenda o estructura hexagonal wurtzita, donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente sp^3 , pero este compuesto tiene un carácter iónico. El ZnO es un compuesto semiconductor del grupo II-IV cuya ionicidad reside en la frontera entre semiconductores iónicos y covalentes. El ZnO presenta tres tipos de estructura cristalina: wurtzita, zinc blenda y sal de roca. En condiciones ambientales la fase más estable es la fase wurtzita¹⁵.

La estructura hexagonal se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical (Figura 1). Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ ¹⁵.

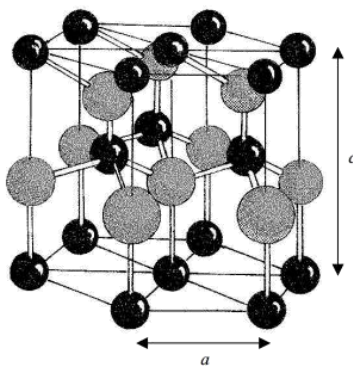


Figura 1. Estructura hexagonal del ZnO.

2. Defectos

Los defectos son imperfecciones que involucran uno o quizá varios átomos y pueden ser generados en el material mediante el movimiento de los átomos al obtener energía por algún tratamiento térmico; durante la síntesis del material, mediante la incorporación de impurezas; o intencionalmente, a través de las aleaciones¹⁶.

Según el tipo de átomo que los genera, los defectos pueden clasificarse como intrínsecos o extrínsecos; siendo los primeros aquellos que son provocados por átomos de la misma matriz y los extrínsecos los que son generados a partir de átomos incorporados (impurezas) a la matriz del material. De acuerdo al tipo de defecto de imperfección que presentan en los materiales, pueden clasificarse como sustitucionales (aquellos que toman el lugar de un átomo de la matriz del material) e intersticiales (los que ocupan un lugar en la red, donde no habría ningún otro átomo)¹⁶.

2.1. Defectos en el ZnO

Como ya se ha mencionado, las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO están estrechamente relacionadas con la concentración y el tipo de defectos en su estructura. Utilizando estudios teóricos, los principales defectos nativos o intrínsecos analizados en el ZnO son las vacancias de oxígeno (V_O), zinc intersticial (Zn_i), vacancias de zinc (V_{Zn}) y oxígeno antisitio (O_{Zn}). Cada uno de los defectos mencionados se ha estudiado por su papel en la emisión fotoluminiscente del ZnO¹⁷.

Por otro lado, estos mismos defectos también se han estudiado por el rol que juegan en la conductividad tipo n . En los primeros estudios experimentales y teóricos, el Zn_i y las V_O

fueron considerados para explicar este fenómeno, pero seguía existiendo controversia sobre el defecto que contribuye a estas propiedades. Más adelante, estudios de primeros principios proporcionaron varias ideas de las energías y las estructuras atómicas y electrónicas de los defectos nativos. La mayoría de los estudios concluyeron que el Zn intersticial tiene una alta energía de formación, aunque es un donante superficial. Las vacancias de O tienen una baja energía de formación, pero es un donante profundo que no puede producir una alta concentración de portadores de carga. Por lo tanto, ni el Zn_i ni la V_O son con seguridad, los responsables de la conductividad tipo n . Por lo tanto, la conductividad tipo n se atribuye a otro tipo de defectos tales como impurezas residuales, incluyendo impurezas de Hidrogeno, un estado metaestable de un donador superficial como V_O y defectos de complejos que implican Zn_i . Entre los defectos aceptores nativos, la V_{Zn} es la dominante¹⁸.

2.2. Defectos en el ZnO:Eu y ZnO:Li

Es importante tener control sobre la concentración de impurezas introducidas en el material (dopantes), que son responsables de las propiedades eléctricas del ZnO. Los dopantes determinan si la corriente (y, en última instancia, la información procesada por el dispositivo) se lleva por electrones o huecos. En los óxidos semiconductores, por lo general, es posible tener uno u otro de estos tipos, pero no ambos. A los dopantes también se les conoce como impurezas superficiales porque introducen los niveles de energía cerca de una de las bandas de energía permitidas en el material y como resultado, es fácilmente ionizable^{19,20}.

Dopaje con Litio. Uno de los desafíos más importantes relacionados con el uso del ZnO es establecer un método viable que pueda producir ZnO tipo p en cantidades apreciables,

lo cual es una tarea difícil debido a la alta energía de enlace de los niveles aceptores y a la baja solubilidad de los dopantes aceptores. Los candidatos más promisorios para niveles aceptores superficiales son los elementos del grupo I sustituyendo el Zn^{2+} y los elementos del grupo V mediante la sustitución de O^{2-} . Debido a los niveles aceptores superficiales de los metales alcalinos, el Li^+ parece ser el más indicado. Esto debido a que posee la energía de enlace más pequeña de los niveles aceptores de dopantes reportados (0.09 eV) y una gran solubilidad en el ZnO de hasta el 30 % ²¹.

Uno de los principales problemas es que Li puede ocupar fácilmente posiciones intersticiales en la red (Li_i) y comportarse como un donante poco profundo. Además, la incorporación de Li da lugar a la formación de materiales semi aislantes de ZnO de tipo *n*. También se han publicado varios estudios sobre la preparación de películas delgadas de ZnO tipo *p* obtenido por pulverización catódica o deposición pulsada por láser. Se reportó un máximo en dopaje tipo *p* y con extraordinarias propiedades opto-eléctricas para contenidos de litio alrededor de 0.8 %. Para mayores contenidos de Li, se encontró otra propiedad interesante de los materiales de óxido de zinc que contienen litio: ferroelectricidad²².

Dopaje con Europio. Mientras el dopaje con metales alcalinos se utiliza para el desarrollo de materiales con alta conductividad tipo *p*, por otro lado, mediante la incorporación de iones de metales de transición o de tierras raras, las propiedades de emisión de ZnO pueden adaptarse a longitudes de onda seleccionadas en la región visible, lo cual es de interés para una variedad de aplicaciones incluyendo emisión multicolor en dispositivos emisores de luz²³.

Generalmente, los iones trivalentes de tierras raras como Eu^{3+} , Er^{3+} , etc., se incorporan en nanocristales de ZnO para mejorar la eficiencia de la luminiscencia mediante el proceso de transferencia de energía. Es bien sabido que el tratamiento a alta temperatura de las nanopartículas dopadas con iones trivalentes de tierras raras da como resultado el agrupamiento de estos iones y la subsiguiente separación de fases²⁴.

Estudios de fotoluminiscencia (FL) y excitación fotoluminiscente (EFL) en nanopartículas de ZnO confirmaron que los elementos de tierras raras se incorporan preferentemente en los sitios de cationes, es decir el Eu ocupa sitios de Zn. Los estudios de FL de nanoagujas de ZnO dopadas con Eu mostraron líneas de emisión agudas de Eu^{3+} , concluyendo que la señal surge de las transiciones intra-4f, además de la emisión banda-banda característica del ZnO²⁵.

3. Fotoluminiscencia

Los fenómenos que implican la absorción de energía y la subsiguiente emisión de luz se clasifican genéricamente bajo el término luminiscencia. La excitación por absorción de un fotón produce una clase importante de especies luminiscentes técnicamente que fluorescen o fosforescen. En general, la fluorescencia es "rápida" (nanosegundos) mientras que la fosforescencia es "lenta" (hasta horas o incluso días)²⁶.

Si un fotón tiene una energía mayor que la energía de la banda prohibida (gap), entonces puede ser absorbida y por lo tanto excitar un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción a través del gap (Figura 2). Este proceso se conoce como fotoexcitación,

generalmente el electrón tiene un exceso de energía que libera hasta llegar a la energía más baja en la banda de conducción. En este punto, el electrón se recombina a la banda de valencia. Cuando cae, la energía que libera se convierte de nuevo en un fotón luminiscente que se emite del material. Así, por ejemplo, la energía del fotón emitido es una medida directa de la energía de la banda. El proceso de excitación por fotones seguido por la emisión de fotones se conoce como fotoluminiscencia (FL) ²⁶.

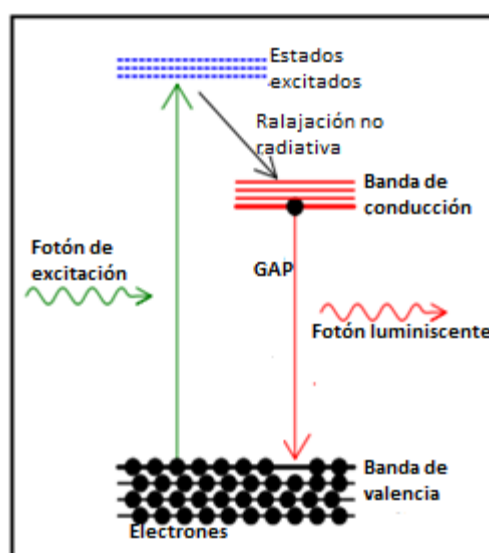


Figura 2. Transiciones ocurridas durante el proceso de fotoluminiscencia

3.1 Fotoluminiscencia de ZnO

El ZnO presenta una emisión entre 370-400 nm (en promedio 3.25 eV) de naturaleza excitónica, la cual se origina de la recombinación de excitones libres a través de un proceso de colisión excitón-excitón o debido a defectos intrínsecos, tales como defectos intersticiales de oxígeno y zinc. Además, presenta una banda de emisión en el verde, que aparece

aproximadamente a 2.5 eV. Los primeros estudios atribuyeron esta emisión a las impurezas de cobre, pero posteriormente se presentó una fuerte evidencia de que los responsables eran las V_O . Aunque la controversia continua, podría quizás ser resuelta si se supone que, aunque similares en posición y ancho, estas bandas de FL pueden ser de diferentes orígenes. Estas afirmaciones aún siguen discutiéndose y se han asignado otros responsables de esta emisión, tales como O_{Zn} , V_{Zn} , Zn_i ^{1,15}. A escala nanométrica, esta banda ancha de emisión se desplaza a energías mayores y de igual manera se atribuye principalmente a la recombinación radiativa de un hueco fotogenerado con un electrón que es atrapado en una vacancia de oxígeno. Sin embargo, se ha identificado que los estados superficiales también pueden ser responsables de la emisión en el visible en los nanomateriales de ZnO ²⁷.

Por otra parte se ha observado que la respuesta FL del material depende del tratamiento térmico al que fue expuesto el ZnO . Tratamientos térmicos a temperaturas mayores favorecen a la intensidad de la señal de FL, esto como resultado en los cambios que sufren los niveles de donadores y aceptores con el cambio de temperatura, en especial los relacionados con Zn_i ²⁸.

3.2 Fotoluminiscencia de $ZnO:Eu$ y $ZnO:Li$

Se ha reportado la síntesis de $ZnO:Li$ con diferentes concentraciones de Li, mediante una reacción de estado sólido con ZnO y $LiCO_3$. Los estudios de FL de este material indicaron que el responsable de la emisión en el UV, era el efecto de la dispersión de luz provocada por los límites de grano del material no estequiométrico, además que la emisión en el verde era causada por la transferencia de carga en las vacancias de oxígeno. Adicionalmente, se

encontró que la absorción debida a niveles aceptores o donadores provocaba la presencia de dos emisiones cercanas al verde y al amarillo²⁹.

En el 2009, Chawla *et al.* llevaron a cabo estudios sobre las propiedades fotoluminiscentes de ZnO:Li obtenido por reacción de estado sólido. En la figura 3 se muestran las emisiones reportadas en este trabajo, tanto para ZnO como para ZnO:Li. En la figura se observan dos emisiones, que son similares para ambos materiales. Una de ellas, que es la más característica, cerca del borde de banda, ubicada en la región UV a 398 nm (3.11 eV) y la otra emisión débil en el IR cercano a 780 nm (1.59 eV). La ausencia de una emisión reportada con anterioridad ubicada a 2.05 eV y atribuida a aceptores profundos de Li, sugiere la ausencia de estos. En la figura se observa que la incorporación de Li aumenta los procesos de recombinación aumentando la intensidad de la luminiscencia hasta una concentración de 5% y a concentraciones mayores disminuye la intensidad. La incorporación de pequeños porcentajes de Li promueve la conductividad tipo *p*, debido a la formación de aceptores superficiales por la sustitución del Zn (Li_{Zn})³⁰.

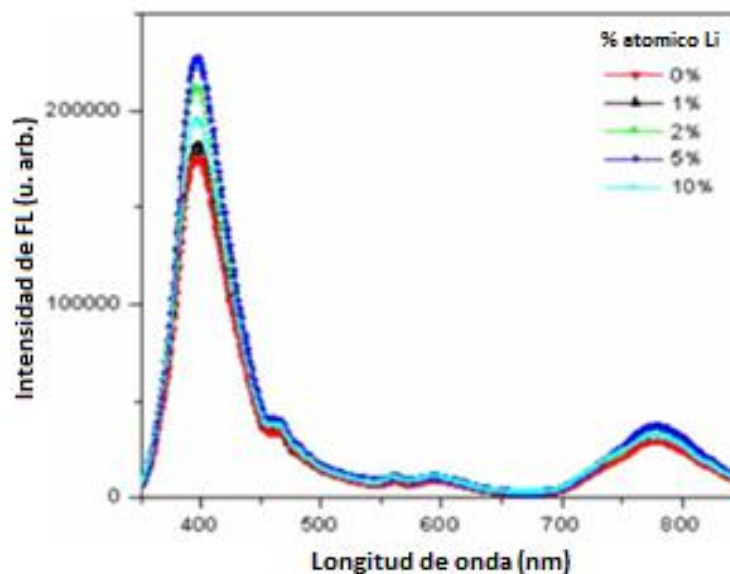


Figura 3. Fotoluminiscencia de ZnO y ZnO dopado con Li a distintas concentraciones, obtenido por reacción de estado sólido.

En la figura 4 se muestra el espectro de FL de películas delgadas de ZnO:Li obtenidas por sol-gel, las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de aire. En el espectro se observa un desplazamiento del pico ubicado a 500 nm en el ZnO puro hacia el rojo (580 nm) a medida que aumenta la concentración de Li. Para muestras obtenidas mediante el mismo método pero sinterizadas bajo atmósfera de N_2 no se observa un desplazamiento tan notorio, tan solo de 500 a 506 nm a medida que aumenta la concentración de Li (de = 0 a 5 %), sin embargo la intensidad disminuye con el aumento de la concentración del dopante. Un tercer ambiente de sinterizado fue usado, en este caso He, en donde se observó un aumento en la intensidad de la emisión del azul-verde (520 nm) a medida que aumentaba la concentración de Li; la forma de la curva es independiente de la concentración del dopante. Estos resultados

sugieren que la emisión en el visible se relaciona con las vacancias de oxígeno y con oxígeno intersticial, más que con las impurezas de Li³¹.

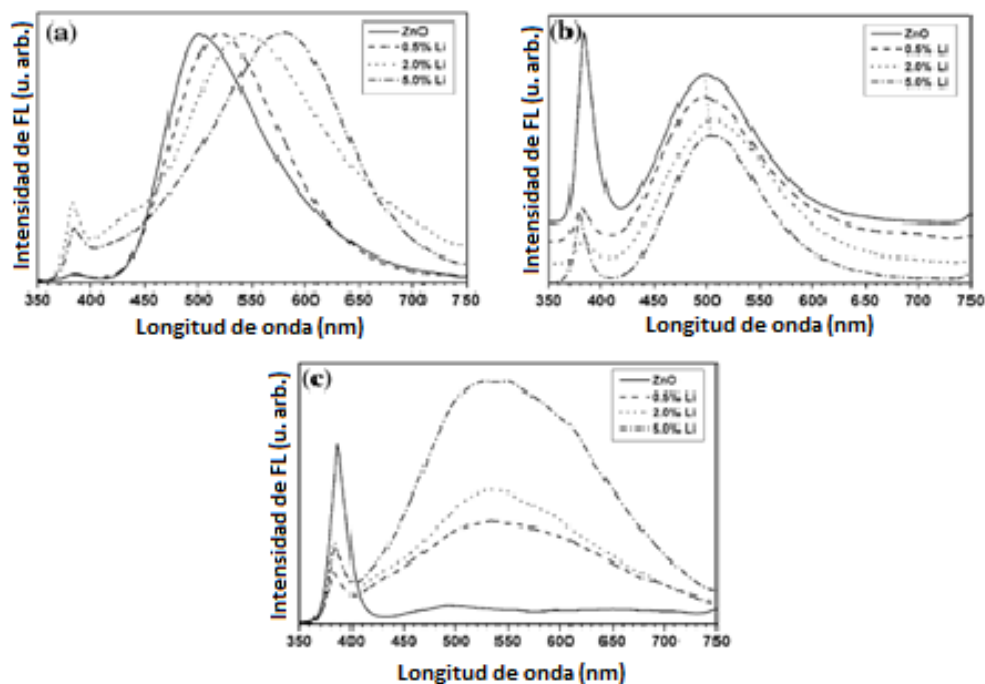


Figura 4. FL de ZnO:Li tratado térmicamente a 800 °C en a) aire, b) N₂ y c) He.

Yogamalar *et al.*, reportaron en 2011 la síntesis de nanopartículas de ZnO dopado con Li por medio de un método hidrotérmico. En la figura 5, se muestran los resultados del estudio de fotoluminiscencia. En los espectros se observa un desplazamiento hacia energías mayores en la emisión cerca del borde banda a medida que aumenta la concentración de Li. También reportaron la ausencia de la emisión en el azul para las muestras tratadas químicamente con Li, reflejando un espectro libre de defectos. Estos resultados sugieren un aumento en la banda de energía prohibida, debido al incremento del área superficial y la subsecuente disminución del tamaño de partícula³².

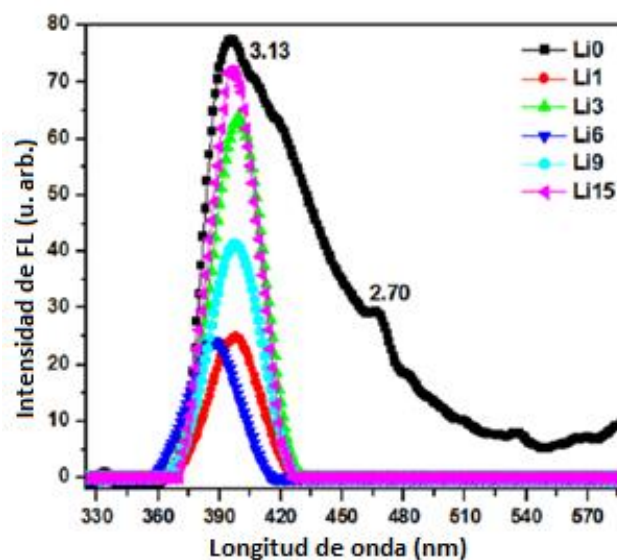


Figura 5. Fotoluminiscencia de $Zn_{1-x}Li_xO$ ($x = 0, 1, 3, 6, 9$ y 15%) excitado con $\lambda=230$ nm.

Por su parte Tseng *et al.*, estudiaron el efecto del contenido de Li en el ZnO obtenido por el método de sol-gel depositado sobre sustratos de Si. Ellos reportaron dos picos de emisión a 3.4 eV y 2.5 eV obtenidos mediante la excitación con 248.6 nm. El pico a 3.4 eV corresponde a la emisión del borde de banda. La emisión en el azul (2.5 eV) la atribuyen a vacancias de oxígeno. El Li incorporado en la red provoca el aumento de vacancias de O, lo cual aumenta la señal en el azul. El aumento en la intensidad de la emisión cerca del borde de la banda se debe a la disminución de la probabilidad de recombinaciones no radiativas. El hecho de que la intensidad de FL disminuya a concentraciones de Li mayores al 10% se debe al efecto combinado de la disminución de la cristalinidad y el aumento de la probabilidad de que ocurran recombinaciones no radiativas. Estos resultados de FL se muestran en la figura 6, para ZnO y ZnO:Li a diferentes concentraciones³³.

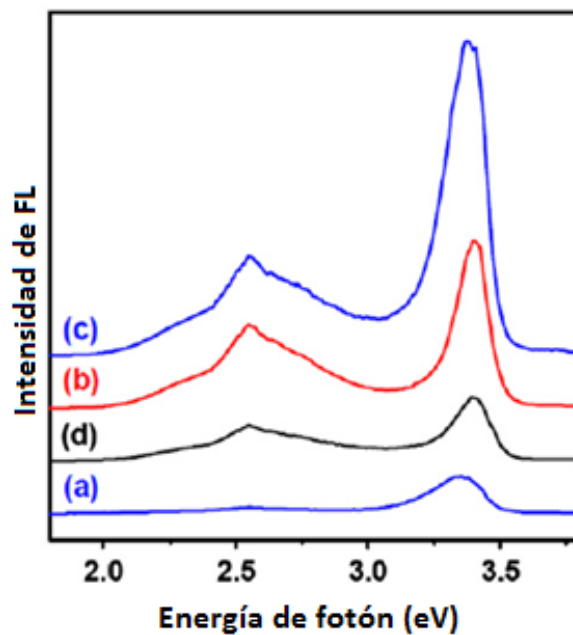


Figura 6. Espectro de FL de a) ZnO, b) ZnO:Li (5%), c) ZnO:Li (10%) y d) ZnO:Li (15%)

La FL del ZnO:Eu también ha sido ampliamente estudiada, Pal y Manam en 2013 reportaron la FL de ZnO:Eu obtenido por un método químico de precipitación. Las muestras de ZnO: $x\text{Eu}^{3+}$ exhiben dos máximos agudos a 594 y 618 nm (figura 7) y una banda ancha igual a la de ZnO sin dopar. Las emisiones a 594 y 618 nm se atribuyeron a transiciones de los iones Eu^{3+} del tipo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, respectivamente²⁴.

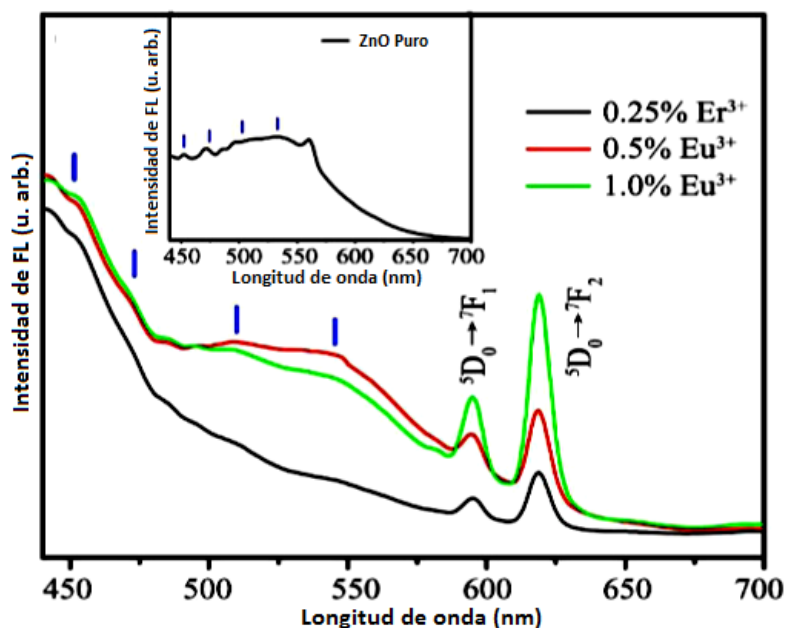


Figura 7. Espectro de FL de ZnO:Eu excitado con $\lambda=393$ nm

Por otro lado, en 2008 Armelao *et al.* reportaron la síntesis de ZnO:Eu (3 %) por sol-gel, el cual fue posteriormente tratado a 1000°C. La respuesta fotoluminiscente de ZnO se caracteriza por la presencia de la emisión en el verde (figura 8), la cual se evidencia por la banda ancha centrada a aproximadamente a 500 nm, superpuesta sobre las bandas de emisión del Eu^{3+} (610 nm) que es atribuida a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Estas emisiones que dan lugar a una emisión multicolor (verde y roja), abrieron el camino para el potencial uso de estos materiales en dispositivos emisores de luz ²³.

Se ha observado que a mayores concentraciones de Eu^{3+} en el ZnO, la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta proporcionalmente, esto debido a que el responsable de dicha intensidad es la emisión resultante de la transferencia de energía de la red del ZnO a los iones Eu^{3+} ³⁴.

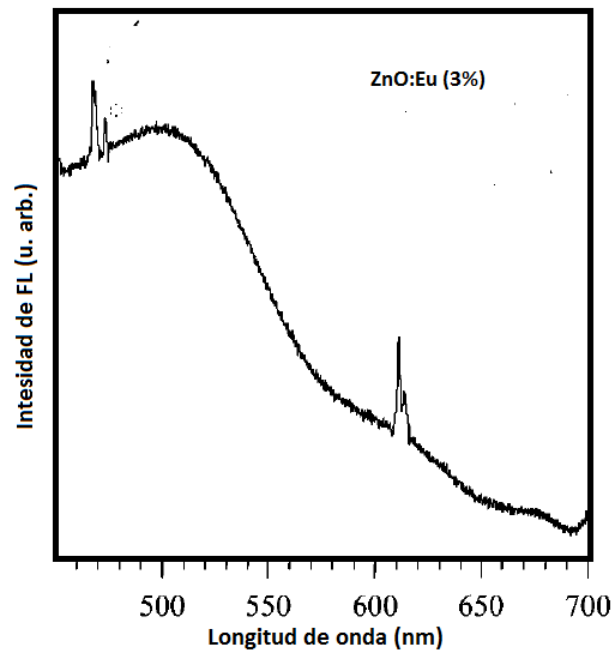


Figura 8. Fotoluminiscencia de ZnO:Eu (3%) tratado térmicamente a 1000 °C obtenido utilizando una longitud de onda de excitación de 394 nm.

4. Termoluminiscencia

La fosforescencia es luminiscencia donde la emisión de luz transcurre con tiempos mayores a 10^{-8} s después de retirada la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. En la figura 9 se esquematiza este fenómeno. El electrón es excitado desde el estado basal E_0 al estado metaestable E_m (trampa de electrón)³⁵.

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

$$p = s \cdot e\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{Ec. 1}$$

donde

E = Profundidad de trampa (eV)

k = Constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta (K)

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

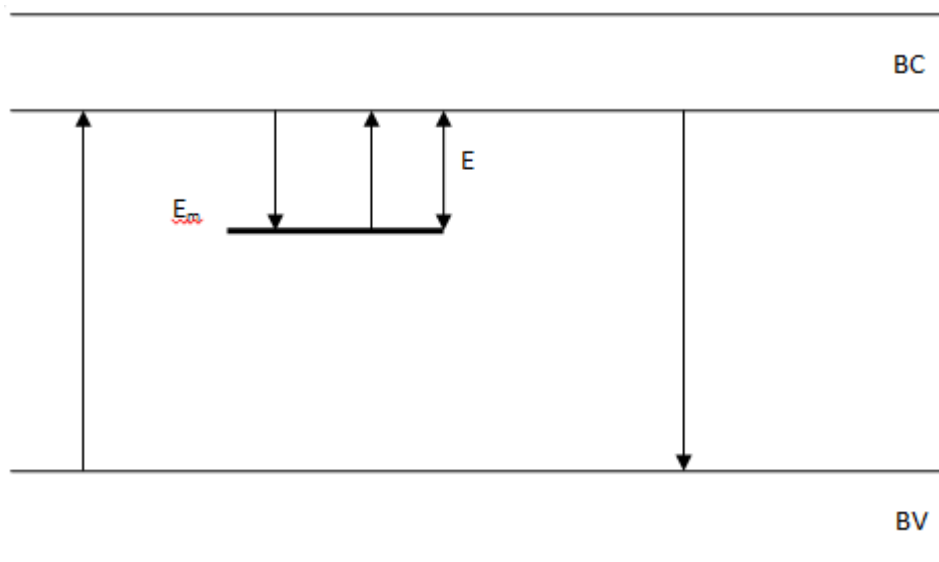


Figura 9. Proceso de fosforescencia. BC = banda de conducción, BV = banda de valencia, E = energía térmica de activación.

El tiempo τ , que permanece el portador de carga en el estado metaestable a una temperatura T está dado por:

$$\tau = p^{-1} \quad \text{Ec. 2}$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad \text{Ec. 3}$$

Integrando la ecuación 3 y utilizando la ecuación 1:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t_0}^t s \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) dt \quad \text{Ec. 4}$$

$$\ln n - \ln n_0 = -s \cdot t \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad \text{Ec. 5}$$

y entonces

$$n = n_0 \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right)\right] \quad \text{Ec. 6}$$

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

La intensidad de la luminiscencia, I , a cualquier temperatura es directamente proporcional a la razón de desatrapamiento:

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt}\right) = c p n \quad \text{Ec. 7}$$

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

Utilizando la ecuación 6 se obtiene:

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

la cual nos indica la intensidad de la luminiscencia es función del tiempo a temperatura constante. Esta intensidad se conoce como luminiscencia persistente.

La termoluminiscencia, o emisión de luz térmicamente estimulada, es un caso de fosforescencia observado bajo condiciones de incremento constante de temperatura. En los experimentos usuales de termoluminiscencia, el sistema es irradiado a una temperatura a la cual la intensidad de la fosforescencia es baja, y posteriormente es calentado a una temperatura en que la luminiscencia es detectable hasta una temperatura en la cual todas las cargas son excitadas térmicamente abandonando los niveles metaestables y la luminiscencia desaparece completamente³⁵.

La TL se presenta en aislantes y semiconductores, y no se debe confundir con la luz emitida espontáneamente de una sustancia cuando se calienta a la incandescencia. Un material termoluminiscente es, por lo tanto, un material que durante la exposición a la radiación ionizante absorbe cierta energía, que se almacena. La energía almacenada se libera en forma de luz visible cuando el material se calienta. Un material termoluminiscente no puede emitir luz de nuevo simplemente enfriando la muestra y recalentándola. Para observar nuevamente emisión termoluminiscente es necesario irradiar otra vez la muestra. La capacidad de almacenamiento de un material termoluminiscente lo hace en principio adecuado para aplicaciones dosimétricas³⁶.

La intensidad de TL está dada en función de la temperatura y las gráficas resultantes son llamadas curvas de brillo. Las curvas de brillo tienen uno o varios máximos llamados picos de brillo y son función de varios niveles de energía de las trampas³⁵.

El proceso de TL ocurre en dos etapas:

-Primera etapa: irradiación.

La irradiación produce electrones libres y huecos. Estos electrones libres viajan a través del sólido hacia la banda de conducción en la cual permanecen por un periodo de tiempo corto. Estos electrones pueden quedar atrapados en los defectos (Figura 10 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia recombinándose ya sea radiactivamente (fluorescencia) o no radiactivamente con huecos (Figura 10 (b)), o pueden ser capturados en centros de color (probablemente trampas muy profundas) activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (Figura 10 (c)): este último proceso es llamado radioluminiscencia.

-Segunda etapa: calentamiento.

Los electrones atrapados en los estados metaestables adquieren la suficiente energía para escapar de las trampas a la banda de conducción. Ahora, los electrones pueden ser reatrapados en defectos (Figura 11 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia y recombinarse radiactiva o no radiactivamente con huecos (Figura 11 (b)) o recombinarse radiactivamente en centros de color activados por huecos (Figura 11 (c)). La luz emitida en estos procesos es la termoluminiscencia³⁵.

Un material eficiente en TL presenta una alta concentración de trampas de electrones y huecos, resultado de los defectos en la estructura cristalina³⁶.

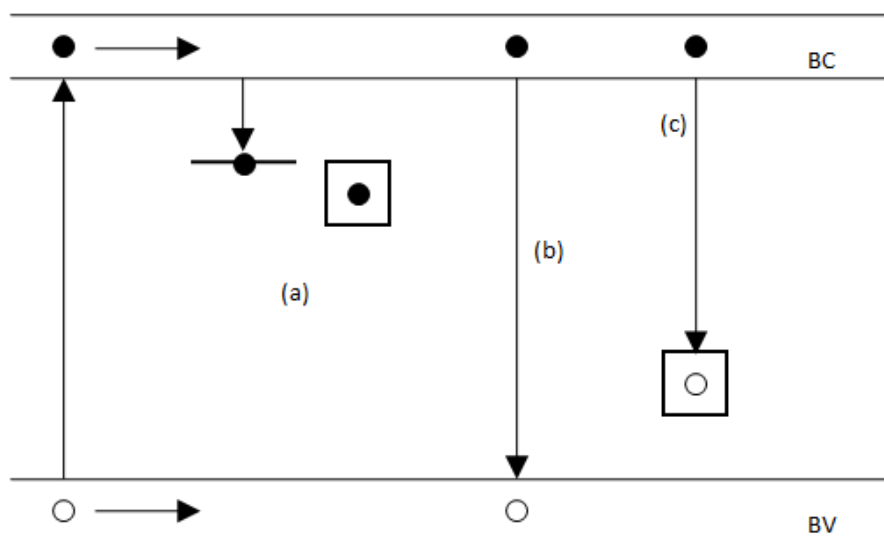


Figura 10. Procesos producidos durante la primera etapa de la termoluminiscencia (irradiación).

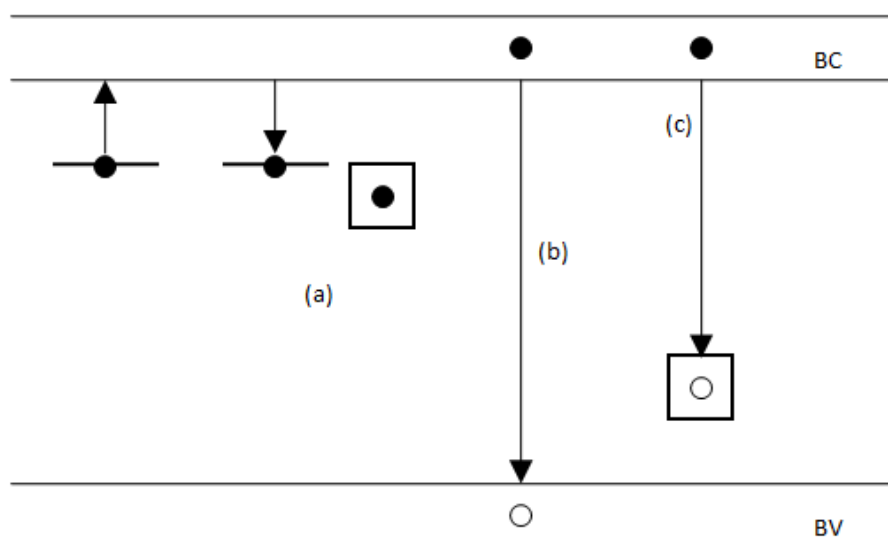


Figura 11. Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).

4.1 Modelo de cinética de primer orden (Randall y Wilkins).

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

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

-razón de calentamiento constante.

La teoría de Randall y Wilkins asume la cinética de primer orden y una sola profundidad de trampa.

Usando una razón de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$, de la ecuación 4 obtenemos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \quad \text{Ec. 9}$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \quad \text{Ec. 10}$$

y reordenando

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

Entonces usando la ecuación 7

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

4.2 Modelo de cinética de segundo orden (Garlick y Gibson).

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

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad \text{Ec. 13}$$

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

Integrando la ecuación 13 a temperatura constante T , se obtiene:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt \quad \text{Ec. 14}$$

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{Ec. 15}$$

$$n = n_0 \left[1 + s' n t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 16}$$

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

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + s' t n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^2} \quad \text{Ec. 17}$$

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

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad \text{Ec. 18}$$

por lo tanto

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad \text{Ec. 19}$$

y entonces

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

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

La intensidad $I(T)$ es entonces

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad \text{Ec. 22}$$

4.3. Termoluminiscencia de ZnO

De Muer *et al.* reportaron por primera vez las propiedades termoluminiscentes del ZnO en 1968⁶. En ese trabajo se encontró una emisión entre -180 y -70 °C. En 1971, Seitz *et al.*⁷ reportaron la detección de TL en ZnO a bajas temperaturas con máximos mejor definidos y una curva de brillo más simple que la reportada por De Muer *et al.* En ambos estudios se determinaron los parámetros cinéticos y se estudiaron los tipos de defectos en las muestras a partir de las curvas de brillo, las cuales se obtuvieron usando ZnO comercial tratado térmicamente^{6,7}.

La posibilidad de utilizar fósforos de ZnO, como dosímetros de radiaciones fue propuesta por primera vez por Cruz-Vázquez *et. al.* en 2005⁸, con base en los resultados obtenidos de la caracterización termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico de ZnS a 700 °C durante 24 h., sintetizado por un método de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés). Los estudios mostraron que la TL integrada aumenta sublinealmente con la dosis de radiación beta en el rango de 0.15-10.5 kGy, presentando una respuesta lineal hasta dosis del orden de 10^2 (figura 12). La forma de la curva de brillo es compleja, lo que se le atribuyó al traslape de varios picos individuales. La curva de brillo presentó un máximo alrededor de los 220 °C, por lo que es de interés para dosimetría de radiaciones⁸.

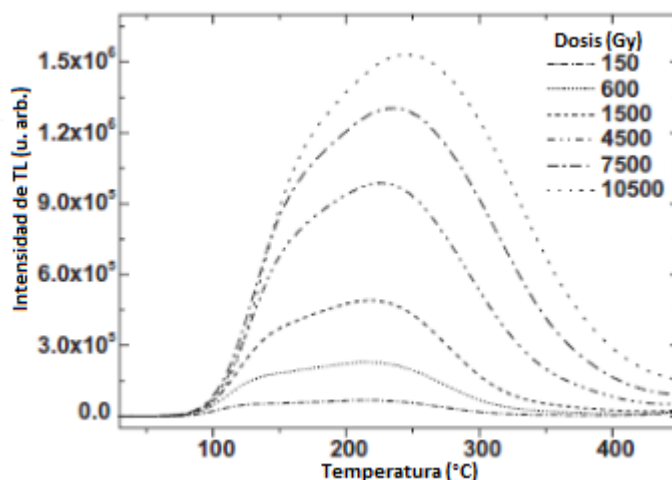


Figura 12. Curvas de brillo de pastillas de ZnO sinterizadas a 700 °C durante 24 horas reportadas en 2005 por Cruz-Vázquez *et al.*

En 2009, Manam *et. al.* reportaron curvas de brillo con máximos a 116 y 207 °C al exponer a rayos X muestras de ZnO sintetizadas por co-precipitación (figura 13)³⁷. Estos máximos presentan un comportamiento cinético de segundo orden. Por otra parte, se ha

reportado la síntesis de ZnO por métodos de ultrasonido, obteniéndose curvas de brillo al ser irradiado con partículas beta con un máximo localizado alrededor de 125 °C y una banda entre 200 y 350 °C (figura 14), sin tener una respuesta lineal dentro del rango de dosis en estudio (25-200 Gy) ³⁸.

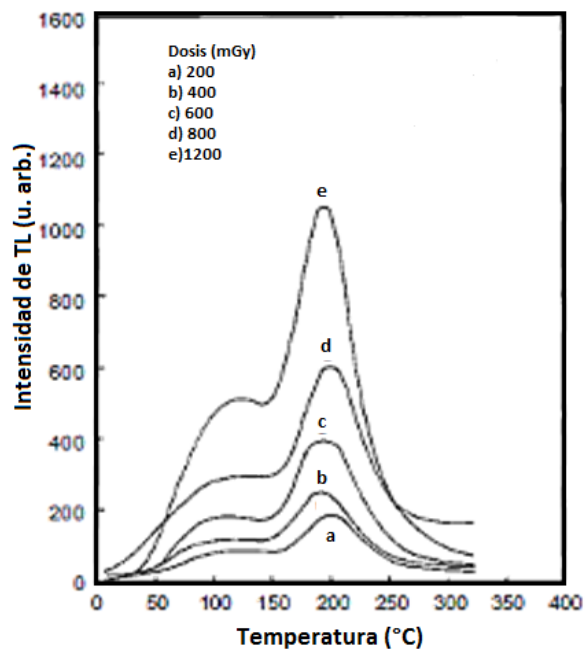


Figura 13. Curvas de brillo de ZnO obtenido por co-precipitación, reportadas por Manam *et al.* en 2009

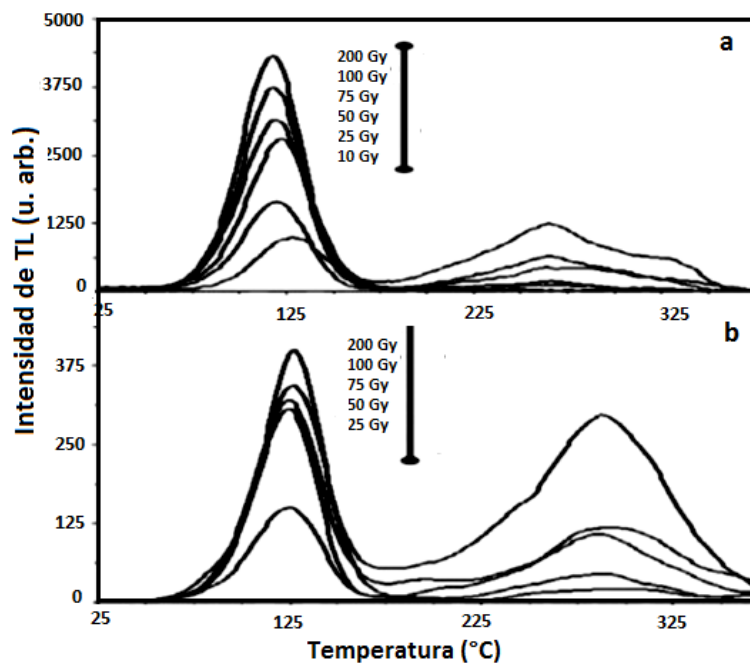


Figura 14. Curvas de brillo de ZnO obtenido por sonicación a) pulsada y b) continúa, reportadas en 2010 por Sahu.

En el 2013 Burruel Ibarra *et al.* reportaron la respuesta termoluminiscente de ZnO obtenido por tratamiento térmico a 950 °C durante 24 h. de ZnS, el cual fue sintetizado por el método de CBD³⁹. Este material presentó una respuesta lineal en el rango de 0.025-0.8 kGy (figura 15) y un comportamiento asintótico en tiempos mayores a 72 h en el desvanecimiento de la señal (Fading), lo que lo hace un material promisorio para dosimetría médica, espacial e industrial.

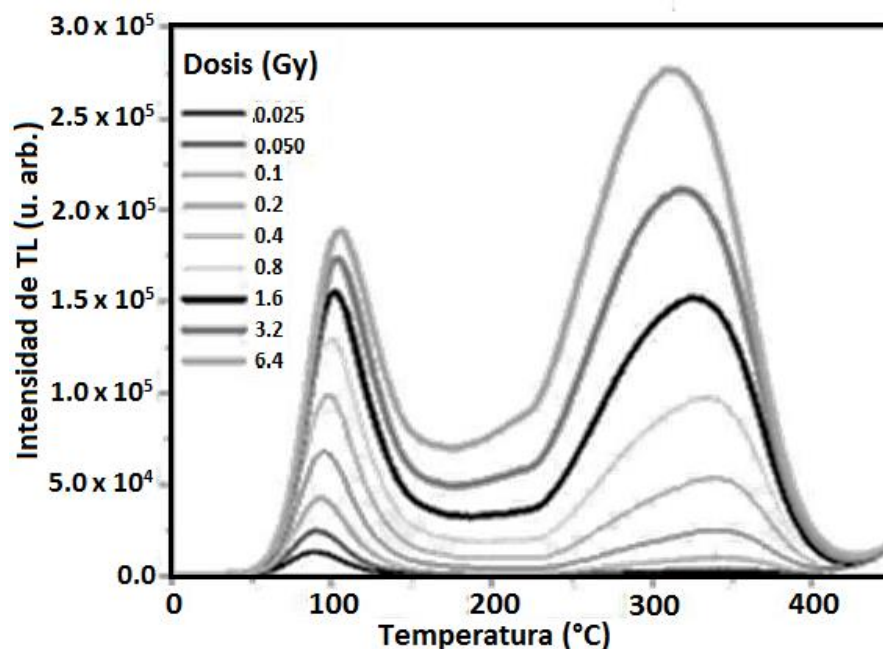


Figura 15. Curvas de brillo de pastillas de ZnO sinterizadas a 950 °C durante 24 horas reportadas en 2013 por Burruel Ibarra *et al.*

4.4 Termoluminiscencia de ZnO:Eu y ZnO:Li

El estudio de la banda de energía prohibida del ZnO es de particular importancia, ya que los estados localizados en ella debido a defectos, se relacionan con sus propiedades termoluminiscentes.

El primer estudio reportado sobre la TL de ZnO dopado con Li data de 1972 y se realizó con el fin de investigar las transiciones que ocurrían en el material. Se investigó la TL en el rango de temperaturas de 4.2 K a 300 K variando la concentración de Li en el rango de 0.2 a 200 ppm¹¹. Se encontró la presencia de tres máximos localizados a 35 K, 120, K y 150 K y se encontró una relación proporcional entre la intensidad de los primeros dos máximos y el aumento en la concentración de Li en la estructura del ZnO.

En 2001 se reportó la respuesta de TL de ZnO:Li a bajas temperaturas. En este estudio se reportaron dos máximos, ubicados en 50 y 145 K con profundidades de trampa de 0.03 y 0.18 eV, respectivamente ¹².

En 2013, Pal y Manam reportaron la síntesis de ZnO:Eu (2 %) tratado térmicamente a 200 °C durante 2 h. La señal de TL se obtuvo al irradiar el material con rayos X, observándose un máximo aislado a 365 °C el cual difiere con el observado en el ZnO puro (185°C) ¹³.

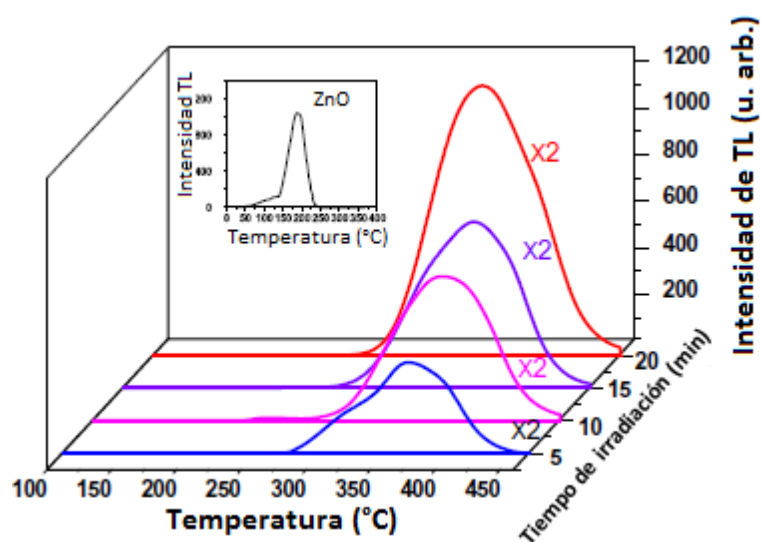


Figura 16. Curvas de brillo de ZnO:Eu (2 %) expuesto a rayos X reportadas en 2013 por Pal y Manam.

En 2014, Jagannatha Reddy *et al.* reportaron la respuesta termoluminiscente de ZnO:Eu (0.1 % mol) irradiado con rayos X en el rango de dosis de 1 a 10 kGy, observando un máximo alrededor de 355 °C, cuya intensidad se incrementa con la dosis hasta 6 kGy, y con sensibilidad decreciente para dosis mayores (8-10 kGy)¹⁴.

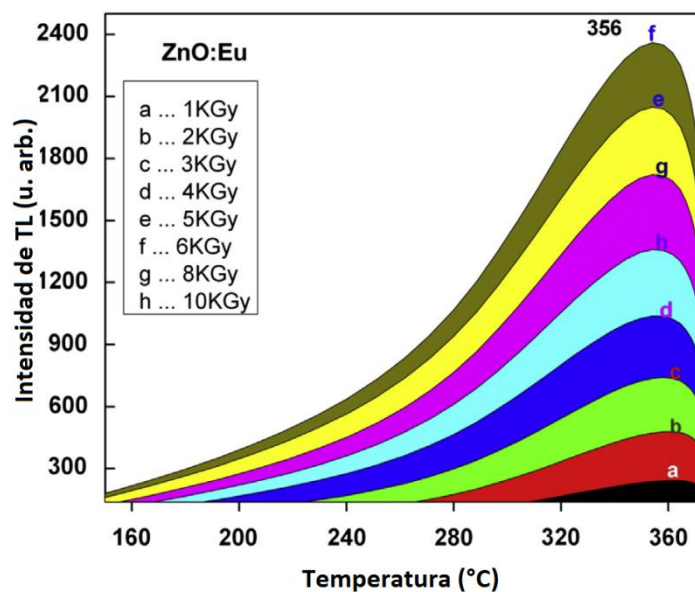


Figura 17. Curvas de brillo de ZnO:Eu (0.1 % mol) expuesto a rayos X reportadas en 2014 por Jagannatha Reddy *et al.*

Para nanobarras de ZnO codopado con Eu (1%) y Li (1%) obtenido por un método de co-precipitación y expuestas a irradiación con rayos X se han observado curvas de brillo formadas por una ancha banda compleja con máximo a 335 °C (figura 18). La deconvolución de las curvas de brillo reveló que están constituidas por al menos tres picos individuales de TL⁴⁰.

Los resultados encontrados en la literatura muestran que el ZnO puro y sus derivados dopados, son buenos candidatos para su posible aplicación como dosímetros termoluminiscentes. Sin embargo, no existen estudios sistemáticos sobre las propiedades dosimétricas de estos materiales, ni sobre los posibles mecanismos responsables de estas propiedades.

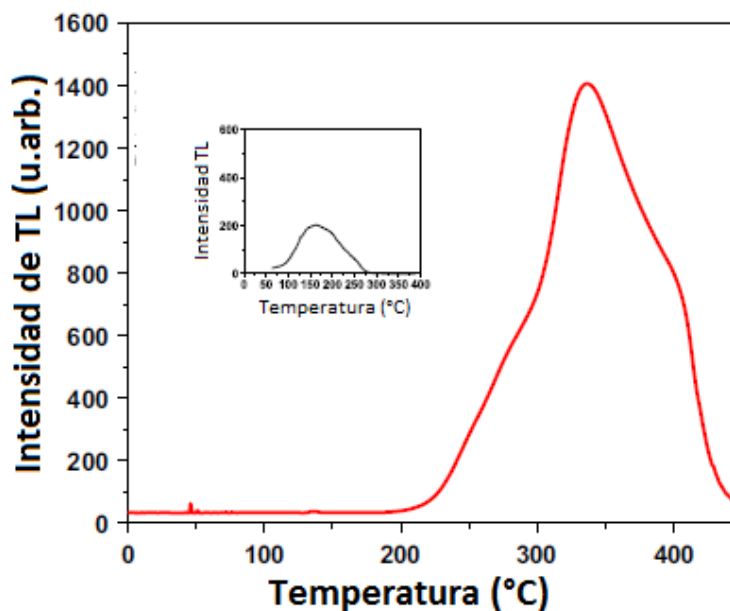


Figura 18. Curvas de brillo de ZnO codopado con Eu (1 %) y Li (1 %) expuesto a rayos X reportadas en 2014 por Pal y Manaam

5. Usos y aplicaciones en dosimetría de radiaciones

Las primeras técnicas utilizadas para dosimetría de radiaciones se basaron en el uso de la cámara de ionización y de películas fotográficas, antes de que Daniels *et al.* propusieran por primera vez el uso de la TL como base para la dosimetría termoluminiscente. El grupo de investigación liderado por Daniels en la Universidad de Wisconsin utilizó muestras de LiF como material termoluminiscente, lo cual estimuló el interés en el estudio de este material con el objetivo de modificarlo –principalmente mediante dopaje– para mejorar sus características de interés para dosimetría. En 1963, la Harshaw Chemical Company desarrolló el dosímetro comercialmente conocido como TLD-100 (LiF:Mg,Ti) ⁴¹.

El LiF se utilizó para medir la dosis de radiación después de una prueba de la bomba atómica en Estados Unidos. Rápidamente el interés por utilizar la TL para dosimetría tomó auge y grupos de investigación alrededor del mundo comenzaron a trabajar en el campo de la dosimetría termoluminiscente. En particular, las investigaciones realizadas sobre las propiedades termoluminiscentes de fósforos de LiF con diferentes dopantes, evidenció que estas se relacionan con los defectos presentes en el material, provocados en parte por la presencia de dopantes ⁴².

De acuerdo con los reportes publicados a la fecha, el ZnO presenta señal de TL en un amplio rango de dosis (0.2-10,500 Gy) además de ser sensible a diferentes tipos de radiaciones. La forma de las curvas de brillo características y la sensibilidad termoluminiscente dependen de manera significativa del método de síntesis, del dopaje, así como del tratamiento térmico aplicado^{8-14,37-40}. Por lo anterior, el desarrollo de dosímetros termoluminiscentes basados en ZnO puro y dopado ha tomado un gran interés en los años recientes lo que, aunado a sus características termoluminiscentes y a sus propiedades físicas, lo hacen un fósforo atractivo para ser utilizado en una gran variedad de áreas dentro de la dosimetría de radiaciones, incluyendo los campos de dosimetría personal, irradiación de alimentos, radioterapia, dosimetría aeroespacial, dosimetría ambiental y en instalaciones nucleares⁴³.

EXPERIMENTAL

Materiales

- ZnCl_2 , marca Sigma-Aldrich, pureza 98 %.
- $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, marca Aldrich, pureza ≥ 99 %.
- NaOH , marca Merck, pureza 99 %.
- LiCl Anhidro, marca Sigma-Aldrich, pureza 99 %
- EuCl_3 , marca Sigma-Aldrich

Métodos

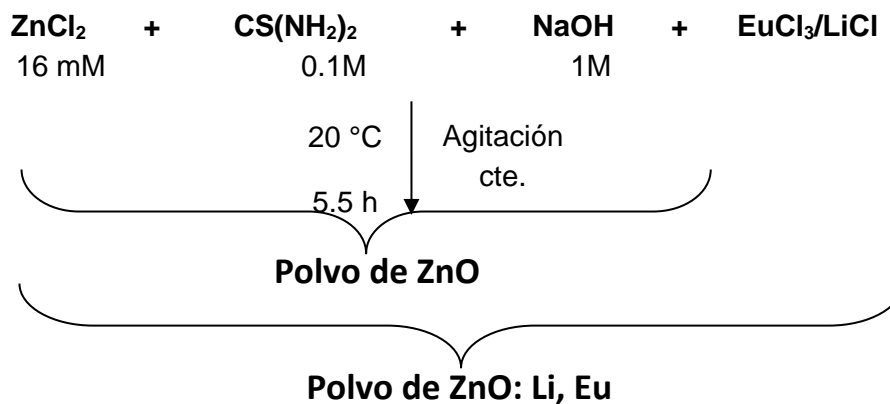
Síntesis de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu

La síntesis de los fósforos de ZnO y ZnO: Li, Eu se llevó a cabo por un método químico de precipitación controlada, en un baño de temperatura constante, de la siguiente manera:

Se hicieron reaccionar soluciones acuosas de ZnCl_2 16 mM con $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.1 M y NaOH 1 M, en el orden mencionado, las cuales se colocaron en un baño de temperatura controlada a 20 °C, con agitación mecánica constante durante 5.5 horas. Para la síntesis de ZnO:Li o ZnO:Eu se agregaron 50 ml de LiCl ó 25 ml de EuCl_3 , respectivamente, después de haber agregado la solución de tiourea, de manera que se obtuvieron polvos de ZnO:Li con 1.5 %, 3% y 5 % en peso de Li (ZnO:Li 1.5%, ZnO:Li 3% y ZnO:Li 5%) y ZnO:Eu con 1% en peso de Eu (ZnO:Eu 1 %).

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polvo precipitado se filtró a vacío. El polvo obtenido se secó a vacío durante 3 horas.

El arreglo experimental utilizado para la síntesis del ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu es mostrado en la figura 19.



Fabricación de pastillas de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu

El polvo de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu se molió por separado en un mortero de ágata, con el fin de homogenizar los materiales. Se pesaron separadamente 0.06 g del polvo homogenizado de ZnO, ZnO:Li o ZnO:Eu y se colocaron en un molde cilíndrico. Se utilizó una prensa hidráulica (figura 20), y se aplicó una presión de 0.5 ton durante 3 min., para obtener pastillas de 7 mm de diámetro y 0.8 mm de espesor.

Tratamiento Térmico de las Pastillas Fabricadas

Las pastillas de los materiales fueron colocadas en un crisol de alúmina y se sometieron a un tratamiento térmico (700, 800 y 900 °C) durante 24 h, en atmósfera de aire. El tratamiento térmico fue llevado a cabo en un horno modelo *Thermolyne 1300* (figura 21).

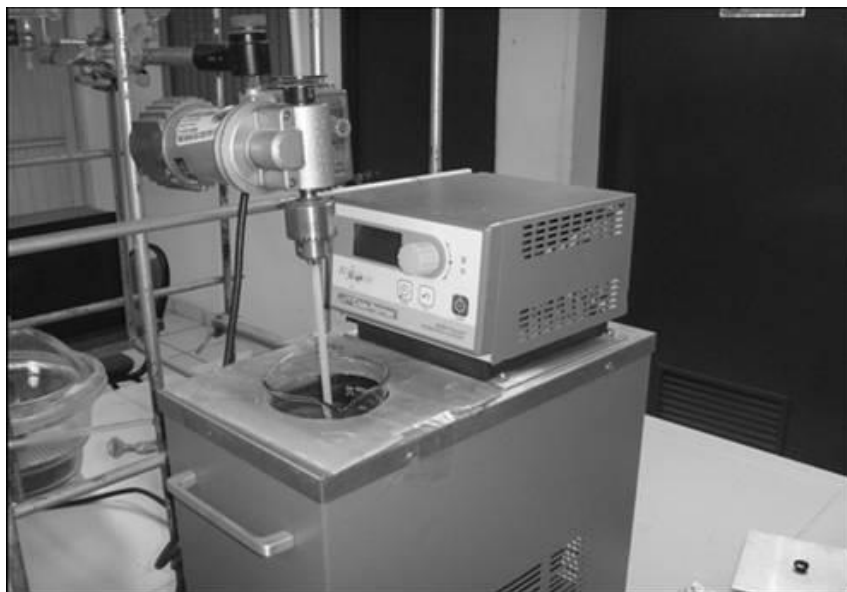


Figura 19. Arreglo experimental para la síntesis del ZnO y ZnO: Eu, Li

Caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas para caracterizar a los materiales obtenidos fueron las siguientes:

Microscopia electrónica de barrido (MEB). Las imágenes de microscopia y el análisis elemental del material fueron obtenidos usando un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL JSM-5410LV*, equipado con un detector para espectroscopia de energía dispersiva de rayos X marca *OXFORD* (EDS, por sus siglas en inglés).

Difracción de rayos X (DRX). Los patrones de difracción de rayos X de los materiales fabricados fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X de polvo marca *Bruker* modelo *D8 Advance*, equipado con radiación de *Cu K α* ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito.

Fotoluminiscencia (FL). Los estudios de FL se realizaron en un equipo *Fluorolog* marca *Horiba* equipado con una lámpara de Xenón.



Figura 20. Prensa hidráulica utilizada para la fabricación de pastillas.



Figura 21. Horno utilizado para los tratamientos térmicos.

Luminiscencia térmicamente estimulada (TL). Para llevar a cabo las medidas de TL de los materiales obtenidos se utilizó un equipo *RISØ TL/OSL* modelo *TL-DA-20* equipado con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr , mostrado en la figura 22. Los estudios de TL incluyen la

obtención de las curvas de brillo a diferentes dosis, los parámetros cinéticos, borrados térmicos graduales, ciclos irradiación-lectura, dosis mínima detectable, y desvanecimiento de la señal termoluminiscente o *fading* de los fósforos de ZnO:Li y ZnO:Eu sintetizados.



Figura 22. Equipo marca *RISØ TL-OSL* modelo *TL-DA-20* utilizado para llevar a cabo las mediciones de termoluminiscencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de materiales

A partir de la reacción entre cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio se obtuvo un precipitado de ZnO de color blanco. El pH de la solución se mantuvo en 13 durante toda la reacción. El precipitado blanco obtenido se tornó de color amarillo claro y con una consistencia fina, después de ser filtrado y secado.

Cuando se agregó cloruro de litio o cloruro de europio a las soluciones de cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio, se obtuvo un precipitado de ZnO:Li y ZnO:Eu, respectivamente, ambos de color blanco. Al secarse en vacío a temperatura ambiente los dos precipitados mantuvieron su color blanco y su apariencia de polvo fino.

Los polvos de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu que se obtuvieron a partir de las reacciones anteriores aglomeraron adecuadamente, por lo que fue posible obtener pastillas mecánicamente fuertes.

Las pastillas de ZnO, ZnO:Li y ZnO:Eu se observaron en apariencia con mayor resistencia mecánica cuando se sometieron a tratamientos térmicos a temperaturas de 700, 800 y 900 °C durante 24 h en atmósfera de aire.

ZnO:Li

Microscopia electrónica de barrido. La figura 23 muestra las imágenes de MEB de ZnO y ZnO:Li 5% sin tratamiento térmico (a y b) y de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h (c y d). En las imágenes correspondientes a ZnO y ZnO:Li 5% sin tratamiento

térmico (*a* y *b*) se presentan estructuras similares para ambas muestras, en forma de conglomerados de láminas nanoestructuradas. El tamaño de los conglomerados varía desde cientos de nanómetros hasta micrómetros, observándose tamaños ligeramente mayores para el ZnO:Li. En ambas muestras también se observa la presencia de barras con diversos tamaños. Las imágenes de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente (*c* y *d*) muestran que las nanoestructuras aparentemente se fusionaron entre sí, por lo que perdieron su forma laminar después del tratamiento térmico, tanto en el ZnO como en el ZnO:Li 5%. El ZnO:Li presenta partículas cuasi- esféricas, con bordes más regulares que las del ZnO, después del tratamiento térmico. No se observaron cambios significativos en el tamaño de partícula después del tratamiento térmico, tanto para ZnO como para ZnO:Li.

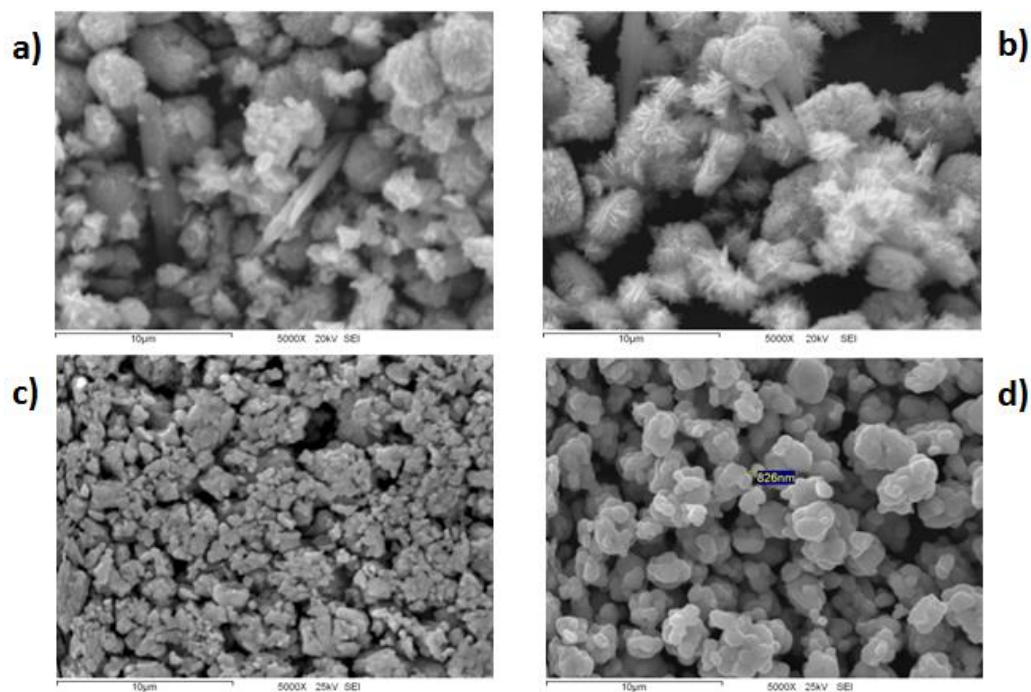


Figura 23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos de a) ZnO, b) ZnO:Li 5% obtenidos de la reacción y c) ZnO y d) ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h.

Difracción de rayos X. En la figura 24 (a) se muestran los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Li 5% antes de ser tratados térmicamente. La figura muestra que los picos de DRX del ZnO:Li 5% corresponden a la fase hexagonal zincita. En la misma figura se observa que el ZnO también presenta la estructura hexagonal, pero además se observan otros picos de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica wulfangita del Zn(OH)_2 . La figura 24 (b) muestra los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. En la figura se observa que todos los picos de difracción coinciden con las posiciones de los picos de la fase zincita, tanto para ZnO como para ZnO:Li 5%. Para la muestra de ZnO se observa que desaparece la fase ortorrómbica del Zn(OH)_2 , producto de la descomposición provocada por el tratamiento térmico. Las muestras de los materiales tratados térmicamente presentan picos más agudos, lo cual está relacionado directamente con el aumento del grado de cristalinidad debido al efecto del tratamiento térmico.

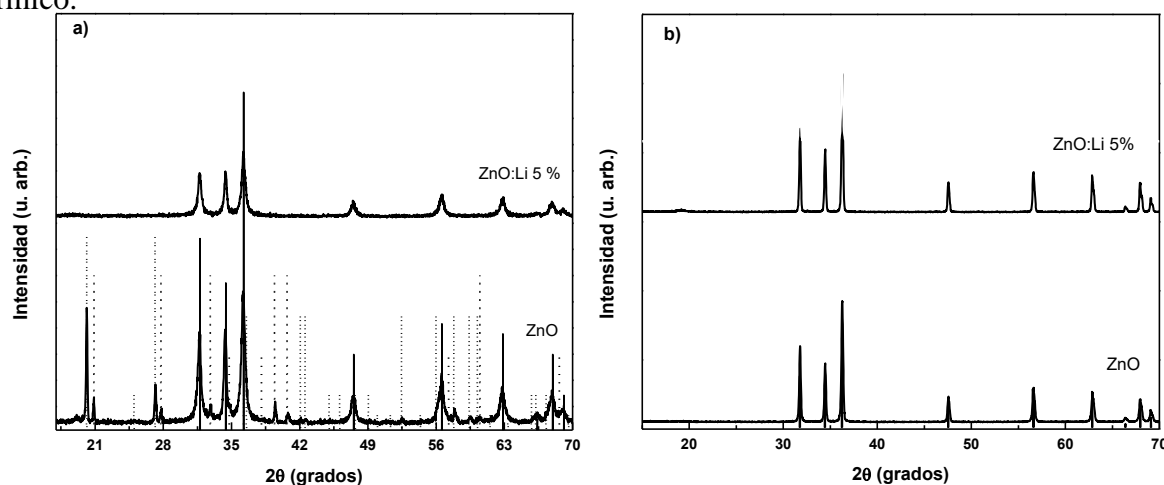


Figura 24. (a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% y (b) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. Las líneas verticales solidas corresponden al patrón de difracción de ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451) y las líneas verticales punteadas corresponden al patrón de difracción de Zn(OH)_2 en fase wulfangita (ICDD 038-0385).

Utilizando los datos de la difracción de rayos X se calculó el tamaño de partícula de los materiales mediante la ecuación de Debye-Scherrer, $d = k\lambda/\beta \cos \theta$, donde d es el tamaño de partícula, k es el factor de forma (0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.542 Å), β es el ancho medio del pico de difracción y θ es el ángulo de Bragg. Los valores de los tamaños de partícula obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% obtenidos de la reacción, y de polvos tratados térmicamente (se indican como TT).

Fósforo	d (nm)
ZnO	5.6
ZnO:Li 5%	3.6
ZnO TT	4.5
ZnO:Li 5% TT	5.4

Fotoluminiscencia. En la figura 25 se muestran los espectros de FL de pastillas de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h. En esta figura se puede observar que ambas muestras presentan emisión en la región UV, entre 380 y 408 nm. Estas emisiones son atribuidas principalmente a la recombinación de excitones libres, y en menor proporción, a defectos producidos por oxígeno y zinc intersticiales. Adicionalmente, se puede observar que el ZnO presenta una banda ancha en la región visible con un máximo centrado en el verde a 520 nm. Esta emisión es muy característica de ZnO, y es atribuida principalmente a vacancias de oxígeno. Por otra parte, el espectro de FL de ZnO:Li mostró un corrimiento hacia el rojo (537 nm) respecto al espectro de ZnO (520 nm), el cual se atribuye a la incorporación del Li en la estructura cristalina del ZnO³¹. Zhao *et al*⁴⁵ reportaron que la incorporación de Li a la matriz de ZnO genera vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial.

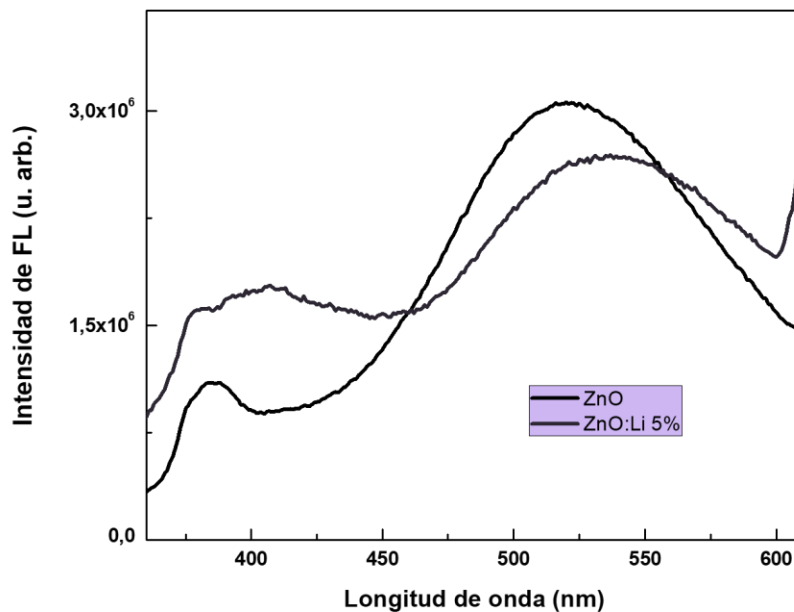


Figura 25. Espectros de FL de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h, utilizando una longitud de onda de excitación de 325 nm.

Reflectancia difusa. La figura 26 presenta los espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente por 24 h. Se puede observar que los materiales son transparentes en toda la región del visible y el borde de emisión se desplaza hacia el azul en el ZnO:Li, lo cual nos indica una modificación en el *band gap* debido probablemente a la incorporación del Li en la estructura cristalina del ZnO.

El *band gap* se calculó utilizando los espectros de reflectancia de cada uno de los materiales y apoyándose en el método desarrollado por Kubelka y Munk. La ecuación propuesta por Tauc es la siguiente

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec.23}$$

Donde:

h : es la constante de Planck; ν : frecuencia de vibración; α : coeficiente de absorción; E_g : Band gap y A : Constante de proporcionalidad.

El valor del exponente n , indica el tipo de transición del material, para el ZnO es transición directa permitida y el valor de n es igual a $\frac{1}{2}$.

El espectro de reflectancia difusa obtenido se transforma en la función de Kubelka-Munk. Así, el eje de las ordenadas se convierte en $F(R_\infty)$, que es proporcional al coeficiente de absorción mediante

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 24}$$

El valor de α en la ecuación de Tauc se sustituye por $F(R_\infty)$. Así, la expresión utilizada queda como:

$$(h\nu F(R_\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 25}$$

Graficando $(h\nu F(R_\infty))^2$ como función de $h\nu$, se obtiene el valor del *band gap* (E_g) en la intersección de la recta tangente a la curva y el eje de las abscisas ($h\nu$). La figura 27 muestra la gráfica de la función de Kubelka-Munk vs $h\nu$, de donde se obtuvieron valores para E_g de 3.24 eV tanto para ZnO como para ZnO:Li. Los resultados muestran que la incorporación del Li a la estructura de ZnO no produce cambios en el ancho de la banda de energía prohibida.

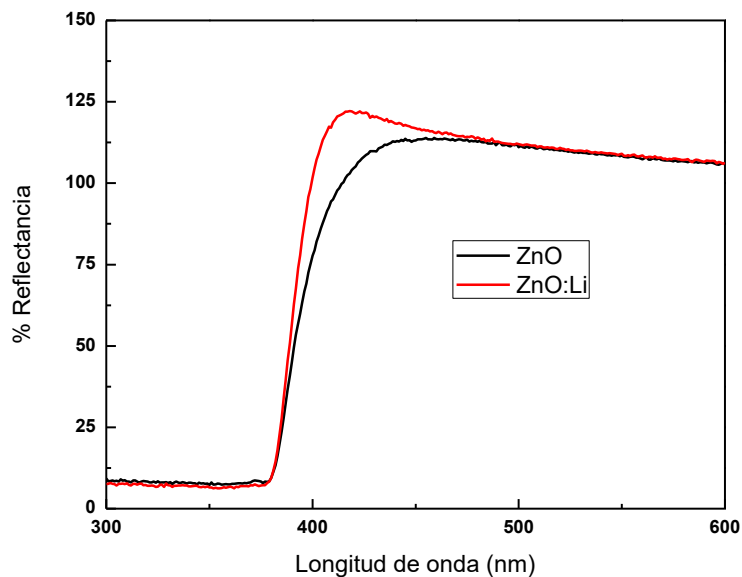


Figura 26. Espectros de reflectancia difusa de polvos de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente por 24 h.

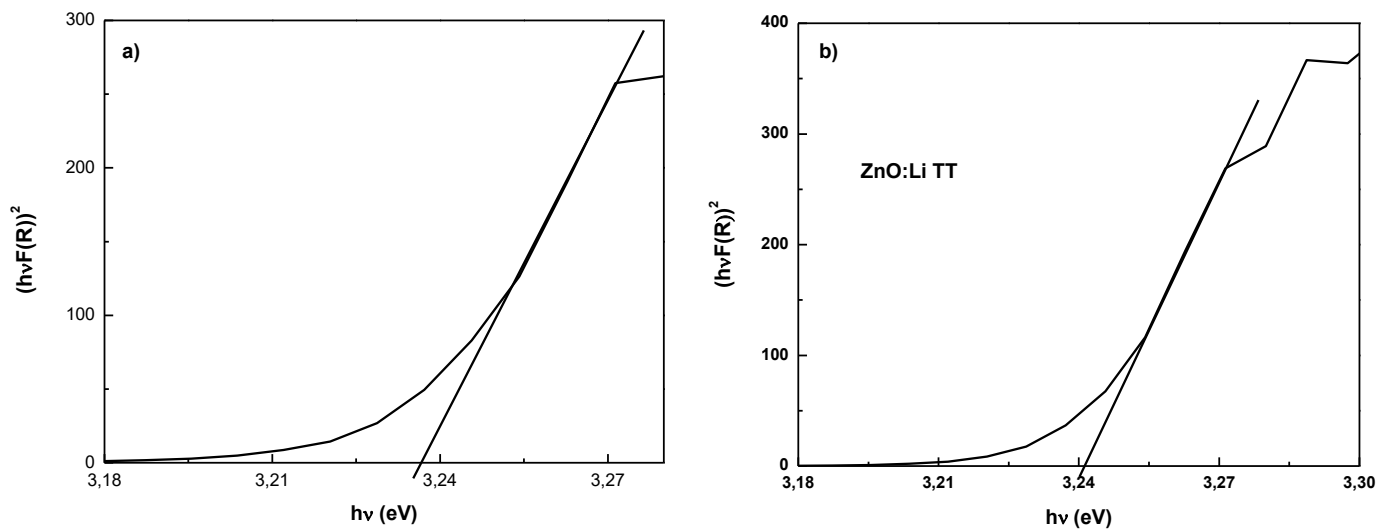


Figura 27. Gráficas de $(Fhv)^2$ en función de hv obtenido para polvos de a) ZnO y b) ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h.

Caracterización termoluminiscente.

Se ha reportado que diferentes temperaturas de sinterizado producen un notable cambio en la forma e intensidad de la señal de TL para diversos materiales³⁹. En la figura 28 se muestran las curvas de brillo de ZnO:Li 5% tratado térmicamente a 700 °C, 800 °C y 900 °C. Todas las curvas de brillo presentadas en esta tesis se obtuvieron usando una razón de calentamiento de 5 °C/s, a menos que se indique explícitamente otra razón de calentamiento. Todas las muestras presentan señal de TL desde 75 °C hasta 350 °C, siendo la muestra sometida a 900 °C la que presenta mejores propiedades, debido a la posición e intensidad de los máximos. El ZnO:Li 5% sometido a tratamiento térmico a 900 °C por 24 h exhibe las mejores características de TL, por lo que se determinó continuar su caracterización termoluminiscente.

En la figura 29 se muestran las curvas de brillo de pastillas de ZnO dopado con diferentes concentraciones de Li (1.5, 3 y 5 %) y tratado térmicamente a 900 °C durante 24 h en atmosfera de aire, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta.

Todas las muestras presentan un máximo localizado a ~100 °C. El ZnO:Li 1.5% y ZnO:Li 3% presentan una emisión de mucho menor intensidad a ~170 °C. Los tres materiales presentan un tercer máximo localizado a ~235 °C. Esta posición es de importancia para su potencial uso en dosimetría de radiaciones. La señal de TL del ZnO:Li 5% con máximo a 235 °C presenta una intensidad mayor que las muestras de ZnO:Li 1.5% y ZnO:Li 3%. Por esta razón el ZnO:Li 5% tiene la mayor ventaja para considerar su potencial uso como dosímetro de radiación beta.

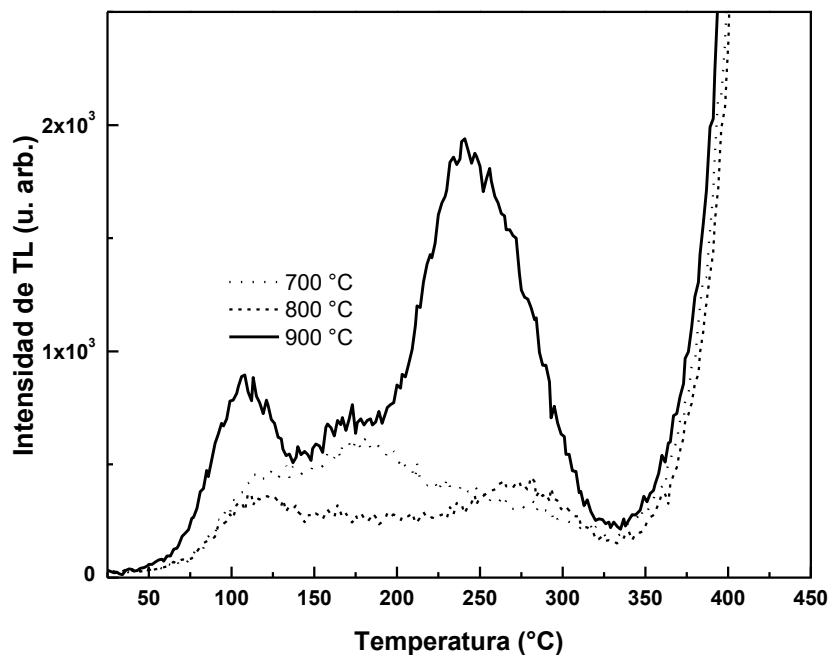


Figura 28. Curvas de brillo de ZnO:Li 5% expuesto a una dosis de 100 Gy tratado térmicamente 700 °C, 800 °C y 900 °C por 24 h.

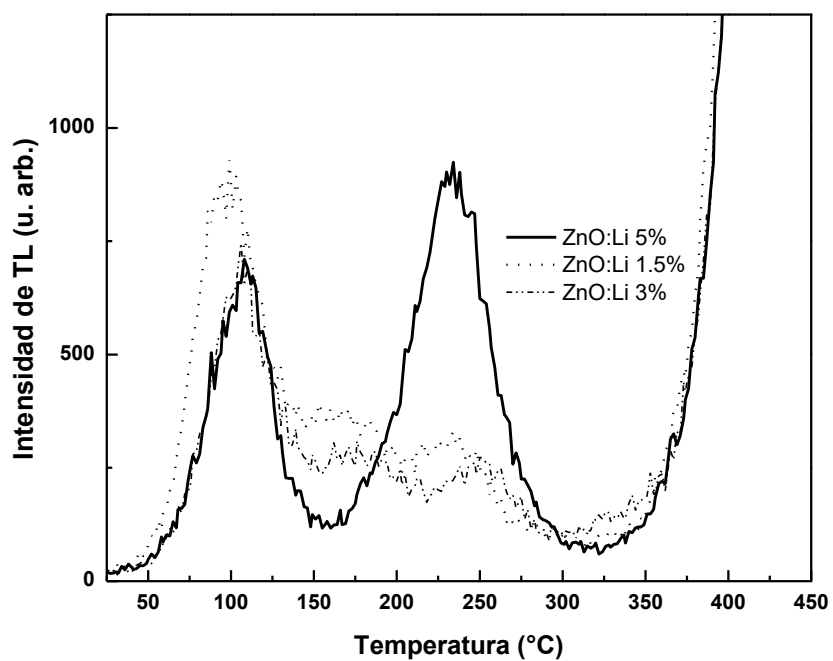


Figura 29. Curvas de brillo de muestras de ZnO:Li 1.5%, ZnO:Li 3% y ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 900 °C por 24 h, obtenidas luego de ser expuestas a una dosis de 100 Gy.

En la figura 30 se muestra las curvas de brillo de pastillas de ZnO y ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 900 °C, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta. El ZnO puro presenta principalmente emisión en una amplia banda entre 215 y 376 °C, además de emisión de menor intensidad a más bajas temperaturas que inicia aproximadamente a 90 °C. El ZnO:Li 5% presenta dos emisiones bien definidas con máximos localizados a 86 y 243 °C, siendo el primero de intensidad mucho menor que el segundo. El máximo a 243 °C que presenta ZnO:Li se encuentra en una posición adecuada para proponerlo como un dosímetro de radiación termoluminiscente. Se ha reportado que la incorporación de Li a la matriz de ZnO genera vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial, las cuales podrían relacionarse con las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Li⁴⁵.

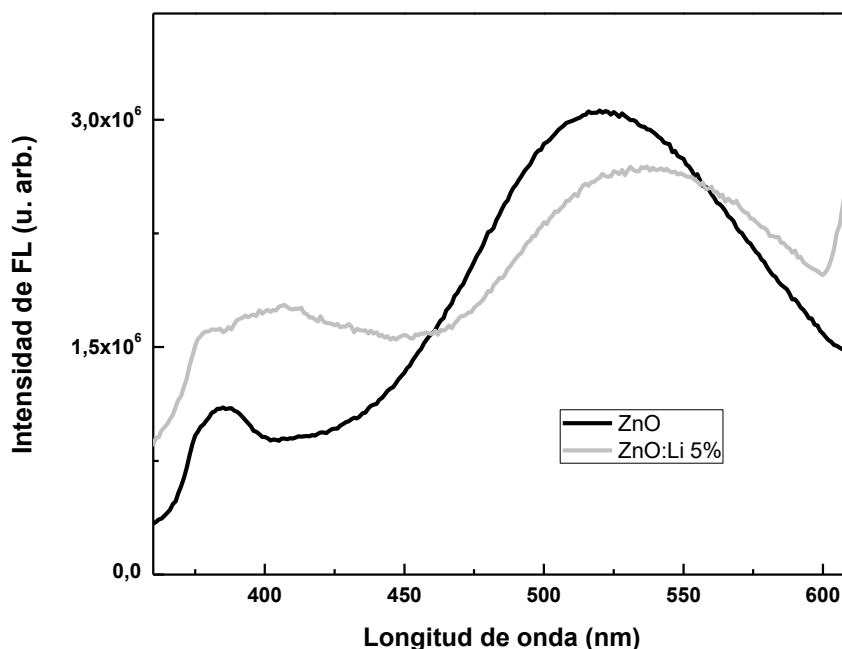


Figura 30. Curvas de brillo de ZnO y ZnO:Li 5% tratados térmicamente a 900 °C por 24 horas, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta.

En la figura 31 se muestra la evolución de la curva de brillo y la dependencia de la TL integrada (TLI) de ZnO:Li 5% al aumentar la dosis de radiación. En la figura 31a) se observan dos máximos bien definidos a 104 y 234 °C para una dosis de 50 Gy y también la aparición de otro máximo a 350 °C a dosis altas. El máximo ubicado a 234 °C presenta un desplazamiento a temperaturas menores a medida que la dosis aumenta, lo que indica la presencia de procesos con cinética de segundo orden. El máximo a menor temperatura se desplaza a temperaturas mayores al incrementarse la dosis de exposición, debido tal vez a la formación de nuevos picos individuales que compiten con el desvanecimiento de otros localizados a temperaturas con alto desvanecimiento de la TL. En la figura 31 (b) puede observarse que la emisión termoluminiscente total, que es proporcional a la TLI, aumenta con la dosis de irradiación sin saturación con una dependencia sublineal en todo el rango de dosis estudiado.

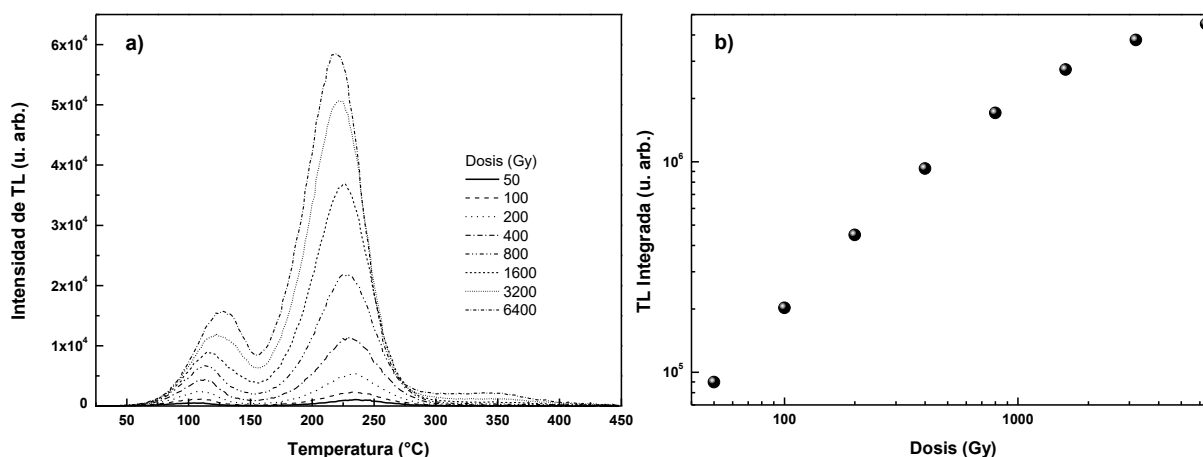


Figura 31. Curvas de brillo (a) y respuesta de TLI en función de la dosis (b) de pastillas de ZnO:Li 5% TT a 900 °C.

La figura 32 muestra el estudio de reusabilidad de las muestras de ZnO:Li 5% tratado térmicamente a 700, 800, 900 y 950 °C. El estudio se llevó a cabo realizando 10 ciclos sucesivos de irradiación a 100 Gy – lectura de TL. En la figura 32 se observa un aumento de la sensibilidad en cada ciclo para todas las muestras, siendo la muestra tratada térmicamente a 950 °C la que presenta una mayor sensibilización (84 %) entre el primero y último ciclo, seguida de la muestra tratada a 800 °C (con una sensibilización del 72 %), después la muestra sometida a 900 °C que fue sensibilizada en un 56 %, y la muestra tratada térmicamente a 700 °C presentó una sensibilización del 37 % entre el primer y último ciclo de irradiación – lectura de TL, pero su señal de TL, como se muestra en la figura 29, no es adecuada para un dosímetro termoluminiscente.

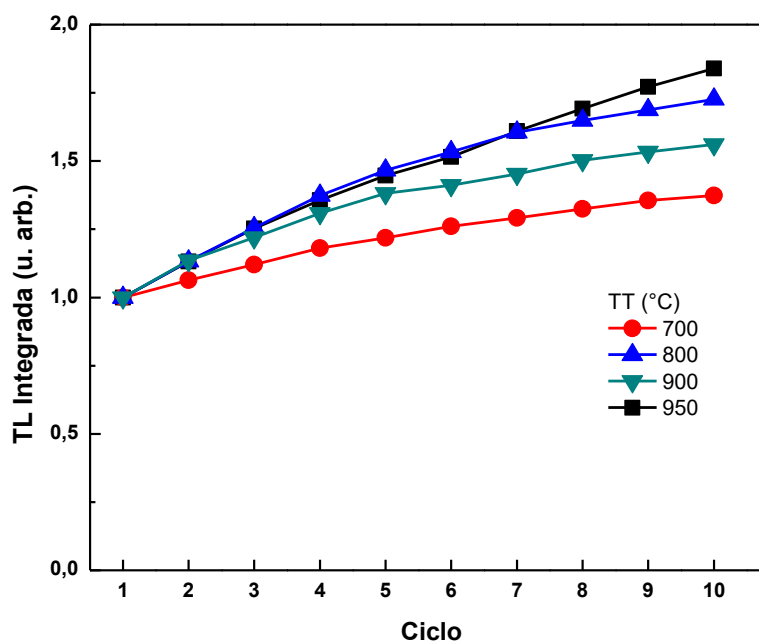


Figura 32. TL integrada en función del ciclo de irradiación lectura de TL para muestras de ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 700, 800, 900 y 950 °C durante 24 h.

Este comportamiento resulta inconveniente para un potencial dosímetro termoluminiscente debido a que impide una calibración confiable en que a cada señal de TL se le pueda asociar sin ambigüedad un valor de dosis cada vez que el dosímetro se reutilice. En la figura 33 se muestra la comparación de la TL integrada en función del número de ciclos de irradiación lectura para ZnO:Li 5% tratado térmicamente a 900 °C por 24 h y posteriormente sometida a diversos pretratamientos durante 30 minutos (500, 600, 700, 800 y 900 °C). Para este estudio se utilizó una dosis de 100 Gy de partículas beta. En la figura se muestra el aumento en la sensibilidad de los materiales, que resulta en menor proporción respecto al material que solamente recibió el tratamiento térmico a 900 °C (figura 32). Puede observarse que con los tratamientos adicionales por 30 min los aumentos en la sensibilidad van desde 30 % para la muestra tratada térmicamente a 500 °C, hasta un 56 % para la tratada a 800 °C.

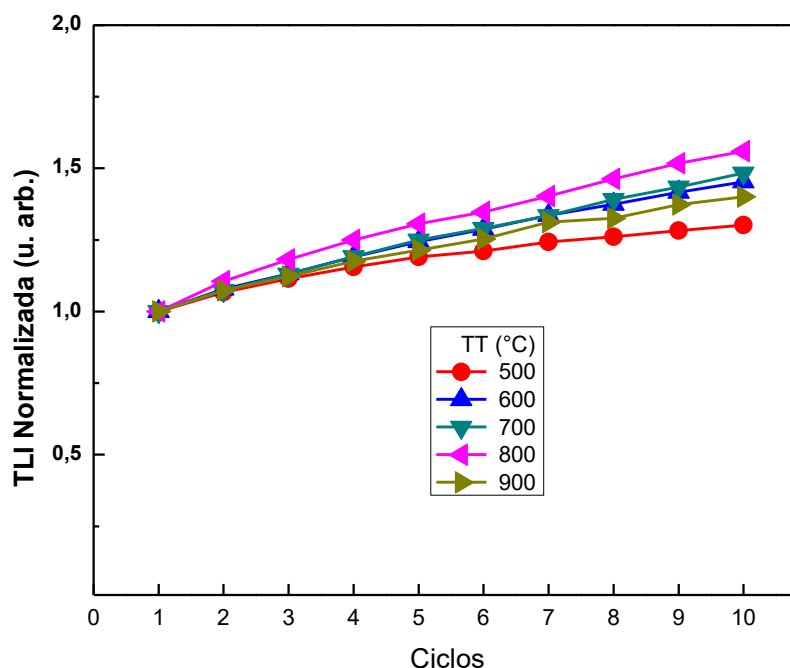


Figura 33. TL integrada en función del ciclo de 100 Gy de irradiación - lectura de TL, para muestras de ZnO:Li 5% tratadas térmicamente a 900 °C durante 24 h y con un posterior tratamiento térmico durante 30 min.

Con el objetivo de observar la capacidad del material para almacenar la información sobre la energía de radiación a la que es expuesto, se llevó a cabo el estudio del desvanecimiento de la señal de TL en función del intervalo de tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL. En la figura 34 (a) se observan las curvas de brillo de pastillas de ZnO:Li 5% expuestas a 100 Gy de radiación beta, obtenidas dejando transcurrir diferentes intervalos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. En la figura 34 (b) se muestra la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL. En esta grafica se evidencia el efecto de la sensibilización de las muestras con un fading de la TL anómalo ya que durante las primeras mediciones, en las que los tiempos transcurridos entre irradiación y lectura de TL son los menores estudiados, se puede observar que el área bajo la curva aumenta y es solo hasta después de transcurridas 24 h cuando se observa que disminuye, aunque permaneciendo mayor que la presentada por la muestra cuando el tiempo entre irradiación y lectura es cero.

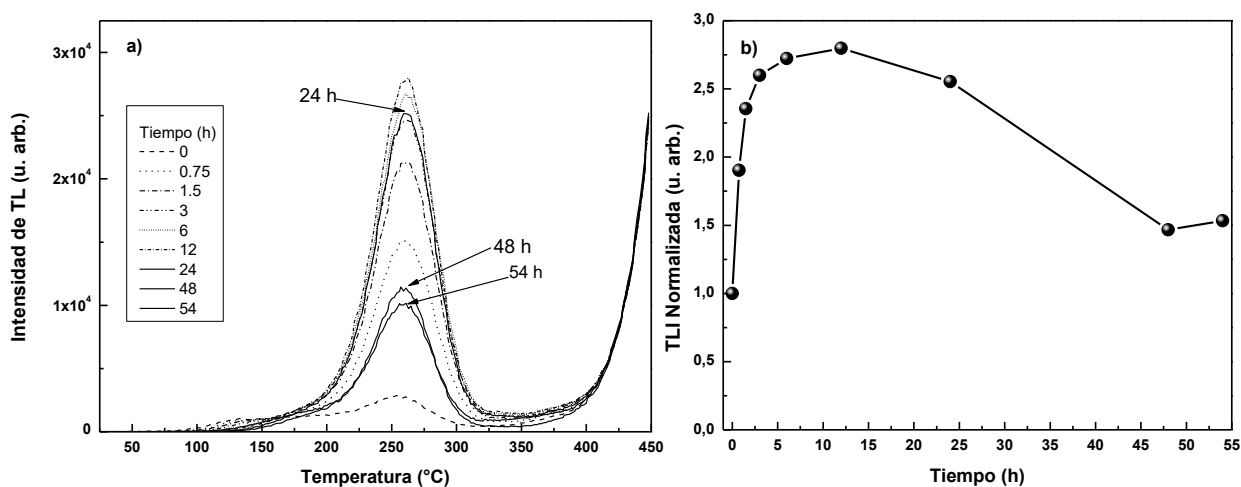


Figura 34. (a) Curvas de brillo y (b) TL integrada en función de tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL de una muestra de ZnO:Li 5%. La dosis de irradiación utilizada fue de 100 Gy.

ZnO:Eu

Microscopia electrónica de barrido (MEB). La figura 35 muestra las imágenes de MEB de ZnO y ZnO:Eu 1% obtenidos de la reacción y tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. De manera similar a lo observado en ZnO:Li 5%, las imágenes que correspondientes a los materiales sin tratamiento térmico (*a* y *b*) presentan conglomerados de estructuras similares en forma de láminas y de tamaño nanométrico. El tamaño de los conglomerados varía desde cientos de nanómetros hasta micrómetros, y se tiene la presencia de estructuras en forma de barra con diversos tamaños. En las imágenes *c* y *d* se muestran los materiales después de ser sometidos a un tratamiento térmico a 900 °C por 24 h. El tamaño de los conglomerados permanece constante, pero las estructuras que los forman sufren un cambio, su apariencia física es lisa por lo que parecen haberse fusionado entre sí.

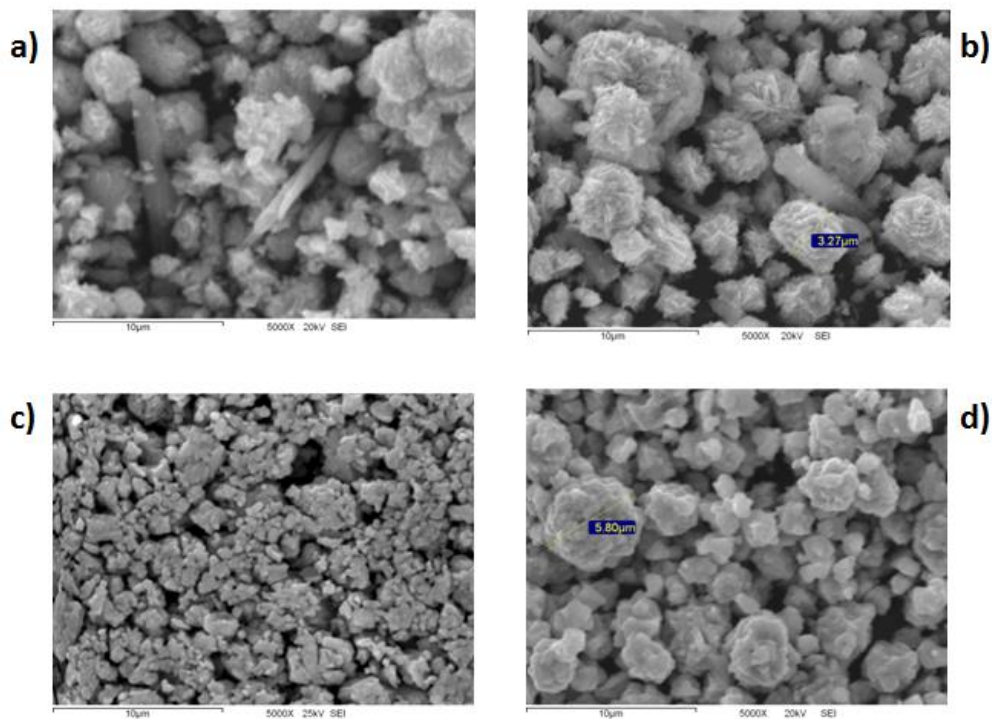


Figura 35. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de polvos de a) ZnO, b) ZnO:Eu 1% obtenidos de la reacción y c) ZnO y d) ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h.

Difracción de rayos X (DRX). En la figura 36 (a) se muestran los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Eu 1%. Se observa que todos los picos de los materiales dopados corresponden a la fase hexagonal zincita. La figura 36 (b) muestra los patrones de DRX de los polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% sometidos a un tratamiento térmico durante 24 h a 900 °C. En la figura se observa que todos los picos de difracción coinciden con las posiciones de los picos de la fase zincita. Las muestras de los materiales tratados térmicamente presentan picos más agudos, confirmando el aumento de la cristalinidad de los materiales debido al tratamiento térmico. Utilizando los datos obtenidos en los patrones de difracción de rayos X se calculó el tamaño de partícula de los materiales mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Los valores de los tamaños de partícula se muestran en la tabla 2.

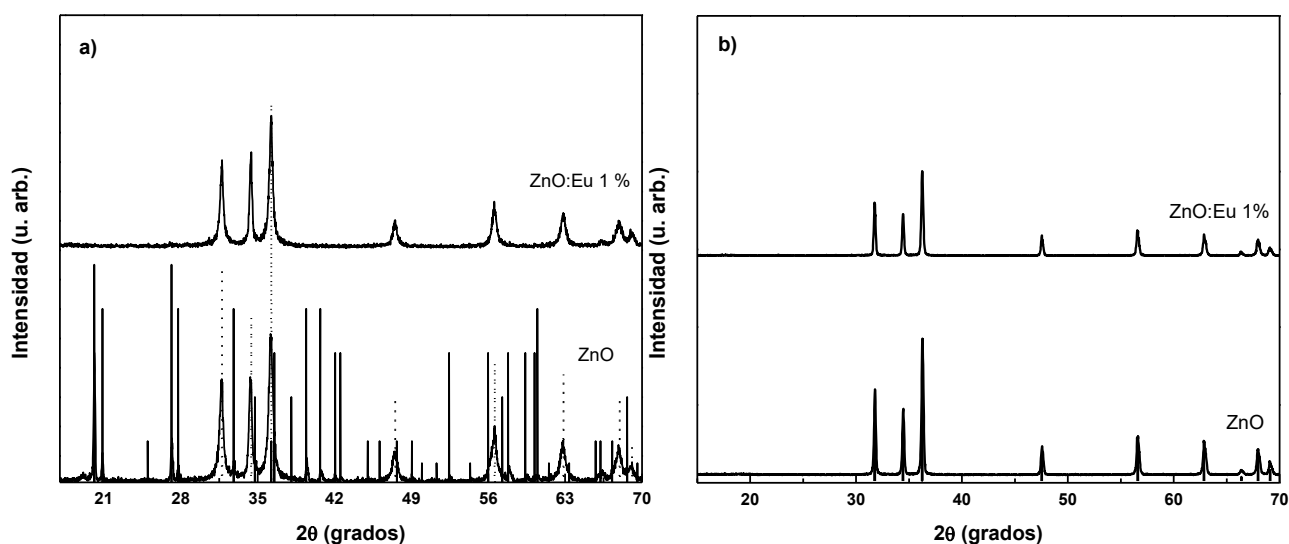


Figura 36. (a) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% y (b) Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C por 24 h. Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción de ZnO en fase zincita (ICDD 036-1451) y las líneas verticales punteadas corresponden al patrón de difracción de Zn(OH)₂ en fase wulfgita (ICDD 038-0385).

Tabla 2. Tamaño de partícula de polvos de ZnO y ZnO:Eu 1% obtenidos de la reacción, y de polvos tratados térmicamente (se indican como TT).

Fósforo	d (nm)
ZnO	5.6
ZnO:Eu 1%	3.4
ZnO TT	4.5
ZnO:Eu 1% TT	5.6

Fotoluminiscencia (FL). En la figura 37 se muestran los espectros de FL de pastillas de ZnO y ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h. Las muestras presentan emisión en la región UV, entre 380 y 408 nm, para las cuales ya fueron discutidas sus posibles orígenes. La emisión característica del ZnO en la región visible observada a aproximadamente a 522 nm también se encuentra presente para la muestra de ZnO:Eu 1%, pero en este caso se desplaza hacia el azul, hacia 508 nm. El ZnO:Eu presentó una señal a 613 nm, la cual es atribuida a transiciones en el Eu^{3+} de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. El europio ha sido reportado como un activador de luminiscencia en diferentes materiales debido a una mayor transferencia de energía de la matriz de ZnO a los iones Eu^{3+} ³⁴.

Reflectancia difusa. La figura 38 presenta los espectros de reflectancia difusa de polvos (a) y la gráfica de la función de Kubelka-Munk como función de $h\nu$ (b) de ZnO y ZnO:Eu 1% con tratamiento térmico por 24 h. Se puede observar que los materiales son transparentes en toda la región del visible y que la incorporación del Eu produce un desplazamiento hacia el azul, lo cual nos indica una modificación en el band gap. Los valores obtenidos para E_g de ZnO y

ZnO:Eu 1% fueron de 3.24 eV y 3.22 eV respectivamente, por lo cual se concluye que no se produjeron cambios significativos en el ancho de la banda de energía prohibida debido a la incorporación del Eu a la estructura de ZnO. Este resultado es similar al observado en el ZnO:Li.

Caracterización termoluminiscente. Se llevó a cabo el estudio de las propiedades termoluminiscentes de los fosforos de ZnO:Eu obtenidos. En la figura 39 se puede observar las respuesta termoluminiscente de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente durante 24 h a 700 y 900 °C. La muestra sometida a 900 °C presenta dos máximos de emisión bien definidos mientras que la muestra expuesta a 700 °C presenta una señal a baja temperatura y con una intensidad mucho menor, por lo cual, la muestra tratada a 900 °C es de mayor relevancia para los objetivos del presente trabajo, por lo que en lo subsecuente la caracterización se llevó a cabo utilizando muestras tratadas térmicamente a 900 °C por 24 h.

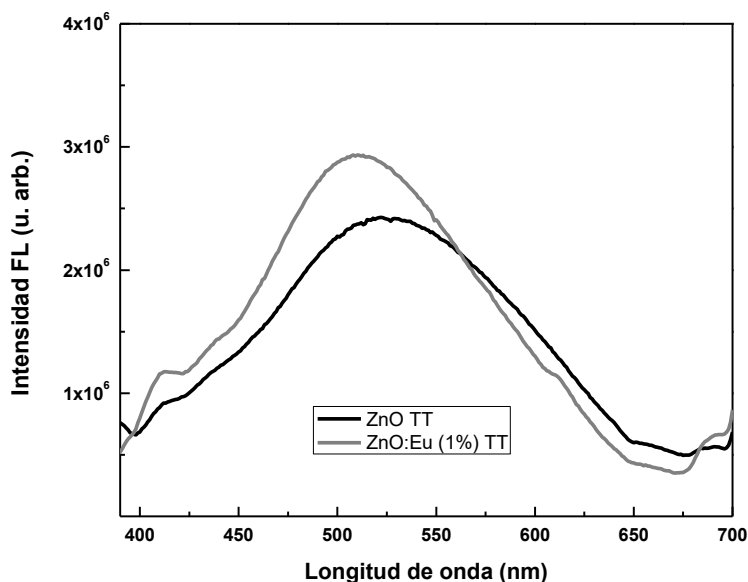


Figura 37. Espectros de FL de ZnO y ZnO:Eu 1% tratados térmicamente a 900 °C durante 24 h utilizando una longitud de onda de excitación de 360 nm.

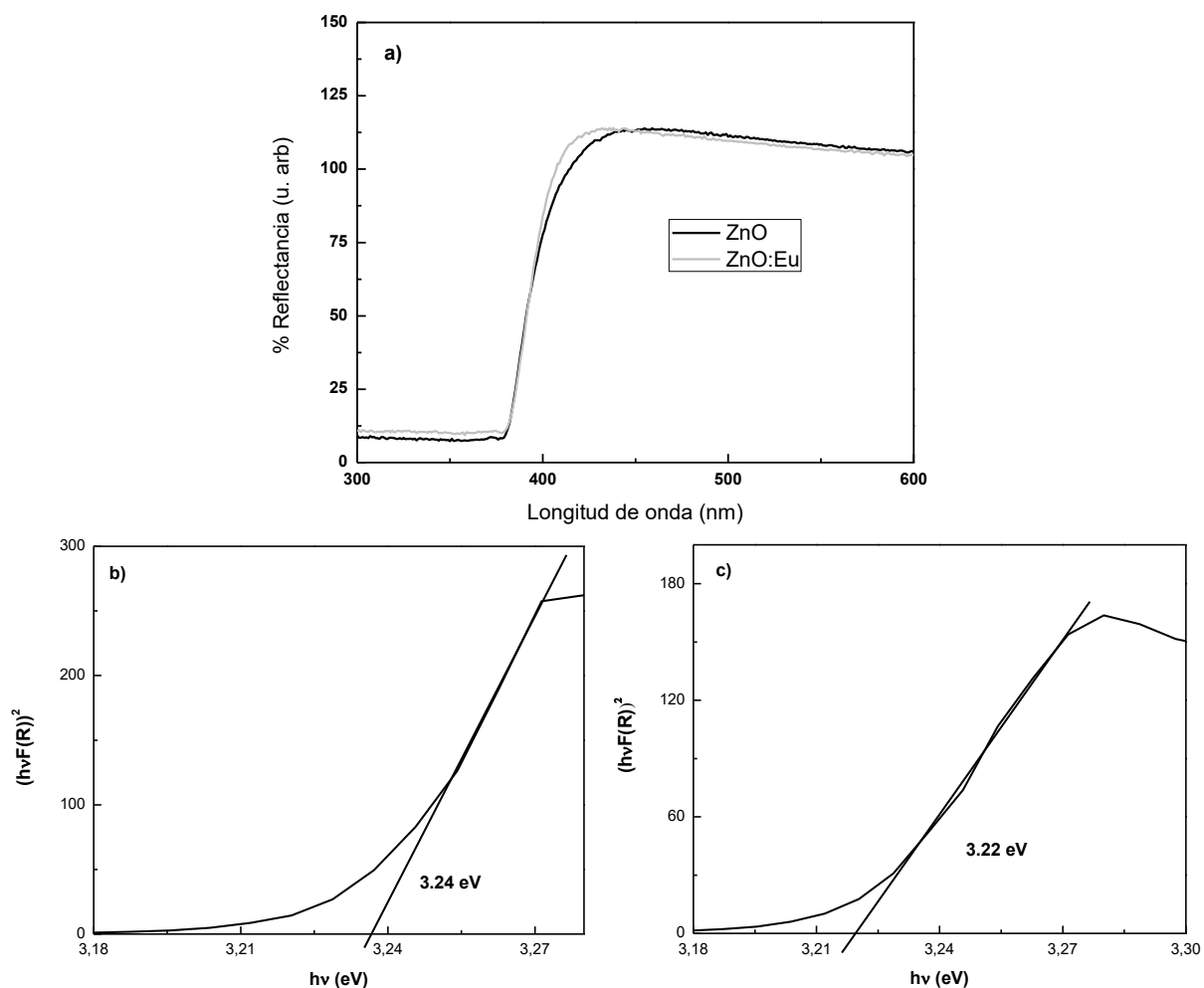


Figura 38. (a) Espectros de reflectancia difusa y gráficas de $(Fhv)^2$ en función de hv de polvos de (b) ZnO y (c) ZnO:Eu 1% tratados térmicamente por 24 h.

En la figura 40 se muestran las curvas de brillo de pastillas de ZnO y ZnO:Eu 1% tratadas térmicamente a 900 °C, obtenidas después de ser expuestas a 100 Gy de radiación beta. Se puede observar que ambos materiales exhiben termogramas complejos y que el ZnO:Eu presenta una intensidad de TL un orden de magnitud mayor que la del ZnO. La señal de TL del ZnO:Eu 1% presenta dos máximos, localizados a 162 y 346 °C, respectivamente, y un hombro entre 246 y 288 °C. Se puede observar que la incorporación del Eu da lugar a

trampas de electrones que no están presentes en el ZnO, generando la diferencia en la estructura de picos observada en la figura 40. La existencia de estas trampas podría explicarse debido a que la incorporación del Eu^{3+} , cuya presencia fue corroborada por fotoluminiscencia, podría generar estados de atrapamiento para los electrones producidos por la ionización durante la irradiación.

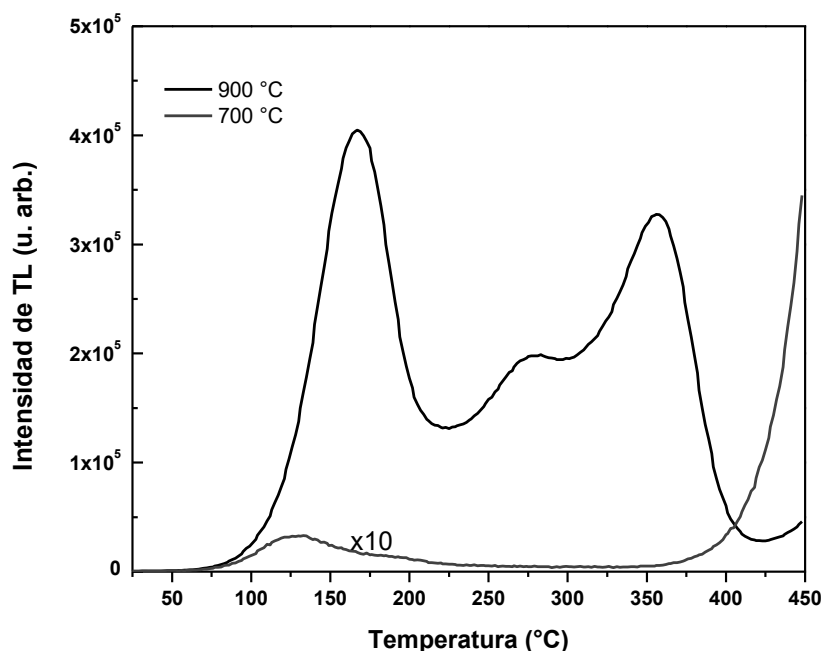


Figura 39. Curvas de brillo de pastillas de ZnO:Eu 1% tratadas térmicamente a 700 y 900 °C durante 24 h. Previo a la lectura de termoluminiscencia, las muestras se expusieron a una dosis de 100 Gy de partículas beta.

En la figura 41 se muestra la evolución de la curva de brillo de ZnO:Eu 1% al aumentar la dosis desde 1.0 a 100 Gy de radiación beta (a) así como la TL integrada en función de la dosis (b). Puede observarse un máximo bien definido a 191 °C el cual se desplaza a temperaturas menores al aumentar la dosis, desplazándose hasta 173 °C a las dosis más altas del rango estudiado; este comportamiento (desplazamiento del máximo de TL a menores temperaturas al aumentar la dosis) es característico de procesos con cinética de

segundo orden. A dosis mayores que 30 Gy se define un segundo máximo a 274 °C, temperatura considerada adecuada para dosimetría de radiaciones. Adicionalmente, se observa un tercer máximo ubicado a 344 °C, el cual disminuye su intensidad relativa respecto al segundo máximo al aumentar la dosis de radiación. La gráfica de la TL integrada en función de la dosis de irradiación muestra que la TL aumenta al incrementarse la dosis sin indicios de saturación en el rango estudiado. Este comportamiento es de gran relevancia ya que este material tendría una potencial aplicación en radioterapia. Las dosis utilizadas para tratar el cáncer de mama son de 45 a 60 Gy.

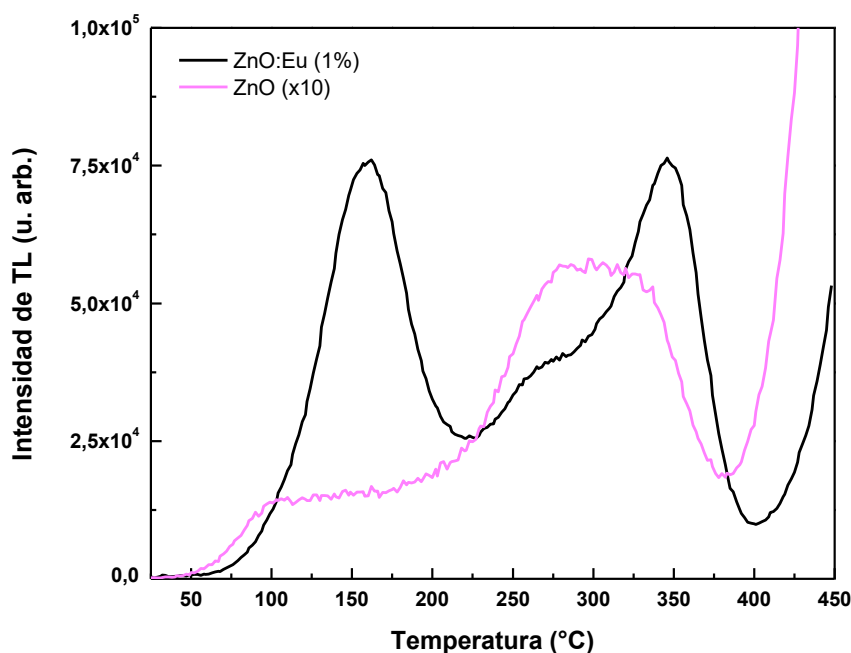


Figura 40. Curvas de brillo de pastillas de ZnO y ZnO:Eu 1% tratadas térmicamente a 900 °C durante 24 h. Previo a la lectura de termoluminiscencia, las muestras se expusieron a 100 Gy de partículas beta.

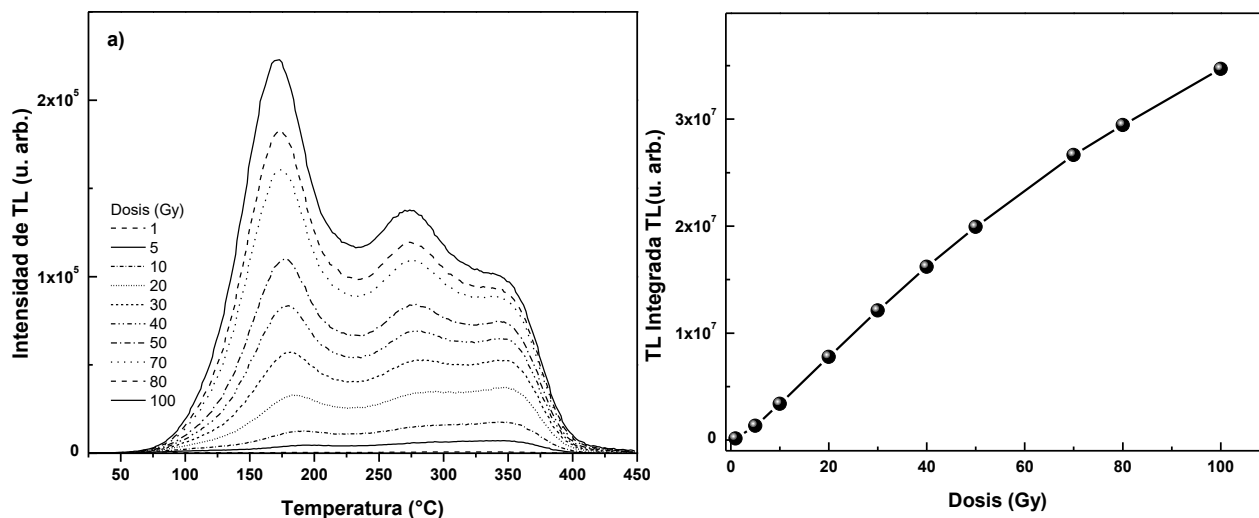


Figura 41. Curvas de brillo (a) y TL integrada (b) de ZnO:Eu 1 % tratado térmicamente a 900 °C, en función de la dosis de irradiación con partículas β en el rango de dosis de 1-100 Gy.

Continuando con en el estudio del ZnO:Eu y su potencial aplicación en otro campo de dosimetría, se evaluó la respuesta termoluminiscente en un rango de dosis más amplio. En la figura 42 se muestra la intensidad de las curvas de brillo de ZnO:Eu 1% en función de la dosis (Fig. 42 (a)) y su TL integrada (Fig. 42(b)), en el rango de 6.25 a 1600 Gy. Se observan los mismo máximos que en la figura 41 a las mismas temperaturas (191, 274 y 344 °C). La gráfica de la TL integrada en función de la dosis de irradiación muestra que la TL aumenta proporcionalmente con la dosis hasta 100 Gy, mostrando un comportamiento lineal, y para dosis mayores de 200 Gy el comportamiento es sublineal. En base a los resultados obtenidos, concluimos que este material presenta características apropiadas para utilizarse en radioterapia.

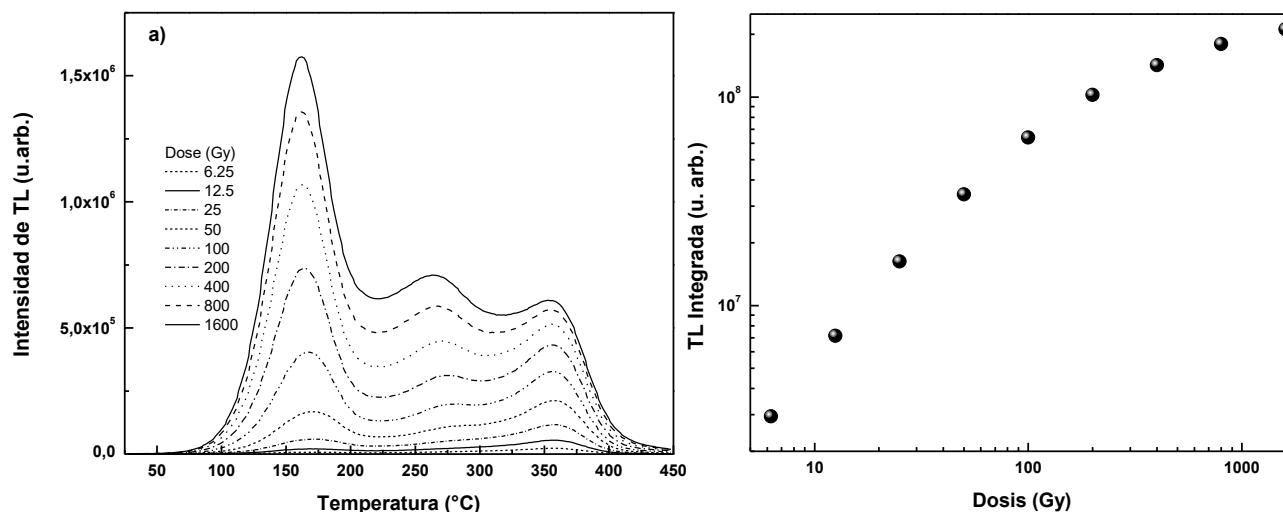


Figura 42. Curvas de brillo (a) y su TL integrada en función de la dosis de irradiación (b) de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente a 900 °C, obtenidos al irradiar las muestras con partículas β en un rango de dosis de 6.25-1,600 Gy.

Es importante saber si el material es dañado a causa de la radiación a la que es expuesto. El ZnO es un material resistente a altas dosis de radiación. En la figura 43 se muestran dos curvas de brillo de una muestra de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente a 900 °C por 24 h. Una de las curvas de brillo se obtuvo después de irradiar por primera vez la muestra (con una dosis de 25 Gy), y la otra se obtuvo exponiendo la muestra a la misma dosis (25 Gy) después de haber sido irradiada a diferentes dosis de irradiación en el rango desde 6.5 hasta 1,600 Gy. Se aprecia que la curva de brillo mantiene la misma forma e intensidad cuando es re-expuesta a 25 Gy después de haber sido sometida a altas dosis, con lo que se concluye que el ZnO:Eu 1% es resistente a altas dosis y no presentan señales debidas a defectos producidos por daño radiación, que evitarían la reproducibilidad de la respuesta de TL.

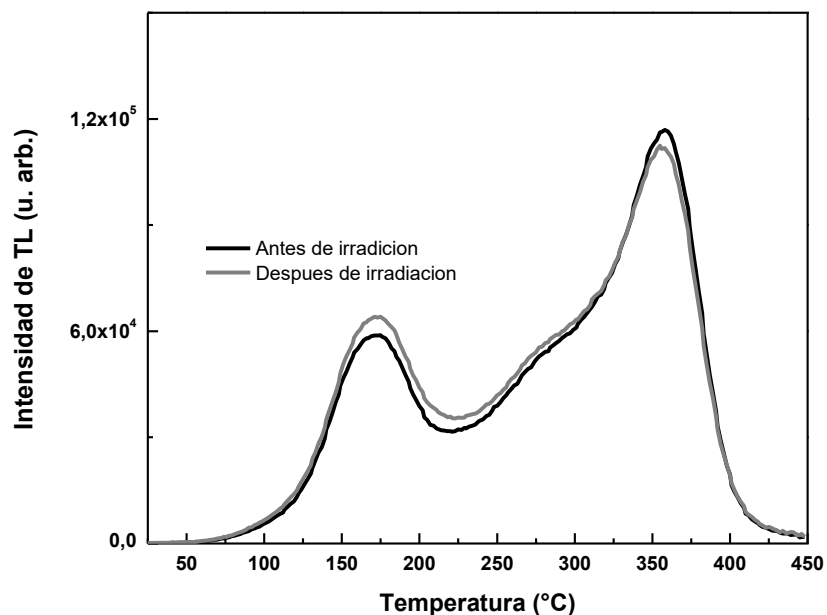


Figura 43. Curvas de brillo de ZnO:Eu 1% obtenidas al exponer la muestra a 25 Gy de radiación beta. La curva de brillo en color negro corresponde a la TL de la muestra sin haberse utilizado previamente, mientras que la curva de brillo en línea roja corresponde a la muestra después de haberse utilizado para medir su TL a varias dosis en el rango desde 6.25 hasta 1,600 Gy.

Otro criterio muy importante que se debe tomar en cuenta para determinar si un material termoluminiscente es adecuado para utilizarse como dosímetro, es que sea reutilizable. En la figura 44 se muestra el estudio de la reusabilidad de una pastilla de ZnO:Eu 1% tratada térmicamente. Se observa un aumento de 10 % en la sensibilidad-entre el primer y último ciclo de 50 Gy de irradiación – lectura de TL, en un total de 10 ciclos. La mayor parte (8 %) de la sensibilización ocurre durante los primeros cinco ciclos y posteriormente el efecto disminuye, indicando que la muestra se estabiliza después del quinto ciclo.

Utilizando los datos obtenidos en las mediciones de reusabilidad, se determinó la dosis mínima detectable (D_{MD}), la cual nos indica cual es la mínima dosis que puede ser medida de manera confiable utilizando el equipo de lectura de TL. La dosis mínima detectable calculada para el ZnO:Eu 1% tratado térmicamente a 900 °C durante 24 h fue de 84 mGy.

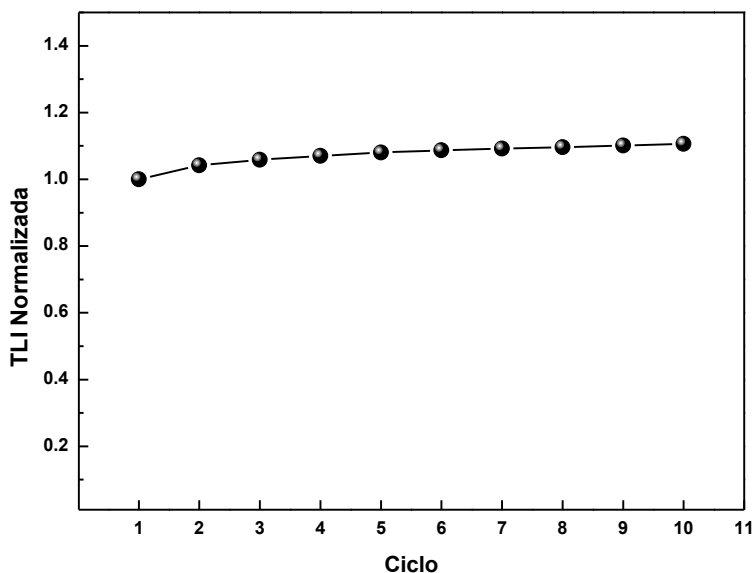


Figura 44. Termoluminiscencia integrada (TLI) en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL, de ZnO:Eu 1% tratado térmicamente y siendo expuesto a una dosis de 50 Gy de partículas β previo a cada lectura de TL.

Otra característica importante que debe poseer un dosímetro, es la capacidad de almacenar durante un tiempo razonable para fines prácticos, la información sobre la dosis a la que sea expuesto. Se estudió el desvanecimiento de la señal de TL como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL. La muestra después de ser irradiada se mantuvo dentro del equipo lector de TL a temperatura ambiente por diferentes periodos de hasta 96 h. La figura 45(a) muestra la señal de TL a medida que se aumenta el tiempo transcurrido entre 50 Gy de irradiación y la correspondiente lectura de TL. Se observa que la

intensidad del máximo localizado a más baja temperatura disminuye a medida que el tiempo entre irradiación y lectura aumenta.

El máximo ubicado a temperatura mayor presenta un comportamiento anómalo en donde la intensidad de la señal registrada después de 12 h transcurridas entre la irradiación y la lectura de TL es mayor que la registrada inmediatamente después de irradiar el material. La figura 45 (b) muestra la respuesta de TL integrada y normalizada (tomando como 1 el valor inicial de la TLI, justo después de la irradiación) de la curva de brillo, la cual evidencia el desvanecimiento anómalo de la TL comportamiento de la curva de brillo descrito anteriormente. Se puede observar que la señal de TL pierde un 28 % de la intensidad integrada inicial después de 96 h.

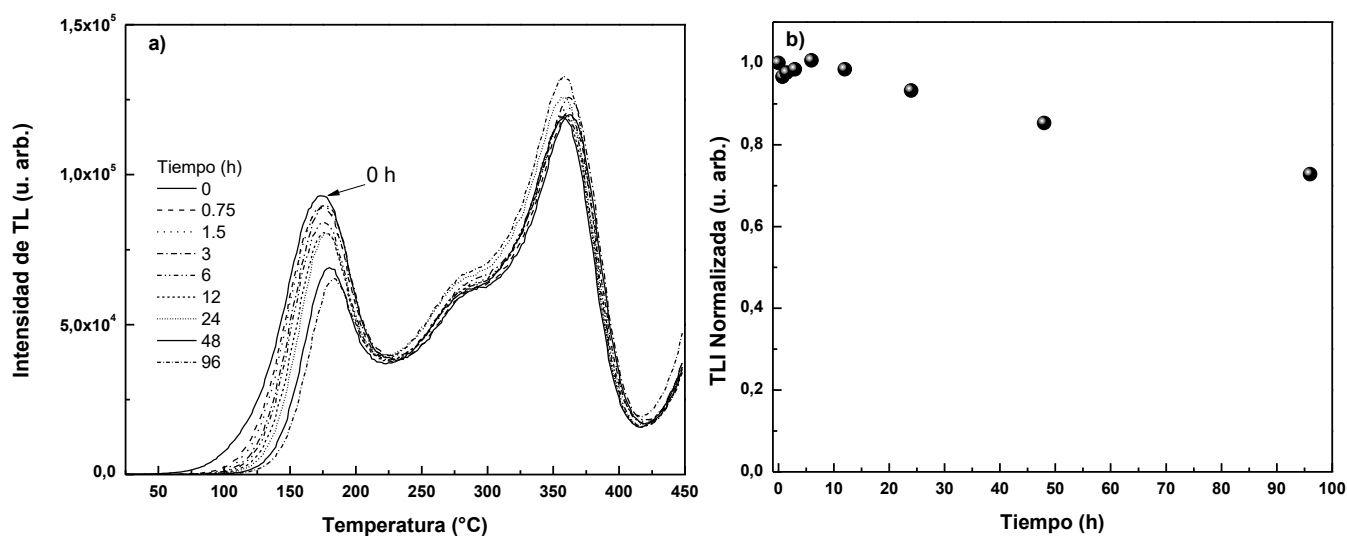


Figura 45. (a) Desvanecimiento de la señal de termoluminiscencia (TL) de ZnO:Eu 1% en un periodo de 4 días y, (b) TL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL. La dosis de irradiación utilizada fue de 50 Gy.

Con el objetivo de obtener información sobre el número de picos de TL individuales cuya superposición da lugar a la curva de brillo experimental, así como el orden de la cinética de los procesos involucrados, se llevó a cabo borrados térmicos parciales de acuerdo a lo propuesto por McKeever⁴⁴ para resolver el número y orden de picos componentes. Con estos experimentos es posible obtener información sobre la composición de la curva de brillo en picos individuales. Se obtienen gráficas de T_M vs T_{Stop} , donde T_M corresponde a la temperatura del primer máximo de TL, y T_{stop} es la temperatura hasta la cual se calentó el material irradiado antes de llevar a cabo el registro de la TL. Para estas mediciones se utilizó una dosis de 50 Gy y una razón de calentamiento de 2 °C/s.

De la figura 46, que presenta la gráfica de T_M vs T_{Stop} de una pastilla de ZnO:Eu 1% , puede observarse que la curva de brillo está compuesta por lo menos por cinco picos individuales. El pico asociado a $T_M=260$ °C presenta un comportamiento correspondiente a cinética de primer orden, en que la posición del máximo de emisión no depende de la dosis a la que fue expuesto el fósforo termoluminiscente. Por otro lado, los valores de T_M asociados a las temperaturas alrededor de 150 °C y 330 °C parecen estar asociados cada uno al menos a dos picos (por cada valor de T_M) con un traslape significativo, en que los picos a la temperatura menor probablemente siguen una cinética de primer orden y los correspondientes a temperatura mayor una cinética de segundo orden. Es factible la existencia de otro pico con una cinética de primer orden asociado a los dos últimos puntos de la gráfica.

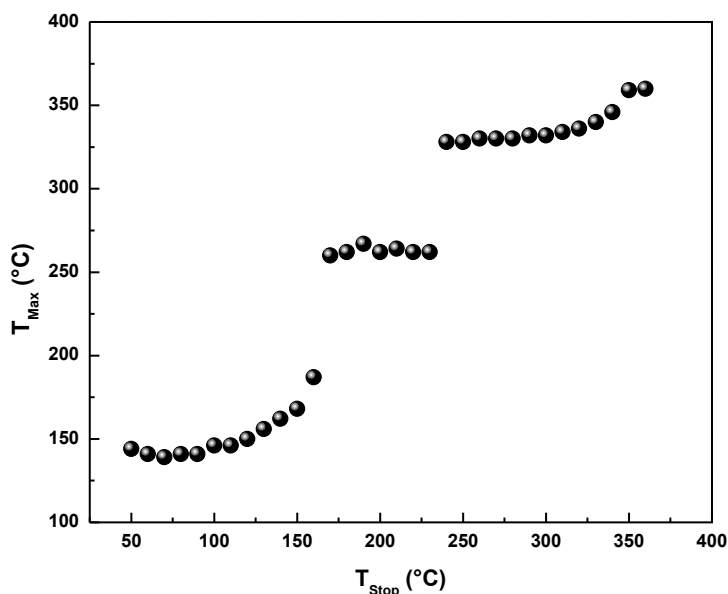


Figura 46. Gráfica T_{Max} vs T_{Stop} de una pastilla de ZnO:Eu 1%.

También se llevó a cabo el estudio de las propiedades de luminiscencia persistente (LP) del ZnO:Eu 1%, la cual consiste en medir la luminiscencia emitida por el material en función del tiempo a temperatura ambiente durante un tiempo de 10 minutos, inmediatamente después de la irradiación. La figura 47 (a) muestra el decaimiento isotérmico de una pastilla de ZnO:Eu 1% expuesto a una dosis de 100 Gy. El decaimiento isotérmico muestra un comportamiento asintótico. La figura 47 (b) muestra la LP en función de la dosis de irradiación en un rango de 1 a 200 Gy, y se observa que la intensidad se incrementa al aumentar la dosis con una dependencia sublineal en todo el rango de dosis estudiado.

La figura 48 (a) muestra las curvas de brillo de ZnO:Eu 1%, medidas después de haber registrado la LP. Puede observarse que el máximo de más baja temperatura es de menor intensidad que el observado en las mediciones de TL inmediatamente después de quitar la

fuente de irradiación, debido a que los electrones atrapados en trampas asociadas a ese máximo, pueden liberarse durante el tiempo transcurrido entre la medición de la LP y la TL. La LP ocurre por la liberación –y recombinación- de electrones de trampas asociadas a los picos a menores temperaturas, por lo que la intensidad de esos picos es menor después de los 10 min de registro de la LP. La figura 48 (b) presenta la TLI en función de la dosis de irradiación de la muestra después de haberse llevado a cabo las mediciones de LP, observándose que el comportamiento es muy similar al mostrado en la figura 41 (b), correspondiente a la TLI en función de la dosis para muestra medida sin tiempo entre la irradiación y la lectura de TL. La intensidad de la LP exhibida por los fósforos sintetizados es fácil de registrar con la instrumentación actual, por lo que pueden ser considerados de interés para desarrollo de dosímetros no termoluminiscentes, aunque se requieren más estudios encaminados a mejorar la respuesta de la LP en función de dosis.

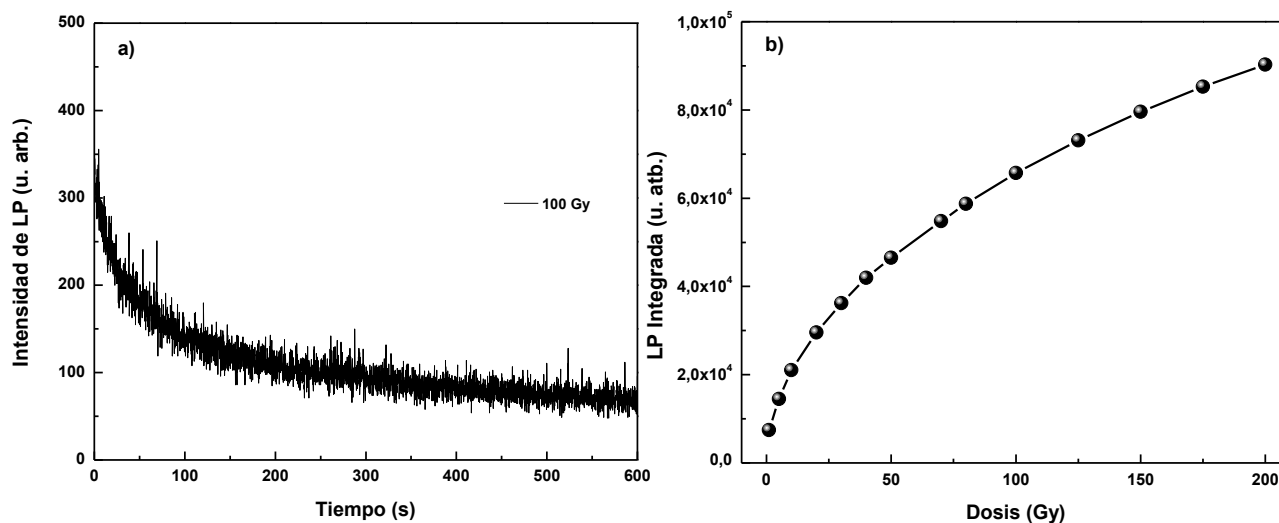


Figura 47. (a) Luminiscencia persistente de una muestra de ZnO:Eu 1% irradiada con 100 Gy de partículas beta. (b) Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de 1 a 200 Gy.

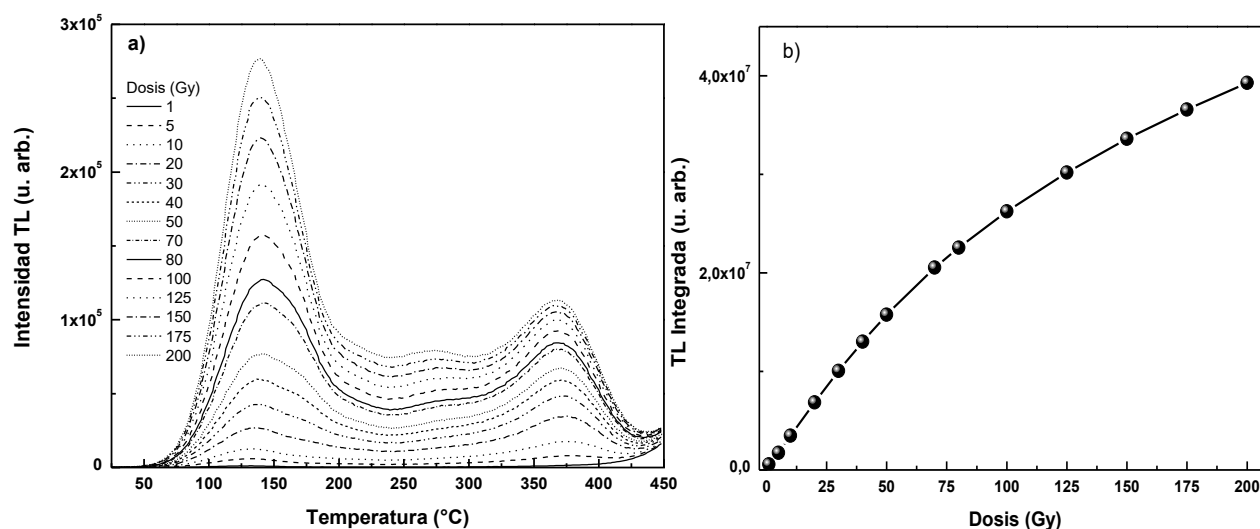


Figura 48. (a) Curvas de brillo y (b) TL integrada de ZnO:Eu 1% en función de la dosis de irradiación en el rango de dosis de 1 a 200 Gy. Cada curva de brillo se registró después de llevar a cabo una lectura de la luminiscencia persistente durante 10 min.

Para complementar la caracterización termoluminiscente de los fósforos de ZnO:Eu sintetizados, se calcularon sus parámetros cinéticos: energía de activación (E) y su factor de frecuencia (s). Existen varios métodos para determinar estos parámetros. En este trabajo utilizamos los métodos de variación de las razones de calentamiento, levantamiento inicial, y basados en la forma de la curva de brillo.

El método basado en las razones de calentamiento se utiliza para picos de TL que siguen cinética de primer orden, y tiene la ventaja de que permite el cálculo de la energía de activación de un pico de TL sin que sea necesario conocer el valor del factor de frecuencia s para determinar la energía de activación E de las trampas asociadas al pico. Si la TL sigue cinética de primer orden, en las curvas de brillo obtenidas utilizando distintas razones de

calentamiento los máximos T_M de un pico de TL se obtienen a diferentes temperaturas. Si T_{M1} es el máximo observado al utilizar una razón de calentamiento β_1 , y T_{M2} es el máximo que se obtiene al registrar la curva de brillo utilizando una razón de calentamiento β_2 , se puede demostrar que ⁴⁶

$$E \exp^{(E/k_B T_{M1})} = k_B T_{M1}^2 s / \beta_1 \quad \text{Ec. 26}$$

y

$$E \exp^{(E/k_B T_{M2})} = k_B T_{M2}^2 s / \beta_2 \quad \text{Ec. 27}$$

Combinando las ecuaciones 26 y 27, se puede obtener la energía de activación E :

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

Una vez calculada E , el factor de frecuencia puede obtenerse utilizando cualquiera de las dos ecuaciones (26 y 27). Una de las limitaciones de este método es que considera la existencia de un solo tipo de trampas. El error en el cálculo es mayor a mayor traslape de picos que den como resultado el máximo de TL observado experimentalmente. Este método arroja valores de E con una precisión del 5 % ⁴⁶. En la figura 49 se muestra la comparación de las curvas de brillo de ZnO:Eu 1% irradiado con 100 Gy y utilizando como razón de calentamiento 2 °C/s y 5 °C/s.

El método del levantamiento inicial fue propuesto por Garlick y Gibson y es aplicable sin importar el orden de la cinética. Se basa en la consideración de que en la región del levantamiento inicial de la curva de brillo en que la intensidad de la TL es menor al 15% de la

intensidad máxima, la concentración de portadores en las trampas, $n(T)$, puede considerarse aproximadamente constante, por lo que puede tomarse como válida la aproximación

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

Tomando el logaritmo natural de $I(T)$ y gráfíicándolo en función de $1/T$, se obtiene una línea recta; con pendiente $-E/k$, de donde puede obtenerse E .

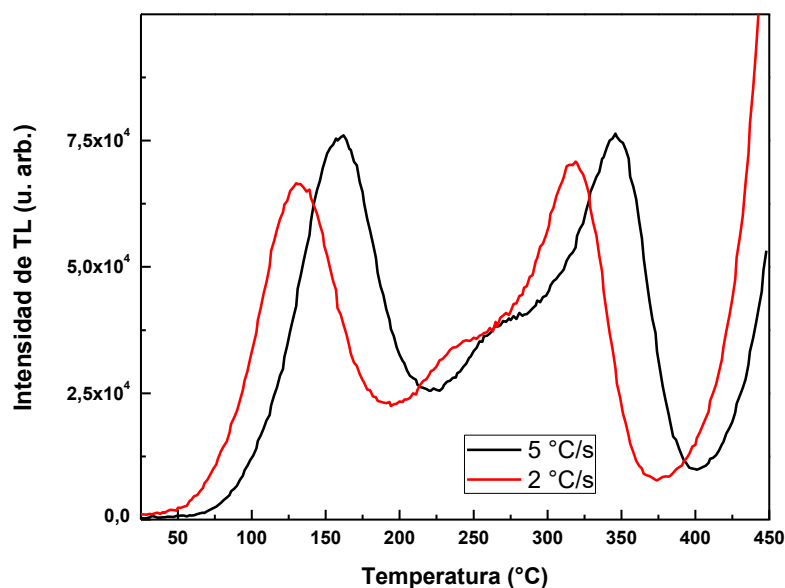


Figura 49. Curvas de brillo de ZnO:Eu 1%, obtenidas utilizando diferentes razones de calentamiento. En ambos casos la muestra se expuso a 100 Gy de radiación beta.

Los métodos basados en la forma de las curvas de brillo se basan, como su nombre lo indica, en la forma de la curva de brillo, y en factores geométricos de la misma. En la figura 50 se muestran cómo se determinan cada uno de los factores requeridos de la curva de brillo. En la tabla 3 se muestran los factores geométricos de una curva de brillo obtenida irradiando a

100 Gy una muestra de ZnO:Eu 1%, utilizados para obtener los parámetros cinéticos de los materiales bajo estudio, y en la tabla 4 los parámetros cinéticos s y E calculados a partir de los parámetros geométricos.

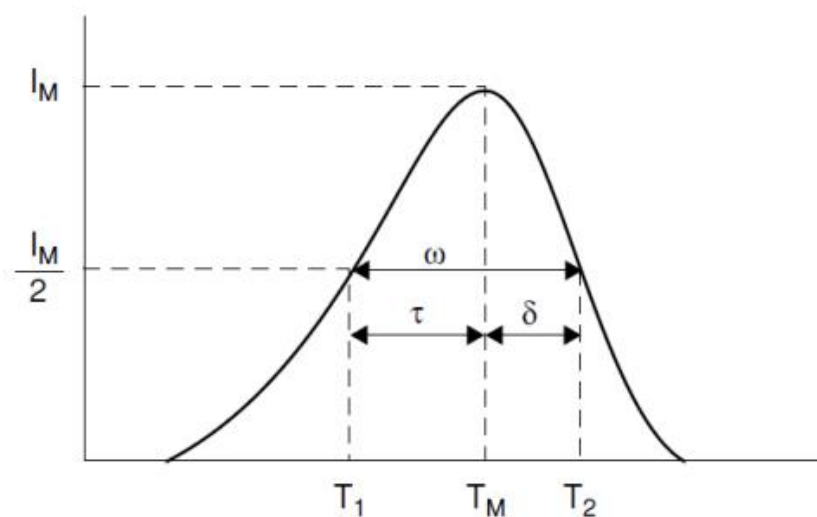


Figura 50. Representación esquemática de los factores geométricos de una curva de brillo.

Tabla 3. Factores geométricos utilizados para la determinación de los parámetros cinéticos.

Pico	T_M (K)	T_1 (K)	T_2 (K)	T	Δ	ω	μ
1	435	399	467	36	32	68	0.470
2	--	--	--	--	--	--	--
3	603	566	628	37	25	62	0.403

Tabla 4. Valores calculados para las energías de activación y los factores de frecuencia para ZnO:Eu 1%.

	1er pico		2do pico		3er pico	
	E (eV)	s (s^{-1})	E (eV)	s (s^{-1})	E (eV)	s (s^{-1})
Razón de calentamiento	0.519	900.92	-----	-----	1.171	6.07×10^8
Levantamiento inicial	0.735		-----	-----	1.284	
Grossweiner	0.585	1.099×10^6	-----	-----	1.12	4.167×10^8
Luschick	0.498	8.816×10^4	-----	-----	1.225	3.267×10^9
	0.869		-----	-----	2.138	
Halperin-Braner	0.656		-----	-----	1.74	
	0.847		-----	-----	2.164	
Balarin	0.556		-----	-----	1.173	
	0.785		-----	-----	1.655	

Tal como se esperaría, en la tabla 4 puede observarse que los valores obtenidos para la energía de activación del máximo a más baja temperatura son menores que las profundidades de trampa relacionadas al pico a mayor temperatura. Los resultados deben de tomarse con reserva ya que son afectados por diferentes factores como el traslape de picos individuales que pueda existir en la posición en que se observa el máximo experimental, y en el caso del máximo a menor temperatura afecta también el desvanecimiento generado por la luminiscencia persistente.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos de ZnO:Li y ZnO:Eu mediante un método químico de precipitación controlada y posterior tratamiento térmico a 900 °C durante 24 h en atmósfera de aire. Las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido mostraron que los materiales obtenidos presentan morfologías similares con tamaños de partícula en el rango desde cientos de nanómetros hasta micras, observándose después del tratamiento térmico una fusión entre sus estructuras sin perder la proporción de su tamaño. El análisis elemental por EDS confirmó la presencia de Eu en el ZnO:Eu. La presencia de Eu en la matriz de ZnO se corroboró por la señal que aparece en el espectro de FL a 613 nm, la cual es atribuida a transiciones en el Eu^{3+} de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Por otra parte, el espectro de FL de ZnO:Li mostró un corrimiento hacia el rojo respecto al espectro de ZnO, el cual se atribuye a la incorporación del Li en la estructura cristalina del ZnO.

Mediante difracción de rayos X se determinó que todos los materiales sintetizados tienen estructura hexagonal tipo zincita. Por esta técnica no se obtuvo evidencia de la incorporación de los dopantes (Li, Eu) debido a la baja concentración de estos en la matriz de ZnO.

Los espectros de reflectancia difusa revelaron que no se produjeron cambios significativos en el ancho de la banda de energía prohibida debido a la incorporación del Eu y Li en la estructura cristalina de ZnO.

Ambos materiales presentaron propiedades termoluminiscentes de interés, en especial los tratados químicamente con Li en una concentración del 5 % y con Eu con 1 % en peso.

Los fósforos de ZnO:Li 5% presentaron dos máximos de termoluminiscencia (TL) bien definidos, localizados a 100 y 250 °C, y un tercer máximo que se define a dosis altas ubicado a 350 °C. La emisión a 250 °C presenta una posición e intensidad idónea para un dosímetro termoluminiscente. Sin embargo, al realizar los estudios de reusabilidad, el ZnO:Li presentó una sensibilización demasiado alta entre el primer y último ciclo de irradiación lectura. Se trató de estabilizar el material con pre-tratamientos térmicos antes de realizar las mediciones de TL pero no pudo controlarse este efecto. La incorporación de Li a la matriz de ZnO genera vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial, las cuales podrían relacionarse con las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Li.

Por otra parte, los fósforos de ZnO:Eu presentaron tres máximos ubicados a 191, 274 y 344 °C. La incorporación del Eu a la matriz de ZnO da lugar a trampas de electrones que no están presentes en el ZnO, La existencia de estas trampas podría explicarse debido a que el ión Eu^{3+} , cuya presencia fue corroborada por fotoluminiscencia, podría generar estados de atrapamiento para los electrones producidos por la ionización durante la irradiación. El comportamiento termoluminiscente en función de la dosis del material es lineal en el rango de 1 a 100 Gy, por lo que puede ser utilizado en radioterapia, aunque la señal del material no se satura en todo el rango de dosis estudiado (hasta 1,600 Gy), lo que significa que sus potenciales aplicaciones pueden extenderse. En los estudios de reusabilidad este fósforo presentó muy buena estabilidad, ya que se sensibiliza un 10 % en los primeros ciclos de irradiación – lectura de TL mostrando una tendencia a estabilizarse después de los primeros 5 ciclos, lo que indica que puede reutilizarse varias veces sin ver afectada su capacidad de respuesta a la dosis. De igual manera el estudio de su capacidad de almacenamiento de la

información de la dosis recibida durante un lapso de tiempo fue favorable, ya que después de transcurridas 96 h tras la irradiación, se mantiene el 72 % de la TL integrada que se registra inmediatamente después de la irradiación. A tiempos mayores, la TLI presenta un comportamiento asintótico, tendiendo a un valor constante.

Los estudios de borrados térmicos graduales nos confirman la presencia de al menos los tres máximos observados en las curvas de brillo. Sin embargo, sugieren que al menos el primer y último máximo están formados por la superposición de más de un pico de TL.

El ZnO:Eu presenta señal de luminiscencia persistente que decae en los primeros minutos y presenta una dependencia sublineal con la dosis.

PERSPECTIVAS

Con el objetivo de ampliar la caracterización de los materiales estudiados, se propone deconvolucionar las curvas de brillo de ZnO:Li 5% y ZnO:Eu 1%.

Evaluar las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) de los materiales de ZnO:Li 5% y ZnO:Eu 1% y analizar la respuesta anómala del ZnO:Li en las pruebas de reusabilidad.

Co-dopar, variar la temperatura de sinterizado y profundizar en el estudio del ZnO:Li con el objetivo de mejorar sus propiedades de reusabilidad.

Llevar a cabo la incorporación de diferentes concentraciones de Eu en ZnO y evaluar su respuesta de termoluminiscencia (TL) y de LOE.

REFERENCIAS

- (1) Morkoç, H.Özgür, U. *Zinc oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*; 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- (2) Luo, L.; Gong, L.; Liu, Y.; Chen, J.; Ding, C.; Tang, X.; Li, X.; Qiu, Z.; Wang, H.; Chen, X.; Li, K.; Fan, H.; Cheah, K. *Optical Materials* 2010, *32*, 1066-1070.
- (3) Chen, L.; Zhang, J.; Zhang, X.; Liu, F.; Wang, X. *Optics Express* 2008, *16*, 11795.
- (4) Pal, P.; Manam, J. *Materials Science and Engineering: B* 2013, *178*, 400-408.
- (5) Furetta, C. Kitis, G. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 2277-2294.
- (6) De Muer, D. Maenhout-Van der Vorst, W. *Physica* **1968**, *39*, 123-132.
- (7) Seitz, M.; Pinter, W.; Hirthe, W. *Materials Research Bulletin* **1971**, *6*, 275-282.
- (8) Cruz-Vázquez, C.; Bernal, R.; Burruel-Ibarra, S.; Grijalva-Monteverde, H.; Barboza-Flores, M. *Optical Materials* **2005**, *27*, 1235-1239.
- (9) Pal, U.; Meléndrez, R.; Chernov, V.; Barboza-Flores, M. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 183118.
- (10) Cruz-Vázquez, C.; Orante-Barrón, V.; Grijalva-Monteverde, H.; Castaño, V.; Bernal, R. *Materials Letters* **2007**, *61*, 1097-1100.
- (11) Zwingel, D. *Journal of Luminescence* **1972**, *5*, 385-405.
- (12) Nikitenko, V. A.; Tarkpea, K. É.; Pykanov, I. V.; Stoyukhin, S. G., *Journal of Applied Spectroscopy* **2001**, *68*, 502
- (13) Pal, P.; Manam, J. *Radiation Physics and Chemistry* 2013, *88*, 7-13.
- (14) Jagannatha Reddy, A.; Kokila, M.; Nagabhushana, H.; Shivakumara, C.; Chakradhar, R.; Nagabhushana, B.; Hari Krishna, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *132*, 305-312.

- (15) Özgür, Ü.; Alivov, Y.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.; Morkoç, H. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301.
- (16) Askeland, D.; Fulay, P.; Wright, W. *Ciencia e ingeniería de los materiales*; 1st ed.; Cengage Learning: México, **2012**.
- (17) Børseth, T.; Svensson, B.; Kuznetsov, A.; Klason, P.; Zhao, Q.; Willander, M. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 262112.
- (18) Oba, F.; Choi, M.; Togo, A.; Tanaka, I. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12*, 034302.
- (19) Georgobiani, A.; Kotlyarevskii, M.; Kidalov, V.; Lepnev, L.; Rogozin, I. *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 1095-1098.
- (20) Norton, D.; Heo, Y.; Ivill, M.; Ip, K.; Pearton, S.; Chisholm, M.; Steiner, T. *Materials Today* **2004**, *7*, 34-40.
- (21) Polarz, S.; Orlov, A.; Hoffmann, A.; Wagner, M.; Rauch, C.; Kirste, R.; Gehlhoff, W.; Aksu, Y.; Driess, M.; van den Berg, M.; Lehmann, M. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3889-3897.
- (22) Lu, J.; Zhang, Y.; Ye, Z.; Zeng, Y.; He, H.; Zhu, L.; Huang, J.; Wang, L.; Yuan, J.; Zhao, B.; Li, X. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 112113.
- (23) Armelao, L.; Bottaro, G.; Pascolini, M.; Sessolo, M.; Tondello, E.; Bettinelli, M.; Speghini, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 4049-4054.
- (24) Pal, P. Manam, J. *Journal of Rare Earths* **2013**, *31*, 37-43.
- (25) Lorke, M.; Frauenheim, T.; da Rosa, A. *Physical Review B* **2016**, *93*.
- (26) Shinde, K.; Dhoble, S.; Swart, H.; Park, K. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*; 1st ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; pp. 41-46.
- (27) Taunk, P.; Das, R.; Bisen, D.; Tamrakar, R. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **2015**, *8*, 433-438.

- (28) Lima, S.; Sigoli, F.; Jafelicci Jr, M.; Davolos, M. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 749-754.
- (29) Jun, B.; Kim, Y.; Moon, B.; Choi, B.; Jeong, J.; Choi, H.; Kim, J.; Yi, S.; Bae, J. *Journal of the Korean Physical Society* **2008**, *53*, 1655.
- (30) Chawla, S.; Jayanthi, K.; Kotnala, R. *Physical Review B* **2009**, *79*.
- (31) Wang, M.; Shin, E.; Chung, J.; Hur, S.; Kim, E.; Hahn, S.; Koo, K. *Journal of Materials Science* **2010**, *45*, 4111-4114.
- (32) Yogamalar, N.Chandra Bose, A. *Applied Physics A* **2011**, *103*, 33-42.
- (33) Tseng, Y.; Lin, Y.; Chang, H.; Chen, Y.; Liu, C.; Zou, Y. *Journal of Luminescence* **2012**, *132*, 1896-1899.
- (34) Ashtaputre, S.; Nojima, A.; Marathe, S.; Matsumura, D.; Ohta, T.; Tiwari, R.; Dey, G.; Kulkarni, S. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, *41*, 015301.
- (35) Furetta, C.Weng, P. *Operational thermoluminescence dosimetry*; 1st ed.; World Scientific: Singapore, **1998**; pp. 9-22.
- (36) Bos, A. *Radiation Measurements* **2007**, *41*, S45-S56.
- (37) Manam, J.; Das, S.; Isaac, A. *Indian Journal of Physics* **2009**, *83*, 1407-1419.
- (38) Sahu, D.; Acharya, B.; Bag, B.; Basanta Singh, T.; Gartia, R. *Journal of Luminescence* **2010**, *130*, 1371-1378.
- (39) Burruel-Ibarra, S.; Cruz-Vázquez, C.; Bernal, R.; Martínez-Castelo, J.; García Haro, A.; Orante-Barrón, V. *Materials Science Forum* **2013**, *755*, 139-144.
- (40) Pal, P.Manam, J. *Journal of Luminescence* **2014**, *145*, 340-350.
- (41) Bhatt, B.Kulkarni, M. *Defect and Diffusion Forum* **2013**, *347*, 179-227.
- (42) Murthy, K. *Defect and Diffusion Forum* **2013**, *347*, 35-73.

- (43) https://www.nasa.gov/pdf/284273main_Radiation_HS_Mod1.pdf (accessed Feb 27, 2017).
- (44) McKeever S. W. S.; *Thermoluminescence of solids*; World Scientific; New Jersey; Primera edición; 1985.
- (45) Zhao, J.; Xie, C.; Yang, L.; Zhang, S.; Zhang, G.; Cai, Z. *Applied Surface Science* 2015, 330, 126-133.
- (46) Pagonis, V.; Kitis, G.; Furetta, C. *Numerical and practical exercises in thermoluminescence*; Springer: New York, 2011.

ANEXOS

Publicaciones.

- Jorge Luis Iriqui Razcón, Catalina Cruz Vázquez, Rodolfo Bernal, Hugo Alejandro Borbón Nuñez and Victor Manuel Castaño, *Novel ZnO:Li Phosphors for Electronics and Dosimetry Applications*, *Electronic Materials Letters*, 2017, Volume 13, Issue 1, pp 25–28.
- H. A. Borbón-Nuñez, J. L. Iriqui-Razcón, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, C. Furetta, V. Chernov and V. M. Castaño, *Thermoluminescence Kinetics Parameters of ZnO Exposed to Beta Particle Irradiation*, *Journal of Materials Science*, 2017, Volume 52, Issue 9, pp 5208–5215.

Presentaciones de trabajos en congresos.

- En la XVII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIM 2012, llevado a cabo del 28 al 30 de noviembre en Hermosillo, Sonora se presentó el cartel titulado **“Propiedades Termoluminiscentes de ZnO:Li Obtenido Mediante Síntesis por Baño Químico”**; autores J. L. Iriqui-Razcón, C. Cruz-Vázquez, V. E. Alvarez-Montaña, S. E. Burruel-Ibarra, R. Avíles-Monreal, R. Bernal.
- En el X Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales, llevado a cabo del 5 al 8 de marzo de 2013 en Hermosillo, Sonora se presentó el cartel titulado **“Propiedades Termoluminiscentes de ZnO:Li Obtenido Mediante Síntesis por Baño Químico”**; autores J. L. Iriqui-Razcón, C. Cruz-Vázquez, V. E. Alvarez-Montaña, S. E. Burruel-Ibarra, R. Avíles-Monreal, R. Bernal.
- En la VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, llevada a cabo del 6 al 10 de octubre del 2014 en Ensenada, Baja California se presentó el cartel titulado **"Stimulated Luminescence of Lithium-doped Zinc Oxide Exposed to Beta Particle Irradiation"**
- En la XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIM 2014, llevado a cabo del 19 al 21 de noviembre en Hermosillo, Sonora se presentó el cartel titulado **“Stimulated Luminescence of Lithium-Doped Zinc Oxide Exposed to Beta Particle Irradiation”**; autores J. L. Iriqui-Razcón, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, V. M. Castaño.

- En el XV International Symposium on Solid State Dosimetry ISSSD 2015, llevado a cabo del 26 al 30 de septiembre del 2015 en León, Guanajuato se presentó el cartel titulado “**Thermoluminescence of Europium doped Zinc Oxide Exposed to Beta Particle Irradiation**”; autores J. L. Iriqui-Razcón, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, V. M. Castaño.