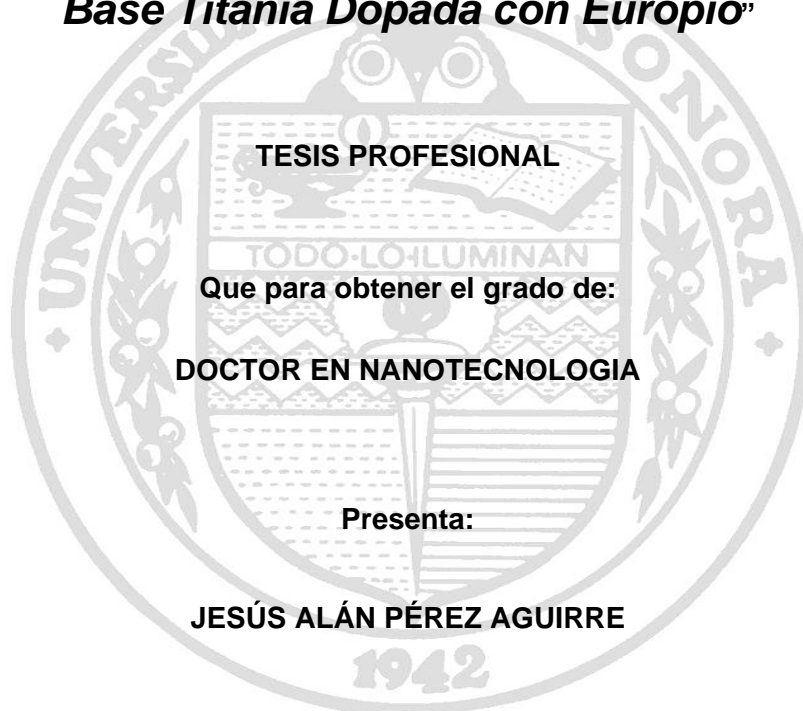


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

***“Fenomenología Asociada a la Síntesis por DVQSIH
y a la Luminiscencia de Nanomateriales Oxicerámicos
Base Titania Dopada con Europio”***



TESIS PROFESIONAL
Que para obtener el grado de:
DOCTOR EN NANOTECNOLOGIA

Presenta:

JESÚS ALÁN PÉREZ AGUIRRE

Directores:

DR. RODRIGO MELENDREZ AMAVIZCA

DRA. ANA LILIA LEAL CRUZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del Jurado Calificador designado para revisar el Trabajo Tesis de **Jesús Alán Pérez Aguirre**, lo han encontrado satisfactorio y recomiendan que sea aceptado para obtener el grado de Doctor en Nanotecnología.

Dra. Rodrigo Meléndrez Amavizca

Dra. Ana Lilia Leal Cruz

Dr. Raúl Sánchez Zeferino

Dra. Alicia Vera Marquina

Dr. Martin Ignacio Pech Canul
Externo

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años de trabajo han estado a mi lado: amigos, familia y compañeros que de una u otra forma han contribuido a la realización de esta tesis.

Especialmente expreso mi gratitud y más sincero cariño a la Dra. Ana Lilia Leal Cruz, por tener siempre la puerta abierta para resolver dudas, atender quejas y en general, solucionar todo tipo de problemas que han surgido en el desarrollo del presente trabajo. Para mí, no sólo ha sido la mejor directora de Tesis que he podido tener, sino que me ha demostrado en todo momento, ser una amiga con la que puedo contar.

A todos mis amigos y compañeros del Posgrado en Nanotecnología, en especial a Jose y Gloria, así como al resto de compañeros con los que he compartido gran parte de mi trabajo; les agradezco toda ayuda brindada, así como los buenos momentos que he pasado en su compañía.

A Agustín y Francisco por formar parte tan importante en mi vida y por siempre brindarme la mejor de las amistades, gracias.

Y por último, quiero expresar mi agradecimiento a CONACyT, por el soporte económico recibido para la realización y logro del presente trabajo de investigación.

DEDICATORIAS

Dedicada con profundo agradecimiento y admiración a mis padres, Luz María y Jesús, por todo el apoyo que me han brindado, sobre todo, por la confianza y libertad que me dieron para decidir mi camino.

A mis hermanos Daniel Alejandro y Ximena, por formar parte de mi vida y ser parte muy importante de ella.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
RESUMEN	10
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
CAPITULO 1	13
INTRODUCCIÓN	13
CAPITULO 2	20
ANTECEDENTES.....	20
2.1 Dosimetría termoluminiscente	20
2.2 Óxidos metálicos como materiales huésped.....	23
2.3 Materiales oxicerámicos nanoestructurados	24
2.4 Dopantes en materiales oxicerámicos nanoestructurados.....	26
CAPITULO 3	28
MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
3.1 Síntesis de nanoestructuras de TiO ₂	28
1.1.1 Síntesis de TiO ₂ por el método DVQSIH	28
1.1.2 Preparación de precursor y dopante.	30
3.2 Técnicas empleadas para la caracterización de las nanoestructuras de TiO ₂	32
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	32
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEBEC).....	32
3.2.3 Termoluminiscencia (TL)	34
CAPITULO 4	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35

4.1 Síntesis de nanoestructuras de TiO ₂	35
4.1 Caracterización de nanoestructuras de TiO ₂	36
4.1.1 Identificación de fases de las nanoestructuras mediante DRX.	36
4.1.2 Identificación de la morfología de las nanoestructuras mediante MEBEC.	38
4.2 Caracterización termoluminiscente de TiO ₂	44
4.2.1 Obtención de curvas de brillo.	44
4.2.2 Deconvolución de curvas de brillo.....	48
4.2.3 Respuesta contra dosis.	53
4.2.4 Reproducibilidad.....	55
4.2.5 Fading de la señal termoluminiscente en función del tiempo entre irradiación y lectura de TL.	57
CAPITULO 5	60
CONCLUSIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de radiación utilizada en distintas aplicaciones [1].	13
Figura 2. Detectores de ionización gaseosa.	18
Figura 3. Proceso de secado de una gota después de ser depositada por el método de inyección de tinta [16].	21
Figura 4. Transiciones electrónicas en un sólido cristalino: (a) ionización; (b) electrón atrapado; (e) hueco atrapado; (c) y (f) electrón y hueco liberados de un estado de atrapamiento; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. En la figura, representa a un hueco, y a un electrón [18].	22
Figura 5. Diagrama esquemático del sistema de DVQSIH y mecanismos de descomposición del K ₂ TiF ₆ y formación de TiO ₂ .	29
Figura 6. Rampas de calentamiento de los tratamientos térmicos para el procesamiento de titania pura y dopada.	30
Figura 7. Difractómetro de la marca comercial PANalytic modelo Empyrean.	32
Figura 8. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F.	33
Figura 9. RISØ TL/OSL Reader modelo Da-20.	34
Figura 10. Materiales obtenidos de la síntesis por DVQSIH de TiO ₂ con 0% (a), 0.5% (b), 1% (c), 2.5% (d) y 5% (e) de europio, además de las pastillas antes de ser sometidas al tratamiento térmico.	35
Figura 11. Patrón de DRX representativo de las fases presentes en muestras de las nanoestructuras dopadas y sin dopar con Eu ³⁺ de TiO ₂ obtenidas mediante síntesis por DVQSIH, así como del precursor (▲ K _{2,67} TiO _{0,67} F _{5,63} , ■ K ₂ TiF ₆ , ● TiO ₂ Rutilo, ○ TiO ₂ Anatasa).	37
Figura 12. Imágenes de MEBEC correspondientes a las suspensiones del precursor (K ₂ TiOF ₆) antes del tratamiento térmico.	39
Figura 13. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 0% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.	39
Figura 14. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 0.5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.	40
Figura 15. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 1% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.	40

Figura 16. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 2.5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.....	41
Figura 17. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.	41
Figura 18. Curva de brillo correspondientes a las muestras con 1% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.....	45
Figura 19. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 0% (a) y 0.5% (b) Eu.	46
Figura 20. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 1% (a) y 2.5% (b) Eu.	46
Figura 21. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 5% Eu.	47
Figura 22. Curva de brillo exponencial correspondientes a las muestras con 1% de Eu..	47
Figura 23. Curvas de brillo de muestras de TiO ₂ sin dopar (a) y dopada al 1% (b) (curva con puntos) irradiadas con una dosis de 300 Gy, y su deconvolución en diferentes bandas (líneas solidas).	50
Figura 24. Curva de brillo dosis–respuesta de TiO ₂ dopado con: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼), and 5% (◆) at.....	54
Figura 25. Reproducibilidad de TiO ₂ Eu dopado at: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼) y 5% (◆).....	56
Figura 26. Fading de TiO ₂ Eu dopado con: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼), y 5% (◆) durante 7 días a 300 Gy (radiación β).	58
Figura 27. Fading de bandas individuales (P1 (■), P2 (●), P3 (▲) y P4 (▼)) de TiO ₂ sin dopante (izquierda) y dopado con 1% de Eu (derecha) después de recibir una dosis de 300 Gy.	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Magnitudes de dosis de radiación empleadas en protección radiológica y sus unidades de medida	16
Tabla 2. Composición de mezcla de precursor y dopante.....	31
Tabla 3. Características principales del MEBEC.....	33
Tabla 4. Dimensiones de las microestructuras de TiO₂.	42
Tabla 5. Composición química de materiales obtenidos por DVQSIH.....	43
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos después de la deconvolución de la curva de brillo en bandas sencillas de TiO₂ sin dopar y dopado al 1%.	51
Tabla 7. Ajuste lineal de grafica dosis contra respuesta.	55
Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos después de la deconvolución de la curva de brillo en bandas sencillas de TiO₂ sin dopar y dopado al 1%.	56

RESUMEN

Un tipo de proceso luminiscente ocurre cuando un material absorbe energía y luego emite radiación espontánea visible o en alguna otra longitud de onda. El material expuesto a radiación (rayos X, α , β y γ) o sometido a ciertas reacciones químicas o esfuerzos mecánicos, es modificado y un determinado porcentaje de los portadores de carga liberados (electrones y huecos) pueden quedar atrapados en ciertas imperfecciones de la red (trampas), si estas trampas se encuentran en niveles profundos, los portadores de carga permanecen atrapados durante mucho tiempo (desde segundos hasta miles de años) antes de que sean liberados mediante la estimulación suficiente, condiciones que se pueden lograr para estos materiales sólidos excitados a través del suministro de energía óptica (luminiscencia ópticamente estimulada) o térmica (termoluminiscencia). Las fuentes de radiación (energía) pueden ser electrones de alta energía o fotones de luz. Durante el proceso de luminiscencia, la energía a la cual se expone el material excita a los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Si la emisión ocurre después de los 10^{-8} s, recibe el nombre de fosforescencia. Mientras que, si la emisión sucede dentro de los 10^{-8} s, recibe el nombre de fluorescencia (Smith, 2006).

La exposición a radiación puede ocurrir en un amplio rango de ocupaciones que se desarrollan en las instituciones de salud y educación, así como, en la industria nuclear. La dosimetría adecuada es esencial para mantener condiciones de seguridad y para manejar adecuadamente los niveles de radiación, los materiales radiactivos y la energía nuclear. En este sentido, la selección y el diseño de materiales son muy importantes para el desarrollo de detectores de radiación que dependerán principalmente del rango de energía de interés (rayos X y γ), la resolución y los requerimientos de eficiencia. Otros aspectos para considerar son el desempeño y el tiempo de respuesta. Bajo estas consideraciones, en los últimos años ha surgido el interés creciente en el desarrollo de nuevos materiales funcionales para el diseño y fabricación de sensores económicos, efectivos y de alta sensibilidad. Por esta razón, los principales esfuerzos para mejorar el desempeño de sensores de radiación se han enfocado al desarrollo de tecnologías de fabricación de dispositivos adecuadas, así como, la síntesis, procesamiento y aplicación de materiales avanzados funcionales más sensibles y novedosos, tales como, los oxicerámicos puros y dopados que pueden presentar propiedades eléctricas y ópticas adecuadas, así como, propiedades y comportamiento luminiscente interesantes. Una de dichas propiedades, es la luminiscencia; los materiales que producen este fenómeno son

denominados fósforos, los cuales pueden absorber radiación de onda corta y de alta energía y emitir de manera espontánea radiación luminosas de onda más larga y energía inferior. El comportamiento de los espectros de emisión de materiales luminiscentes se controla agregando impurezas (dopantes), llamados activadores. Los activadores proporcionan niveles de energía discretos en la brecha de energía entre las bandas de conducción y de valencia del material base o huésped, los cuales pueden ser óxidos metálicos (oxicerámicos). Considerando lo anterior, el presente trabajo se enfoca al desarrollo de un estudio sistemático para el procesamiento y caracterización de nanomateriales oxicerámicos base titanía dopados con europio, aplicables en la medición de radiación (dosimetría). Para lo cual, se contempló la síntesis de nanoestructuras oxicerámicas de TiO_2 mediante el método de depósito por vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH) y su caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEBEC) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (referida como EDS) y termoluminiscencia. Además, se propuso el procesamiento y caracterización de 5 concentraciones distintas de dopante. La caracterización de los materiales el análisis químico y morfológico por MEBEC/EDS y DRX, así como, pruebas de termoluminiscencia y análisis de las curvas de brillo. Con base a este estudio, logró establecer que es factible obtener de manera sencilla los materiales oxicerámicos dopados que se procesaron mediante DVQSIH. Además, dichos materiales se pueden emplear exitosamente como materiales dosimétricos.

OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio sistemático y detallado que permita dilucidar la fenomenología asociada a la síntesis y optimizar comportamiento luminiscente de nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y/o brookita) dopados con europio por DVQSIH”

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar un estudio teórico comparativo sobre la formación y ocurrencia de las fases óptimas, así como, establecer las condiciones para la síntesis de nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y/o brookita) dopados con europio mediante la técnica de DVQSIH.

Sintetizar y establecer condiciones óptimas para la síntesis de nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y/o brookita) dopados con europio por la técnica DVQSIH, que permitan su potencial aplicación en dosimetría.

Estudiar la evolución química y estructural de nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y/o brookita) dopados con europio y disprosio obtenidos por DVQ-SIH y su correlación con las propiedades luminiscentes resultantes.

Realizar la caracterización dosimétrica de los nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y brookita) dopados con europio y disprosio, como fases únicas o mezclas de polimorfos de titania obtenidos mediante la técnica propuesta y empleando las técnicas experimentales de termoluminiscencia, luminiscencia persistente y luminiscencia ópticamente estimulada, basados en experimentos fundamentados en la teoría de sólidos luminiscentes.

Investigar la fenomenología asociada a la síntesis y determinar el papel que juegan los parámetros de procesamiento sobre la estructura cristalina y las propiedades luminiscentes de nanomateriales oxicerámicos base titania (rutilo, anatasa y/o brookita) dopados con europio obtenidos por la técnica DVQSIH y determinar la magnitud de su influencia.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El espectro electromagnético puede ser dividido en dos secciones dependiendo de la longitud de onda asociada a dicha radiación: radiaciones ionizantes y no ionizantes. La radiación ionizante tiene energía suficiente para liberar electrones de un átomo, dejando por tanto el átomo cargado, mientras que la radiación no ionizante, no tiene la energía suficiente para lograr este efecto.

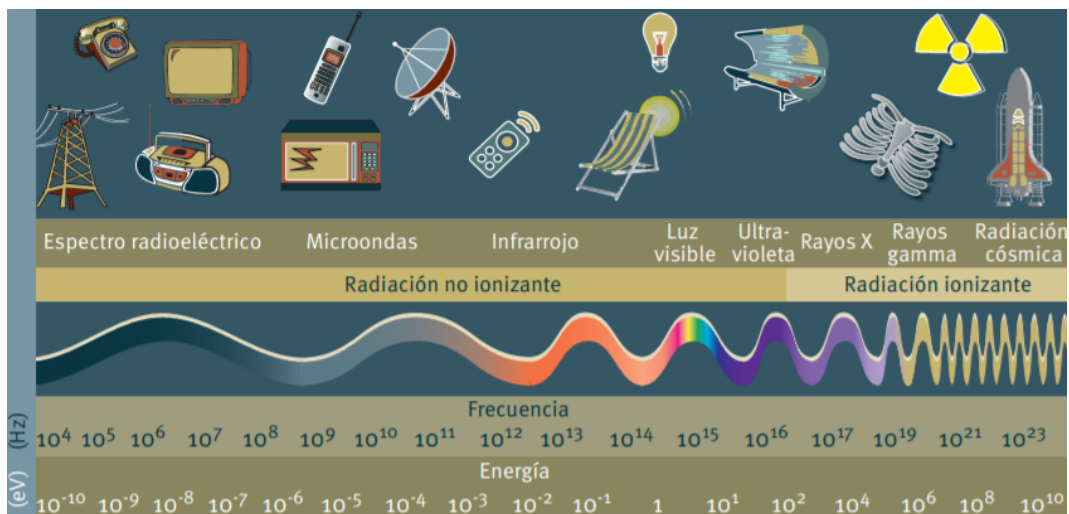


Figura 1. Tipos de radiación utilizada en distintas aplicaciones [1].

Desde el descubrimiento de la primera forma de radiación ionizante, los rayos X, por el físico alemán Wilhelm Conrad Roentgen, en 1895. Este descubrimiento presagió los usos médicos de la radiación, que se han ido ampliando desde entonces. Roentgen fue galardonado con el primer Premio Nobel en Física en 1901 en reconocimiento de los extraordinarios servicios que había prestado a la humanidad y desde entonces el conocimiento de este fenómeno así como sus aplicaciones en distintos ámbitos no ha hecho más que aumentar. Sin embargo, fue Henri Bequerel el primero en describir un fenómeno que después, Marie Curie bautizaría con el nombre de radioactividad [1]. Además de la medicina, la agricultura, la industria, las ciencias de la tierra, la biología y otras muchas ramas dependen hoy en día en muchos aspectos de su el uso de radiación ionizante.

Las emisiones radioactivas (radiaciones ionizantes) son una característica común a muchos átomos en cuyo núcleo el número de neutrones resulta escaso o excesivo, lo que los hace inestables. Esos átomos son llamados radiactivos. En ellos, las ligaduras nucleares se transforman en busca de configuraciones más estables, a la vez que se libera energía, asociada a la radiación emitida. Esta puede ser de cuatro tipos fundamentales: partículas alfa (α), que consisten en dos protones y dos neutrones, con capacidad limitada de penetración en la materia, pero mucha intensidad energética; partículas beta (β), que son electrones o positrones procedentes de la transformación en el núcleo de un neutrón en un protón o viceversa, algo más penetrantes aunque menos intensas; radiación gamma (γ), que es radiación electromagnética del extremo más energético del espectro, por tanto muy penetrante; y neutrones, que al no poseer carga eléctrica también son muy penetrantes.

A su paso por la materia, la radiación sufre distintos tipos de interacción, según su naturaleza. De todos los efectos, dado su gran impacto sobre las moléculas esenciales para la vida, destaca la ionización. De forma breve, se puede decir que para partículas cargadas (α y β) la interacción básica responde a la ley de Coulomb entre cargas eléctricas, la cual da lugar a dos fenómenos elementales: la excitación atómica (o molecular) y la ionización. También puede ser significativa la aceleración (o deceleración) de las partículas cargadas cuando penetran en el campo eléctrico del núcleo, lo que produce la emisión de fotones que se conocen como radiación de frenado (o bremsstrahlung), siendo de mayor importancia cuanto menor masa tenga la partícula y mayor carga el átomo, es decir que tendrá importancia para partículas β , especialmente con átomos de elevado número atómico Z . En el caso de los fotones, su energía puede ser absorbida por el medio mediante tres procesos fundamentales: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares electrón-positrón, cuyas probabilidades de ocurrencia dependen de la energía inicial de los fotones. Todos ellos originan la aparición de partículas cargadas, con lo cual dan origen posteriormente a las interacciones comentadas anteriormente, por lo que se dice que son indirectamente ionizantes. El alcance de la radiación y en aire puede llegar a los centenares de metros, pudiendo traspasar el cuerpo humano, y hasta varios centímetros de plomo. Con respecto a los neutrones, al carecer de carga eléctrica, solamente pueden interactuar con los núcleos de los átomos mediante las diferentes reacciones nucleares posibles (dispersión elástica e inelástica, captura radiactiva, transmutación o fisión). Puesto que los núcleos ocupan una fracción ínfima del volumen total de la materia, los neutrones podrán desplazarse distancias relativamente grandes antes de interactuar, resultando ser muy penetrantes [1,2].

El catálogo de aplicaciones de las radiaciones ionizantes son muchas, iniciando por las ya antes mencionadas aplicaciones médicas de las cuales podemos mencionar como ejemplo la medicina nuclear (radioinmunoterapia, radioterapia metabólica, etc.), radiodiagnóstico (Radiología digital, radiología intervencionista, tomografía computarizada, etc.), como agente terapéutico (radioterapia), o como agente antiséptico de material quirúrgico e implantes. Otro sector muy importante de aplicación, es la industria en donde se utilizan las propiedades de este tipo de radiación para hacer ensayos no destructivos como la difracción de rayos X (DRX), o también como instrumento de medición, también pueden usar radioisótopos como trazadores para observar comportamientos de distintos objetos de estudio, así como para dar tratamientos a distintos materiales para favorecer por ejemplo la formación de radicales libres en la superficie de un soporte y utilizarlo como base en la síntesis de polímeros avanzados. Un uso poco conocido de este tipo de radiación son las medioambientales y agroalimentarias, ejemplo de ellos son los trazadores usados para dar seguimiento del comportamiento del medio ambiente, o la medición de estos en hidrología (técnicas isotópicas), además de su uso en plantas de tratamiento de aguas residuales. Así mismo, su uso para erradicación de plagas, estudios de fertilidad de suelos usando trazadores, mejoras genéticas en vegetales, radioinmunoanálisis en animales, irradiación de alimentos para su conserva o su utilización en la producción de energía eléctrica usando energía nuclear [2,3].

En la actualidad, se siguen encontrando usos para las radiaciones ionizantes y la radioactividad, pero también está bastante documentado los efectos adversos que puede tener el estar en contacto con las fuentes que los producen. El efecto que tienen sobre la materia orgánica se explica por el efecto de ionización causado al atravesar los tejidos de organismos vivos. Dicha ionización perturba el comportamiento químico de los constituyentes de las células afectadas, algunas de las cuales pueden autor regenerarse mientras que otras resultan dañadas. La cantidad o dosis de radiación recibida por las personas debe alcanzar cierto valor para provocar lesiones agudas, pero no para causar cáncer o efectos hereditarios. Al mismo tiempo, la persona expuesta a una determinada dosis de radiación no está destinada a padecer cáncer o lesiones genéticas, solamente tiene un mayor riesgo que otra no irradiada; y el riesgo aumenta significativamente a medida que lo hace la dosis a la que estuvo expuesta [4].

Entonces podemos comprendemos la importancia de contar con un sistema de medición del mismo puesto que para la determinación de los efectos biológicos producidos por

la radiación ha de cuantificarse la cantidad o dosis recibida en el órgano u órganos afectados, que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Magnitudes de dosis de radiación empleadas en protección radiológica y sus unidades de medida

Magnitud	Definición	Unidades
Exposición	Evalúa la capacidad ionizante de la radiación	Unidades del S.I.: Coulomb/kg Unidad histórica: Roentgen 1 R = 2.58x10 ⁻⁴ C/kg
Dosis absorbida (D)	Cociente entre la energía media impartida por la radiación ionizante a la materia en un elemento de volumen, y la masa del mismo.	Unidades del S.I.: gray (Gy) 1 Gy= 1 J/kg Unidad histórica: rad 1 rad= 0.01 Gy
Dosis equivalente (H)	Es una ponderación de la dosis absorbida en un tejido u órgano T, para tener en cuenta el tipo de radiación, de acuerdo con su potencialidad para producir efectos biológicos. $H_T = D_{T,R} \cdot W_R$ W_R – Factor de ponderación de la radiación.	Unidades del S.I.: sievert (Sv) 1 Sv= 1 J/kg Unidad histórica: rem 1 rem= 0.01 Sv Valores de W_R: 1 Radiación X, beta, gamma, electrones y positrones. 5 Protones. 5 a 20 Neutrones, según su energía. 20 Radiación alfa, núcleos pesados.
Dosis efectiva (E)	Es una suma ponderada de las dosis equivalentes recibidas por los distintos tejidos y órganos del cuerpo humano. $E = \sum T w_T \cdot H_T$ Los factores W_T son representativos del detrimento, o contribución al riesgo total de daños biológicos, que supone la irradiación de cada órgano individual.	Sievert (Sv) Valores de W_T: 0.01 Superficie huesos, piel. 0.05 Bazo, mama, hígado, esófago, tiroides y RESTO. 0.12 Colon, pulmón, medula roja, estomago. 0.20 Gónadas.

Así, la dosis absorbida sería una medida de la energía depositada por unidad de masa, siendo utilizada generalmente cuando se estudian los efectos sobre un tejido u órgano individual, mientras que la dosis equivalente considera ya el tipo de radiaciones y su potencial daño biológico, por lo que constituye un mejor índice de la toxicidad de las radiaciones. Las unidades de medida correspondientes, el gray (Gy) para dosis absorbida y el sievert (Sv) dosis equivalente, resultan ser muy elevadas para su utilización práctica, por lo que se emplean mucho más sus submúltiplos el miligray (mGy) y el milisievert (mSv), que son la milésima parte de la unidad original.

En la dosis efectiva se tiene, además, una medida del riesgo de desarrollo de cánceres o daños hereditarios, en la que se asigna un peso diferente a la dosis equivalente recibida por cada órgano, según el riesgo asociado a su irradiación. Con ello, este resulta ser el índice de toxicidad más completo, especialmente si se realiza el cálculo de la dosis recibida en el organismo desde el momento de la ingestión o inhalación de productos radiactivos hasta su completa eliminación. Esta medida la ofrece la dosis efectiva comprometida, que será el índice empleado con carácter más general [1, 2,4].

Una vez establecida la necesidad de medir la radiación a la cual se está expuesto, surge otro problema, el cual es, ¿Cómo podemos medir de manera exacta la cantidad de dosis a la que estuvimos expuesto?, y la respuesta es que existen muchas maneras de medir la radiación, proceso al cual denominamos dosimetría, entre las formas de dosimetría más destacadas están dosimetría de cámara de ionización, dosimetría por películas radiocromáticas, dosimetría en gel, entre otras [5, 6, 7, 8].

Cámara de ionización: Los detectores de ionización tienen un recinto lleno de un gas a presión conveniente en el que se disponen dos electrodos a los que se les aplica una tensión de polarización, creando por tanto un campo eléctrico en el interior del volumen del detector Figura 2.

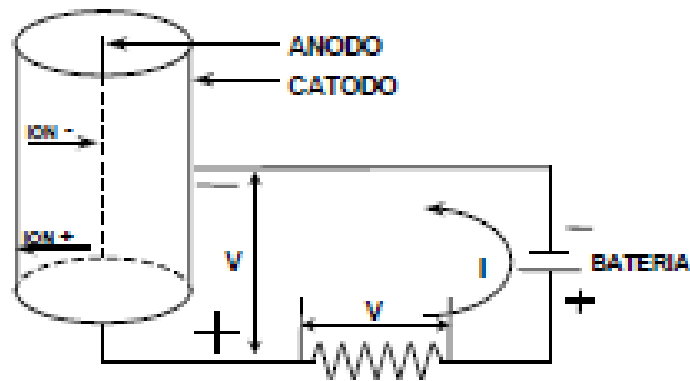


Figura 2. Detectores de ionización gaseosa.

En las circunstancias descritas, dado que los gases son aislantes, en condiciones normales no circula corriente eléctrica entre ambos electrodos. Pero si la radiación ionizante alcanza el espacio entre los electrodos, el campo eléctrico existente dará lugar a que las cargas eléctricas generadas por la interacción de la radiación se muevan hacia los electrodos de signo contrario. De esta forma se origina en el circuito de detección un breve paso de corriente, o impulso de corriente, que puede ser medido y revela la llegada de la radiación al detector.

Al variar la tensión de polarización aplicada a los electrodos, varía la amplitud del impulso obtenido estableciéndose tres tipos de detectores de ionización gaseosa: cámara de ionización, contador proporcional y contador Geiger [6].

Películas radiocromáticas: Las películas radiocromáticas es un material que tiene una respuesta a la radiación ionizante, la cual se manifiesta por un cambio de color visible. Este cambio de color se caracteriza por la densidad óptica neta o la absorbancia neta, la cual se obtiene de la resta entre la respuesta de la película radiocrómicas irradiada a cierta dosis y la respuesta intrínseca de la película radiocrómica (la respuesta de la película radiocrómica no irradiada). Por lo tanto, las películas radiocrómicas requieren de un sistema óptico (SO) para medir la respuesta (el cambio de color) o la absorbancia neta para así relacionarlo con la dosis de irradiación [7].

Dosimetría en gel: Se basa en la conversión de un gel en polímeros debido a la reacción generada por la radiación y su proceso de iniciación fundamentalmente por acción de la radiólisis del agua. Estos geles pueden ser leídos por medio de resonancia magnética en

imágenes potenciadas por relaxometría o tomógrafo óptico. Esta metodología tiene la capacidad única de revelar la distribución de la dosis en tres dimensiones [8].

Una de las dosimetrías más importantes y utilizadas en la actualidad y en los últimos años es la dosimetría termoluminiscente. Esta metodología ha sido una herramienta útil para el monitoreo tanto de radiación personal como ambiental. Esto debido a que con ella es posible medir cuantitativamente la cantidad de radiación a la cual fue expuesto un material [9]. Esto es posible gracias a que la termoluminiscencia de algunos materiales previamente expuestos a radiación ionizante resulta ser directamente proporcional a la dosis a la que fue expuesto. A nivel estructural, este fenómeno se explica por el atrapamiento de portadores de carga en estados metaestables localizados en la banda prohibida, que ocurre cuando durante la irradiación de un sólido se forman pares electrón-hueco. Al calentar el fósforo (material capaz de emitir luz tras recibir un estímulo) los portadores de carga en la banda prohibida regresan a su estado basal, liberando así el excedente de energía en forma de luz.

En general un gran número de materiales han sido y siguen siendo estudiados para su posible aplicación como dosímetros termoluminiscentes. Estos materiales deben tener una respuesta termoluminiscente lineal en función de la dosis recibida, reproducibilidad, estabilidad de la información almacenada, reusabilidad y de preferencia que sea un material de una síntesis sencilla y barata [9,10,11,12].

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Dosimetría termoluminiscente

La luminiscencia es la emisión de luz por un material previamente expuesto a algún tipo de excitación. El proceso ocurre porque durante la excitación parte de la energía es absorbida, excitando el sistema electrónico del material, para posteriormente ser emitida en forma de luz durante un proceso posterior de relajación. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación a la que fue expuesta [9]. Los materiales luminiscentes son llamados fósforos. Los fenómenos luminiscentes pueden clasificarse de acuerdo con el tipo de excitación utilizada para proporcionarle al fósforo la energía necesaria para que se lleve a cabo la emisión de luz.

La luminiscencia también puede ser clasificada como fluorescencia o fosforescencia, de acuerdo con el tiempo que transcurre entre la excitación del material luminiscente y la ocurrencia de la luminiscencia, τ (también llamado tiempo promedio). En el caso de una emisión con $\tau < 10^{-8}$ s el proceso es llamado fluorescencia, mientras para $\tau > 10^{-8}$ s, el proceso se conoce como fosforescencia [9, 14].

Para fines prácticos, la fluorescencia se puede considerar un proceso espontáneo, y que persiste sólo mientras la energía de excitación incide sobre la muestra. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura [15]. El proceso de fluorescencia consiste en que los electrones en estado basen son excitados con algún tipo de radiación y pasan a estados excitados (banda de conducción) por un periodo de tiempo muy corto, después de lo cual regresan al estado basal, emitiendo en la relajación parte de la energía incidente. En el caso de la fosforescencia, el regreso al estado base inicial es retardado por una transición dentro de un nivel metaestable (m) en la banda prohibida resultando en un lapso mayor entre la excitación y la emisión (figura 3). Esta es la razón por la cual la emisión persiste una vez removida la fuente de excitación. La fosforescencia a su vez se divide en dos tipos: fosforescencia de periodo corto ($\tau < 10^{-4}$ s) y de periodo largo ($\tau > 10^{-4}$ s). Desde un punto

de vista práctico, la única forma de distinguir entre la fluorescencia y fosforescencia es estudiar el efecto de la temperatura sobre el decaimiento de la luminiscencia.

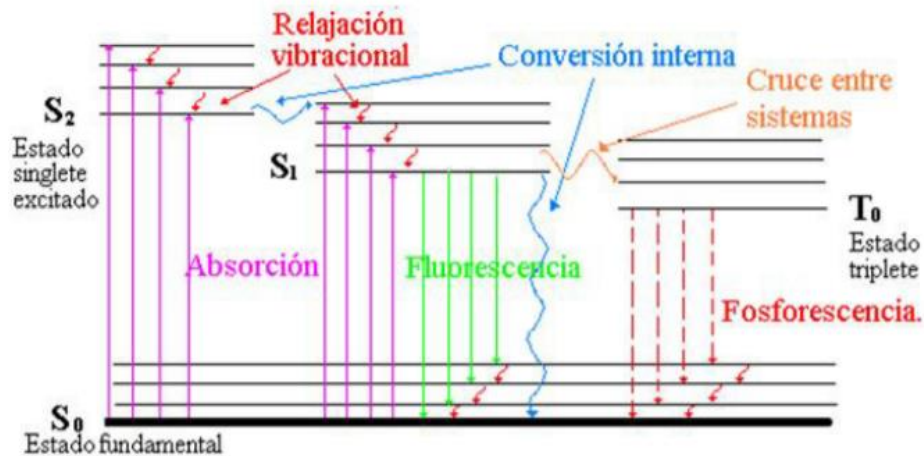


Figura 3. Proceso de secado de una gota después de ser depositada por el método de inyección de tinta [16].

La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que en la fosforescencia el tiempo de decaimiento de la fosforescencia depende fuertemente de la temperatura y puede llegar a ser, en principio, hasta miles de millones de años [9]. La transición del nivel metaestable al estado base inicial con la emisión luminiscente es conocida como recombinación [17].

Los procesos luminiscentes en sólidos están relacionados con transiciones que involucran tanto estados deslocalizados (en las bandas de conducción y de valencia), como localizados (en la banda prohibida, o gap). Estos últimos se originan por la existencia de defectos en el sólido (17,18). En la figura 4 la transición (a) corresponde a la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) (proceso de ionización) Esta transición corresponde al y puede ser el resultado de la absorción de energía de una fuente externa. La ionización crea pares electrón-hueco que pueden ser atrapados en defectos localizados dentro de la banda prohibida, como se muestra en (b) y (e). Los electrones y los huecos atrapados pueden ser liberados hacia las bandas deslocalizadas mediante algún tipo de estimulación, por ejemplo, proporcionándoles energía térmica u óptica (transiciones (c) y (f)). Si los electrones y huecos liberados se recombinan con algún portador de carga de signo opuesto, como en las transiciones (g) y (d), o una transición directa de banda a banda (transición (h)), la transición da lugar a la emisión de luz (luminiscencia) [9,17,18].

Estas transiciones electrónicas pueden explicarse mediante el esquema de la teoría de bandas. El ancho de la banda prohibida (que es la diferencia de energía entre el nivel más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia) depende del tipo de material y su valor junto con otras propiedades define si es un sólido aislante, conductor o semiconductor.

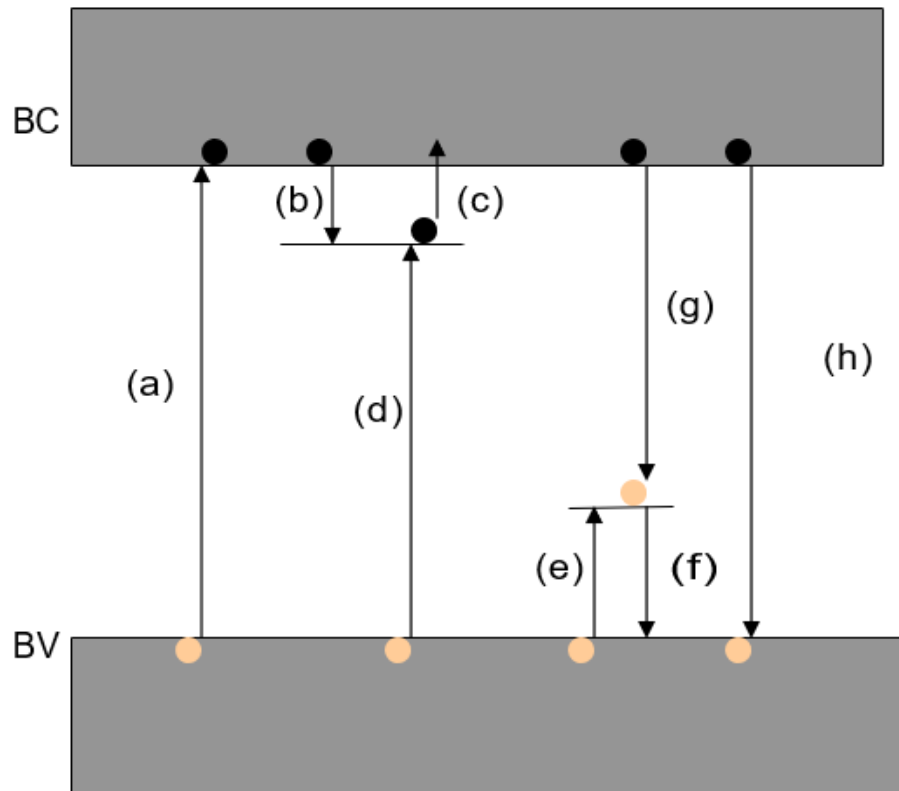


Figura 4. Transiciones electrónicas en un sólido cristalino: (a) ionización; (b) electrón atrapado; (e) hueco atrapado; (c) y (f) electrón y hueco liberados de un estado de atrapamiento; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. En la figura, \bullet representa a un electrón, y \circ a un hueco [18].

Un proceso luminiscente involucra primeramente la absorción de energía de una fuente de excitación y la posterior emisión de energía en forma de luz durante el proceso de relajación.

La termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmicamente estimulada, es un proceso luminiscente (del tipo fosforescencia de periodo largo) en el cual la emisión de luz se produce por estimulación con temperatura; es decir, un material previamente expuesto a un tipo de

radiación, es calentado en un rango de temperatura suficiente para permitir que los defectos involucrados en el proceso luminiscente regresen a su estado inicial. Los defectos que dan origen a estados localizados en el gap se generan durante la síntesis del material o durante la irradiación. Estos defectos pueden actuar como trampas de electrones y huecos en el proceso de termoluminiscencia, y el número de defectos producidos es proporcional al flujo de radiación incidente y al tiempo de irradiación. Sin embargo, un tiempo de irradiación prolongado puede disminuir el número de defectos debido a que la probabilidad de recombinación entre electrones y huecos aumenta. La intensidad de la luz emitida por el material puede ser detectada y graficada en función de la temperatura (o del tiempo) para obtener una curva conocida como “curva de brillo” o “curva termoluminiscente”. Típicamente, las curvas de brillo presentan uno o máximos de emisión, conocidos como “picos de emisión termoluminiscentes” y dependen, entre otros factores, de los niveles de energía de las trampas dentro del gap.

El comportamiento de los espectros de emisión de materiales termoluminiscentes se controla agregando impurezas (dopantes), llamados activadores. Los activadores proporcionan niveles de energía discretos en la brecha de energía entre las bandas de conducción y de valencia del material base o huésped, los cuales pueden ser óxidos metálicos (oxicerámicos).

2.2 Óxidos metálicos como materiales huésped

Los cerámicos avanzados funcionales como los óxidos cerámicos (oxicerámicos) presentan propiedades estructurales y funcionales que los hacen atractivos por su estabilidad térmica y mecánica, así como, sus excelentes propiedades eléctricas y ópticas. Debido a estas características, se han explotado sus propiedades aislantes y semiconductoras para el desarrollo de dispositivos activos (celdas solares y transistores de efecto de campo), desde el punto de vista eléctrico. Sin embargo, en los últimos años, se ha generado un gran interés en investigar la influencia de la radiación sobre los oxicerámicos para definir potenciales aplicaciones en dosimetría, desde el punto de vista óptico.

En la literatura, es posible encontrar algunos estudios realizados con óxidos metálicos semiconductores para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y dosimetría, tales como: óxido de estaño (SnO_2), óxido de zircón (ZnO), óxido de cerio (CeO_2), óxido de telurio (TeO_2),

óxido de indio (In_2O_3), sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y titanía (TiO_2) [19, 20, 21, 22]. De estos oxicerámicos, la titanía (TiO_2) es un óxido metálico que destaca por presentar propiedades eléctricas y óptica superiores. Además, existe la posibilidad de promover la formación de polimorfos específicos o mezclas de estos, de los cuales dependerán fuertemente las propiedades optoelectrónicas y luminiscentes. De las fases polimórficas de la titanía se conocen tres estructuras polimórficas, tales como: el rutilo, la anatasa y la brookita [23], de ellas la anatasa y el rutilo se comportan como semiconductores [24]. Los materiales base titanía (rutilo y anatasa) han sido considerados de gran interés tecnológico y científico, debido a sus propiedades luminiscentes, mismas que pueden ser aprovechadas en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en dosimetría de radiación ionizante y actividades de investigación.

En ambas áreas, se han realizado estudios con el propósito de mejorar el comportamiento y desempeño eléctrico, óptico y luminiscente de materiales base titanía mediante la síntesis de materiales nanoestructurados y la adición de dopantes, logrando con ello algunos avances. Sin embargo, existen muchos aspectos tecnológicos y fundamentales que no han sido resueltos y que permiten generar áreas de oportunidad para seguir investigando sobre los materiales base titanía (TiO_2) y su interrelación entre procesamiento-microestructura-propiedades-desempeño (relación PMPD), de los cuales se encuentra información escasa en la literatura [25]. Especialmente, la información asociada con la aplicación de la relación PMPD de materiales para dosimetría, y más específicamente, con el estudio del comportamiento optoelectrónico y luminiscente de materiales nanoestructurados base titanía dopados con lantanoides como el europio ($\text{TiO}_2: \text{Eu}$).

2.3 Materiales oxicerámicos nanoestructurados

Los materiales oxicerámicos nanoestructurados (partículas, reforzamientos cortos discontinuos, fibras y películas) como la titanía han atraído el interés no sólo por sus aplicaciones, sino también desde la perspectiva de la ciencia e ingeniería de materiales, debido a la relación que existe entre el procesamiento, la estructura, las propiedades y el desempeño de estos. Así como, la posibilidad de manipularlos para optimizar su desempeño según la aplicación y sintetizarlos con morfologías específicas y en forma nanoestructurada. Bajo estas condiciones, es posible reducir su tamaño a niveles lo suficientemente pequeños y lograr un confinamiento cuántico, donde las propiedades eléctricas y ópticas son superiores a las que presentan los materiales monolíticos y microestructurados.

Los nanocristales o puntos cuánticos (Quantum dots, QDs) son nanopartículas semiconductoras con alto grado de cristalinidad, están formados de 100 a 100,000 átomos y sus dimensiones típicas van desde unos cuantos nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Actualmente, los nanocristales son investigados por las interesantes propiedades fotoquímicas y fotofísicas que presentan y que se derivan del efecto de la reducción en el tamaño de partícula. Aunado a ello, los nanocristales tienen energía electrónica discreta, característica que les permite alcanzar propiedades eléctricas y ópticas únicas para muchas aplicaciones electrónicas y fotónicas, tales como: sensores de DNA, etiquetado molecular, celdas solares, fotosensores y sensores de radiación ionizante. Es importante mencionar que los nanomateriales para estas aplicaciones requieren de un alto control en su estructura (tamaño, distribución de tamaño de partícula, composición, distribución de fases, impurezas, defectos y grado de cristalinidad) y en sus propiedades eléctricas, ópticas y luminiscentes [26]. Por lo tanto, es determinante para este tipo de aplicaciones, contar con un buen control de los parámetros de procesamiento durante su síntesis para producir materiales de alta eficiencia y desempeño.

Actualmente, se han empleado diversas técnicas de síntesis para producir materiales nanoestructurados base titania puros y dopados, tales como: sol-gel, precipitación, co-precipitación, síntesis por combustión y depósito químico de vapores partiendo de precursores metalorgánicos y gaseosos. Otros métodos más recientes, son: la síntesis solvotérmica y proceso de crecimiento en solución asistido por microondas. Los cuales requieren de condiciones especiales y equipo sofisticados y costoso para su producción. Un método alternativo para la síntesis de materiales base titania es la técnica de depósito a partir vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH) [27].

La técnica de DVQSIH es un proceso que se desarrolló en CINVESTAV-Unidad Saltillo para la producción de cerámicos avanzados estructurales y funcionales a partir de sistemas en fase gas, utilizando sistemas de precursores híbridos sólidos-gas. Mediante la técnica propuesta se han obtenido materiales como SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si_3N_4 , AlF_3 y Al_2O_3 [27, 28, 29]. Convirtiendo el método en una opción viable para la síntesis otros cerámicos, como los materiales oxicerámicos nanoestructurados base titania (rutilo, anatasa y brookita) puros y dopados. Aunque, los estudios preliminares permiten asegurar la formación de materiales nanoestructurado base titania mediante la técnica propuesta por dos rutas, (I) la descomposición térmica del precursor sólido [30] y (II) la reacción en fase gas entre las especies generadas de la descomposición del precursor sólido y gas alimentado (fuente de

oxígeno), es importante realizar un estudio sistemático y detallado que incorpore el uso de herramientas como el diseño de experimentos [31] para la optimización de las propiedades optoelectricas y luminiscentes de los materiales base titania obtenidos por DVQSIH. Además, que se considere la contribución de los parámetros de procesamiento sobre las propiedades resultantes requeridas para el diseño materiales robustos que se desempeñen apropiadamente en aplicaciones optoelectronicas y dosimetría.

La presente propuesta de investigación se justifica debido a que las propiedades resultantes y específicamente el comportamiento luminiscente de los materiales base titania, dependen fuertemente del método de síntesis empleado, de las condiciones de procesamiento, la composición, la estequiometria, la micro o la nanoestructura, la estructura cristalina y la presencia de defectos, tales como: las imperfecciones y las impurezas intrínsecas y extrínsecas, como los dopantes [32]. Características que deben ser estudiadas para cumplir con los requerimientos en dosimetría, así como, manipular y optimizar la formación de fases nanoestructuradas específicas con el nivel de dopantes adecuados.

2.4 Dopantes en materiales oxicerámicos nanoestructurados

Los procesos de luminiscencia en nanomateriales cerámicos se relacionan directamente con los centros de defectos creados durante los procesos de radiación ionizante. En este sentido, se ha documentado que los centros de defectos juegan un papel importante en los procesos luminiscentes y se ha mostrado que la formación y la estabilidad de los centros de defectos dependen fuertemente de los dopantes en el material base. También, se ha encontrado que los materiales óxidos dopados apropiadamente constituyen una clase de nuevos materiales luminiscentes. En cuanto a la caracterización luminiscente de nanomateriales oxicerámicos, en los últimos años se ha realizado esfuerzos importantes. Sin embargo, quedan muchos aspectos por definir. Dadas estas afirmaciones, se han probado diversos dopantes metálicos con el propósito de mejorar el desempeño de materiales oxicerámicos en dosimetría. Los elementos que se han empleado como dopantes en nanomateriales oxicerámicos base titanio (rutilo y anatasa) son: hierro [33], magnesio, vanadio, manganeso, cobalto, níquel y estaño [34, 35]. En muy pocos estudios, se han probado elementos del grupo de los lantánidos o lantanoides. Siendo el europio (Eu), el dopante de mayor interés para la presente propuesta de investigación, ya que se ha estudiado escasamente en materiales base como la titania y aún existen muchos aspectos fundamentales y tecnológicos que no están claramente definidos,

como los que se mencionan a continuación. El estudio de los oxicerámicos nanoestructurados para potenciales aplicaciones en optoelectrónicas y dosimetría es reciente y en el caso de la titania pura o dopada existen muy pocos trabajos de investigación asociados al estudio de sus propiedades ópticas, como su comportamiento luminiscente. Específicamente, se han estudiado sólo dos polimorfos: rutilo y anatasa, excluyéndose al polimorfo brookita. La cual, se puede desempeñar adecuadamente con la adición de activadores del grupo de los lantanoides. Existen pocos reportes sobre el comportamiento luminiscente de materiales base titania dopados con lantanoides, de ahí el interés de investigar y generar conocimiento relacionado con el efecto de los lantanoides como dopantes (activadores) en nanomateriales base titania (rutilo, anatasa y brookita) sobre las propiedades ópticas y en especial sobre los fenómenos de luminiscencia. La luminiscencia de materiales dopados con Eu depende principalmente de la localización del dopante en el material base, en este caso la titania (TiO_2).

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de nanoestructuras de TiO₂

1.1.1 Síntesis de TiO₂ por el método DVQSIH

En el presente trabajo, se implementó la técnica depósito a partir de vapores químicos en sistemas Para la obtención de las nanoestructuras de TiO₂, se recurrió la técnica denominada depósito por vapores químicos en sistemas híbridos (sólido-gas) o DVQSIH, mostrado en la Figura 5, para la formación de TiO₂ pura y dopada con europio partiendo de hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆), técnica que nos permite lograr la síntesis de dichos materiales dopados de una manera más sencilla y a relativamente baja temperatura. Esta técnica está basada en la metodología reportada por Leal y colaboradores [27].

La técnica de DVQSIH o HYSYCVD (hybrid systems chemical vapor deposition, por sus siglas en inglés) consiste en la obtención de materiales sólidos cristalinos a partir de sistemas de precursores híbridos sólido-gas mediante una técnica modificada de depósito a partir de vapores químicos (chemical vapor deposition o CVD por sus siglas en inglés). Los precursores sólidos empleados en la técnica de DVQSIH tienen la capacidad de descomponerse a temperatura relativamente baja para formar las especies gaseosas ionizadas con alta reactividad. Las cuales, al estar en contacto con el precursor gaseoso adecuado permiten la formación de sólidos cristalinos estables en forma de partículas, películas o bien infiltrarlos en preformas porosas para la formación de materiales compuestos.

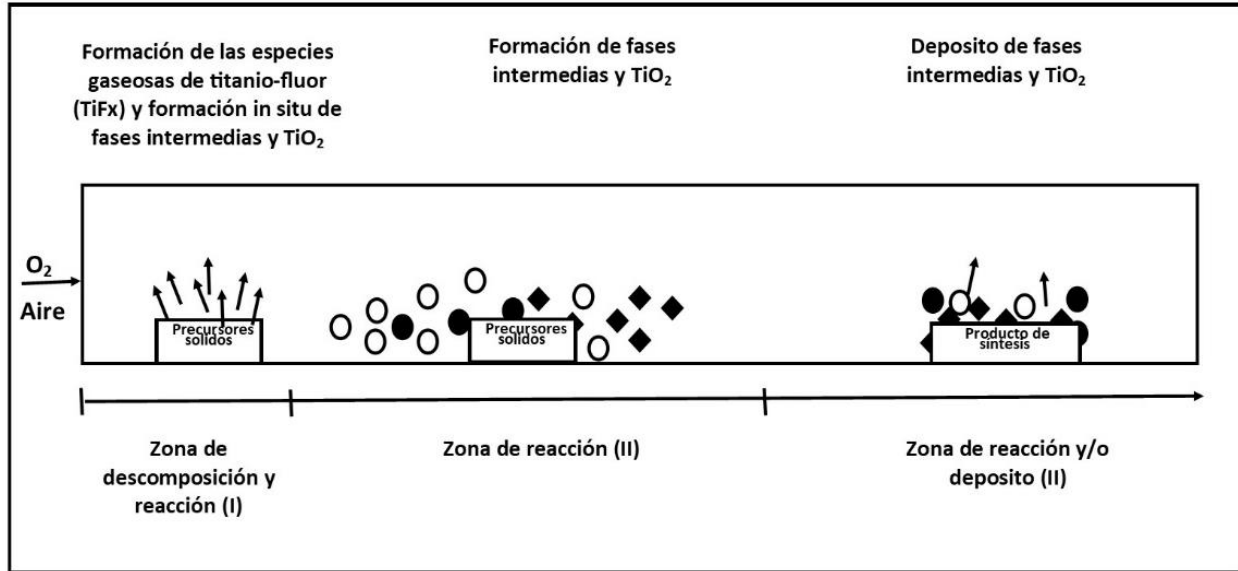


Figura 5. Diagrama esquemático del sistema de DVQSIH y mecanismos de descomposición del K_2TiF_6 y formación de TiO_2 .

La síntesis de TiO_2 puro y dopado con europio inició con el estudio del comportamiento térmico de precursor mediante análisis térmico para determinar la temperatura de descomposición de precursor la cual inicia alrededor de los $600^\circ C$ [30]. Además, se llevaron a cabo pruebas preliminares para definir los ciclos térmicos más adecuados para la síntesis por DVQSIH. Para este trabajo, se procesaron materiales de TiO_2 con el precursor de titanio (K_2TiF_6) únicamente y probando dos tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento de 3 y $10^\circ C/minuto$, hasta llegar a la temperatura de $650^\circ C$ donde se mantendrá por un tiempo de 150 minutos y finalmente se dejara enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente para sacar las muestras procesadas. En la figura 6, se ilustran los ciclos térmicos probados para definir las condiciones de síntesis del TiO_2 pura y dopada.

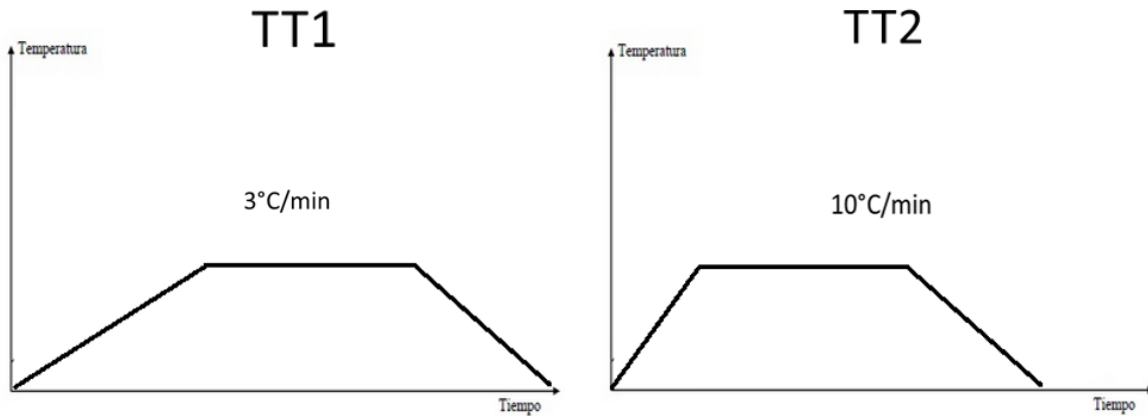
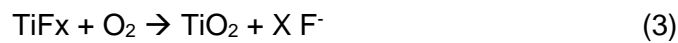
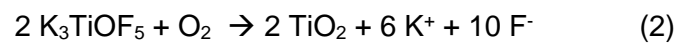


Figura 6. Rampas de calentamiento de los tratamientos térmicos para el procesamiento de titanía pura y dopada.

Además se propone que durante el proceso DVQSIH se da las siguientes reacciones:



1.1.2 Preparación de precursor y dopante.

En el presente trabajo se usaran distintas composiciones de precursores con europio para la síntesis de nanoestructuras base titanía puros y dopados empleando la técnica de DVQSIH, las cuales, se prepararon con variaciones en el porcentaje atómico de europio de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0. En la tabla 2, se muestran las composiciones de los materiales propuestos puros y dopados en porcentaje atómico y en porcentaje en peso.

Tabla 2. Composición de mezcla de precursor y dopante.

Percentage atómico (% at.)		Porcentage en peso (g)	
TiO ₂	Eu	TiO ₂	Eu
99.5	0.5	99.053	0.947
99.0	1.0	98.114	1.886
97.5	2.5	95.348	4.652
95.0	5.0	90.898	9.102

Tanto el precursor hexafluoro titanato de potasio (K₂TiO₂), como el dopante (EuCl₃·6H₂O) utilizados en este estudio son de grado reactivo suministrados por la marca Sigma-Aldrich®. Así mismo, los reactivos fueron utilizados en condiciones de recibido y bajo las condiciones estipuladas para su manejo adecuado.

Teniendo la composición adecuada de precursores para cada una de las mezclas y de acuerdo con la composición final deseada, se procedió a la obtención pastillas cilíndricas conteniendo 0.2 g de mezcla precursor/dopante, las cuales contaban con dimensiones definidas de 0.7 mm de diámetro y 0.4 mm de alto. Para compactar los polvos y formar las pastillas, se requirió de la preparación de los precursores con agua desionizada y alcohol isopropílico, posteriormente se homogeneizo la mezcla con la ayuda de un sonicador por lotes de acuerdo con la composición. Posteriormente, las pastillas fueron procesadas para la obtención de TiO₂ puro y dopado mediante la técnica de DVQSIH a una temperatura de 650 °C, a una presión ligeramente mayor a una atmosfera de presión, con una velocidades de calentamiento de 10 °C/minuto y un tiempo de permanencia de 150 minutos.

Después del proceso de síntesis las muestras fueron removidas y preparadas para su caracterización química, estructural y termoluminiscente empleando las técnicas de difracción de rayos X, espectroscópicas y microscopías.

3.2 Técnicas empleadas para la caracterización de las nanoestructuras de TiO₂.

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Empyrean PANalytic (Figura 8) operado a 45 kV y 40 mA, usando radiación CuK α (longitud de onda: 1.5406 Å). Los patrones de difracción de rayos X se realizaron haciendo un barrido en el ángulo de Bragg $30^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$, con intervalos de 0,02 °/min en modo continuo y a temperatura ambiente. El análisis cualitativo para la identificación de fases se llevó a cabo mediante el software X'Pert High Score Plus, versión 4.1 y consistió en la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente con los patrones de difracción estándar proporcionados por la base de datos ICDD PDF-2 (ICDD-Centro Internacional de datos de Difracción, Newtown Square, PA).



Figura 7. Difractómetro de la marca comercial PANalytic modelo Empyrean.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEBEC)

Las características morfológicas y la composición química elemental de las nanoestructuras de TiO₂ se determinaron en un equipo de microscopía electrónica de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F (Figura 8) provisto de un dispositivo para

espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). Las características principales del equipo se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Características principales del MEBEC.

Modelo	7600F
Cañón de electrones	Cátodo de Emisión de Campo por efecto Schottky
Pot. Aceleración	0.1 a 30 kV
Aumentos	25 a 1,000,000x 1.0 nm (15 kV)
Resolución máxima	1.3 nm (1 kV) en modo GB (gas-assisted Beam) 0.8 nm (30kV) en modo STEM

Para la caracterización de las muestras por MEBEC/EDS no fue necesaria una preparación previa de las muestras, solo se fijaron sobre el portamuestras con cinta de grafito.



Figura 8. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) de la marca comercial JEOL modelo 7600F.

3.2.3 Termoluminiscencia (TL)

Antes de realizar la medición de la termoluminiscencia, las muestras fueron montadas sobre planchetas de acero inoxidable y comprimidas hasta formar pastillas de alrededor de 5mm de diámetro y 0.5 mm de espesor. El comportamiento termoluminiscente de las muestras se caracterizó mediante un lector de TL automatizado marca RISØ modelo TL/OSL DA-20 equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr , en un rango de dosis de 0.083 Gy hasta 7200 Gy, usando una razón de calentamiento para las mediciones de 5°C por segundo, además es importante remarcar que todas las mediciones fueron hechas en atmosfera de nitrógeno (N_2) con el objetivo de mantener un ambiente poco reactivo en la plancheta portamuestra del sistema RISØ y que toda las muestras fueron precalentadas antes de realizar cualquier medición para favorecer la recombinación de todos los posibles defectos de las nanoestructuras, antes de proceder a la irradiación. Los estudios realizados en este equipo incluyen dosimetría, reproducibilidad y desvanecimiento de señal de TL o fading.



Figura 9. RISØ TL/OSL Reader modelo Da-20

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de nanoestructuras de TiO₂

Mediante la síntesis por DVQSIH se procesaron nanoestructuras de TiO₂. Dichas estructuras presentan el color blanco característico de los materiales basados en TiO₂, tal como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Materiales obtenidos de la síntesis por DVQSIH de TiO₂ con 0% (a), 0.5% (b), 1% (c), 2.5% (d) y 5% (e) de europio, además de las pastillas antes de ser sometidas al tratamiento térmico.

Se puede observar que antes de introducir el material al tratamiento térmico este se encuentra en forma de pastilla, y al salir de este, solo quedan polvos, este efecto puede ser atribuido principalmente al proceso de descomposición del hexafluoro titanato de potasio, lo cual libera gas flúor y esto puede ocasionar el colapso de las pastillas ya que dicho gas puede escapar del interior de las mismas y hacer que pierdan la preforma, además de la evaporación del agua que servía para dar estabilidad al soporte.

Otro punto interesante es el cambio de coloración que se observado al aumentar la cantidad de dopante, del tono blanco característico de TiO_2 hasta un color más amarillento el cual atribuimos a la mayor presencia de cloro en las mayores concentraciones de dopante. Es importante remarcar que ambas rampas de calentamiento presentan el mismo comportamiento al salir del tratamiento térmico.

Los polvos resultantes se tomaron y se guardaron en tubos ependorff para su posterior caracterización.

4.1 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2 .

Los resultados de la caracterización de nanoestructuras de TiO_2 mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo-espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (MEBEC/EDS), espectroscopia UV-vis y termoluminiscencia (TL) para determinar las características químicas y luminiscentes de las mismas, se describen en los siguientes párrafos.

4.1.1 Identificación de fases de las nanoestructuras mediante DRX.

Los resultados de la caracterización por DRX de las nanoestructuras obtenidas mediante síntesis por DVQSIH se presentan en el siguiente apartado. La Figura 11 corresponden a los patrones de DRX de muestras representativas de las nanoestructuras obtenidas.

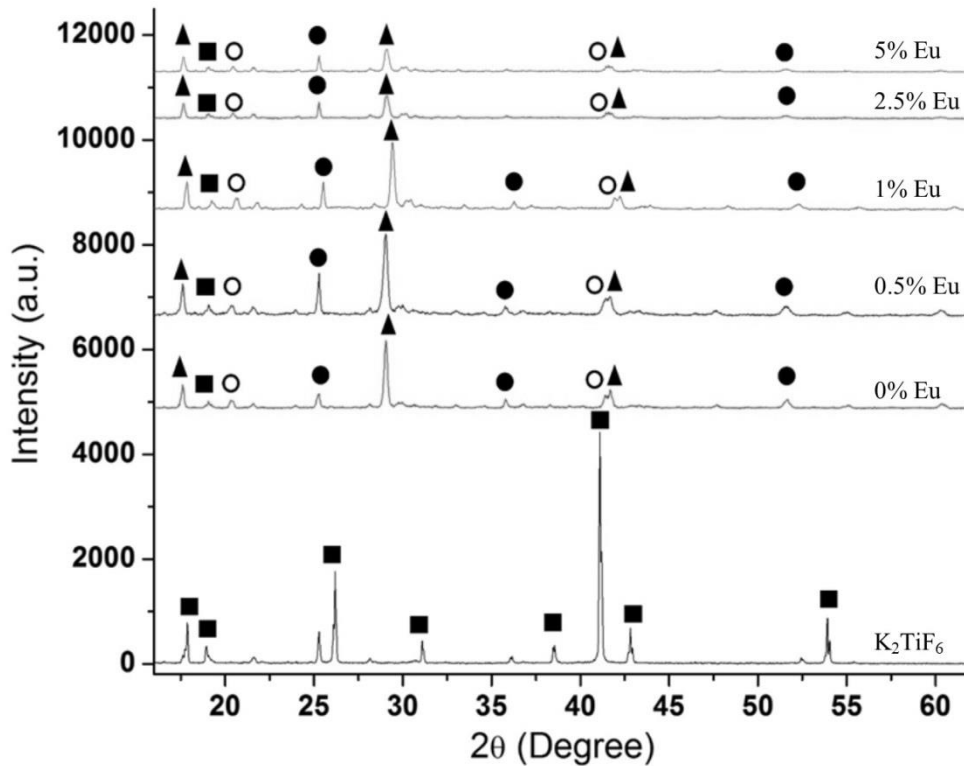


Figura 11. Patrón de DRX representativo de las fases presentes en muestras de las nanoestructuras dopadas y sin dopar con Eu^{3+} de TiO_2 obtenidas mediante síntesis por DVQSIH, así como del precursor (\blacktriangle $\text{K}_{2.67}\text{TiO}_{0.67}\text{F}_{5.63}$, \blacksquare K_2TiF_6 , \bullet TiO_2 Rutilo, \circ TiO_2 Anatasa).

De acuerdo con los resultados de DRX, las muestras revelan la presencia de dos polimorfos distintos de TiO_2 , por un lado la Anatasa (JCPDS No. 01-071-1167; titanium oxide (TiO_2) or Anatase; tetragonal, $a=b=3.7892 \text{ \AA}$, $c=9.5370 \text{ \AA}$), y por otro el Rutilo (JCPDS No. 01-082-0514; titanium oxide (TiO_2) or Rutile; tetragonal, $a = b = 4.5089 \text{ \AA}$, $c = 3.0270 \text{ \AA}$). Adicionalmente, se encuentra la fase intermedia que corresponde a $\text{F}_{5.33}\text{K}_{2.67}\text{O}_{0.67}\text{Ti}$ (JCPDS No. 00-039-0781; potassium titanium oxide fluoride ($\text{F}_{5.33}\text{K}_{2.67}\text{O}_{0.67}\text{Ti}$); cubic, $a=b=c= 8.624 \text{ \AA}$) y trazas del precursor sólido K_2TiF_6 (JCPDS No. 00-008-0488; potassium titanium fluoride (K_2TiF_6); hexagonal, $a=b=5.7271 \text{ \AA}$, $c=4.6619 \text{ \AA}$).

Con estos resultados podemos inferir que el mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de TiO_2 en este trabajo es la adecuada ya que encontramos la fase intermediaria propuesta, aunque no en su forma estequiométrica. Otro dato importante es que no se logró convertir el 100% del material precursor a TiO_2 debido a que parte de él se quedó en su fase intermediaria antes de formar el óxido y una porción mucho menor quedó aun en forma de precursor. Este efecto puede ser explicado debido a que la superficie de las pastillas es la primera en recibir el calor y es a través de la convección del mismo que se va difundiendo hasta el centro del soporte, esto genera un gradiente de calor que podría explicar porque no se logró la totalidad de la conversión del material precursor, para lograr que el 100% del K_2TiOF_6 se convierta en TiO_2 , se podría aumentar el tiempo de permanencia a 650°C en el horno.

4.1.2 Identificación de la morfología de las nanoestructuras mediante MEBEC.

En cuanto a la morfología, las microestructuras que presentan las muestras de los materiales obtenidos ponen en evidencia que estos tienen distintas formas que van desde la estructura granular, presente en el precursor, hasta la formación de nanofibras en algunas muestras, pasando por varillas, reforzamientos cortos discontinuos y estructuras tipo erizos. Por otro lado, también es muy notorio el cambio en el tamaño de las estructuras antes mencionadas que van desde algunas micras de ancho hasta algunos cientos de nanómetros, mientras que la longitud de dichas estructuras siempre se mantiene en el rango de los micrómetros. Los diámetros de partícula mencionados previamente, se determinaron a partir de las imágenes MEBEC utilizando el software Digimizer.

Es muy importante remarcar el hecho de que este cambio tan evidente en la estructura y tamaño de los materiales obtenidos solamente puede ser atribuido a la participación del dopante en el proceso de formación, ya que todas las síntesis se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones exceptuando la diferencia entre las rampas de calentamiento de los distintos tratamientos térmicos.

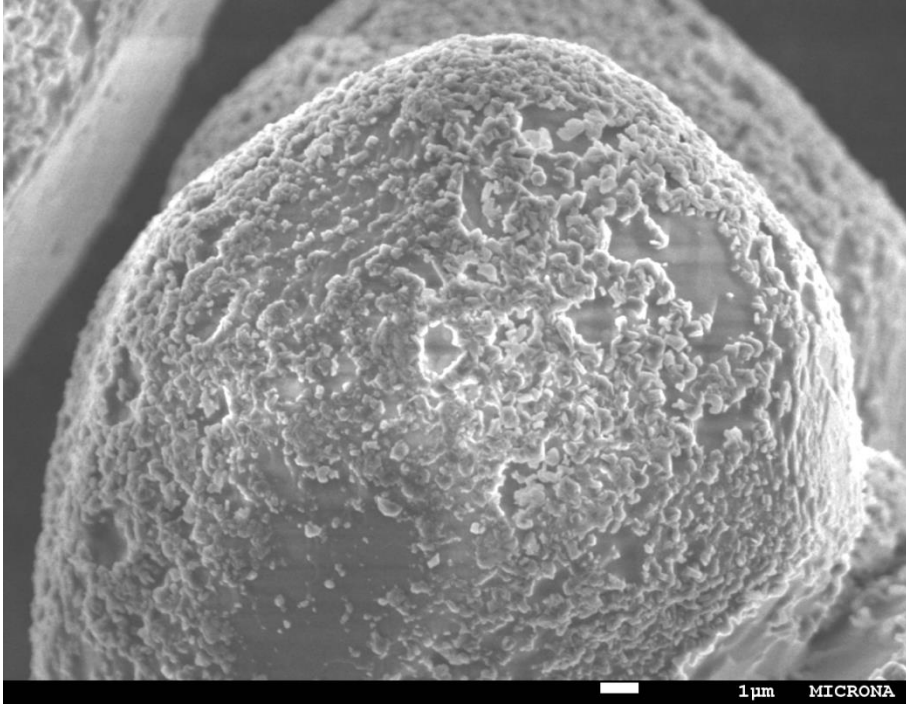


Figura 12. Imágenes de MEBEC correspondientes a las suspensiones del precursor (K_2TiOF_6) antes del tratamiento térmico.

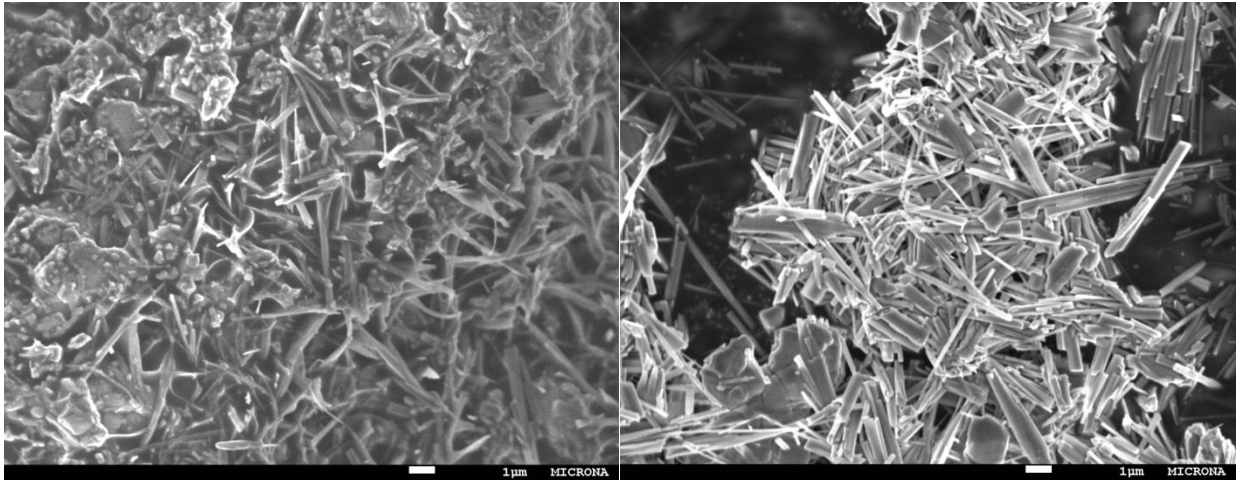


Figura 13. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 0% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

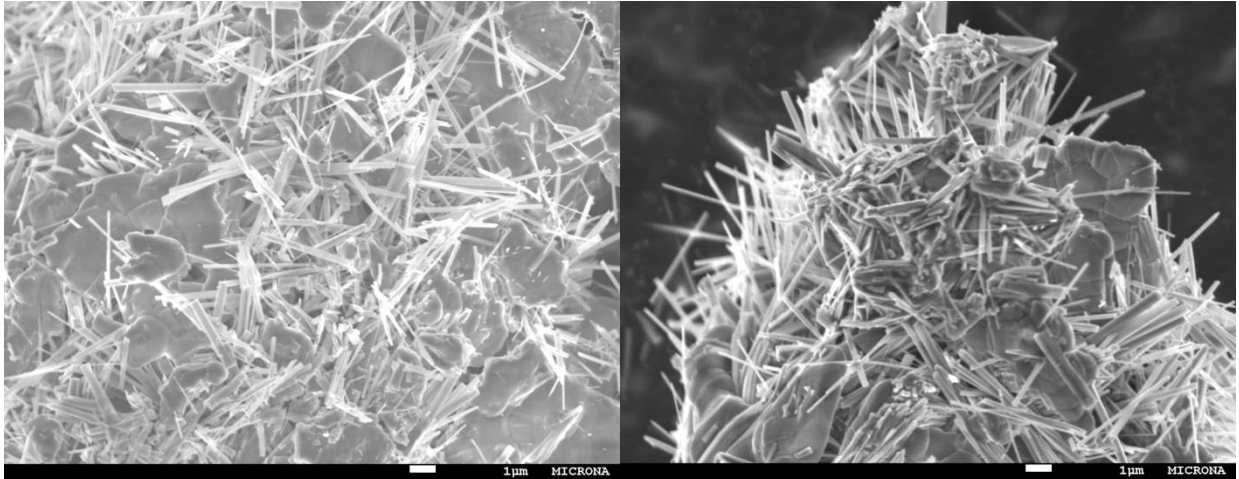


Figura 14. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 0.5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

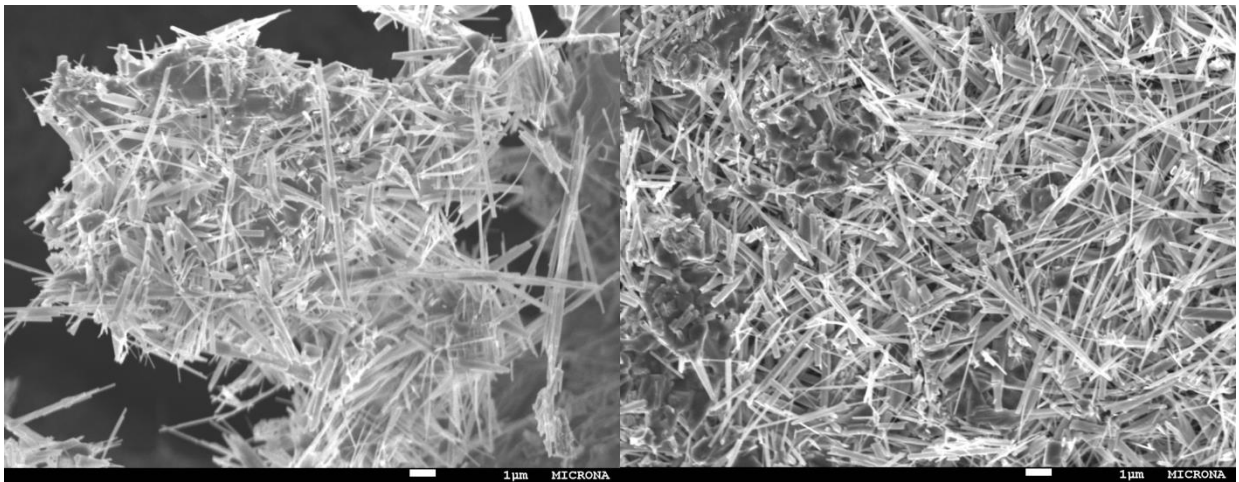


Figura 15. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 1% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

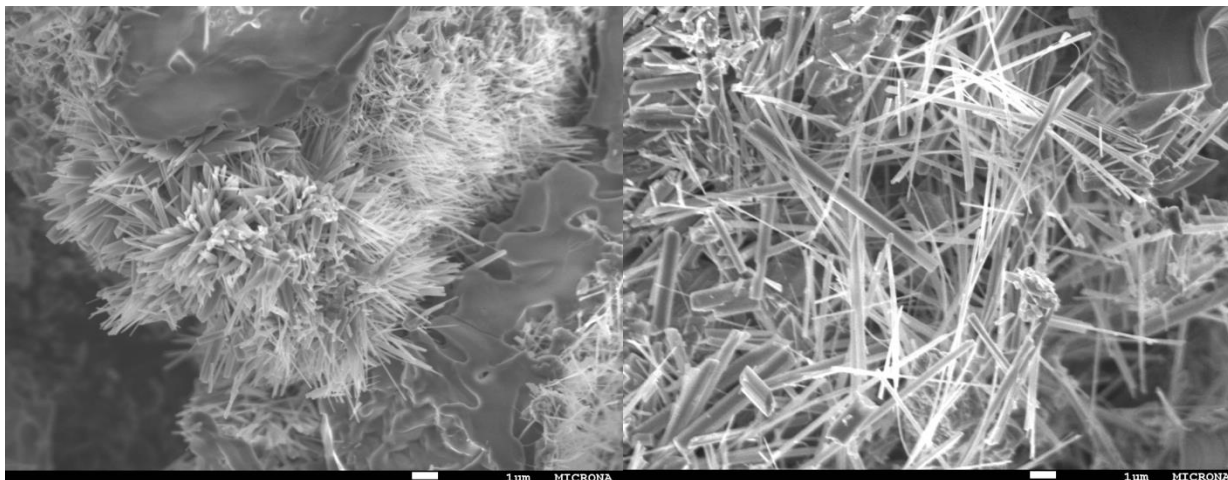


Figura 16. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 2.5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

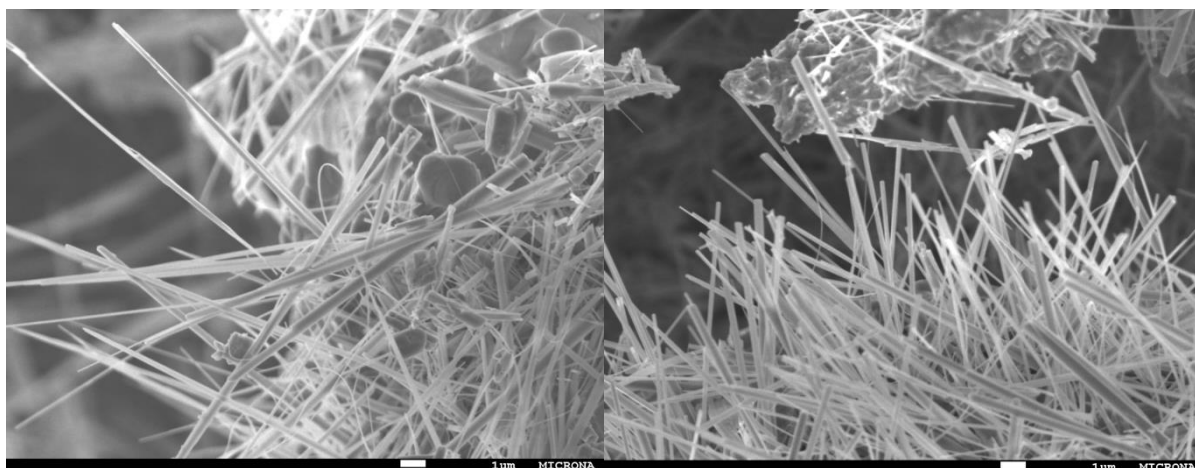


Figura 17. Imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras con 5% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

Tabla 4. Dimensiones de las microestructuras de TiO₂.

Dimensiones			
TT	muestra	longitud (μm)	ancho (μm)
	precursor	21.0962	21.0962
1	0%	4.3	0.3
	0.50%	3.9	0.3
	1%	5.6	0.27
	2.50%	10.4	0.27
	5%	10.8	0.19
2	0%	1.8	0.3
	0.50%	3.31	0.23
	1%	3.5	0.2
	2.50%	4.22	0.24
	5%	13.6	0.18

En la Tabla 5, se presenta el análisis cuantitativo elemental en porcentaje, en los cuales se puede observar que a dosis de dopante muy bajas, podemos encontrar una relación directa entre la composición química de las estructuras observadas con la cantidad teórica de dopante agregada a la mezcla de polvos, sin embargo, a medida que el porcentaje atómico de dopante aumenta, es más evidente que la eficiencia de incorporación del lantánido disminuye tal como es de esperarse.

Tabla 5. Composición química de materiales obtenidos por DVQSIH.

Elementos (% atómico)				
TT	Muestra	Ti	O	Eu
1	0%	39.21%	60.49%	0%
	0.50%	18.64%	27.93%	0.16%
	1%	34.45%	64.99%	0.56%
	2.50%	28.92%	70.26%	0.82%
	5%	31.61%	68.05%	0.34%
2	0%	30.47%	69.53%	0%
	0.50%	30.34%	69.05%	0.61%
	1%	34.73%	64.66%	0.61%
	2.50%	29.18%	69.99%	0.83%
	5%	30.91%	67.18%	1.91%

Otro punto importante a tratar es la diferencia morfológica alcanzada por los materiales con distintos tratamientos térmicos. Dicha diferencia podemos asociarla a la cantidad de energía suministrada al sistema que en el caso de la curva más abrupta (10°C/min) es de una manera más rápida y puede producir mayor cantidad de defectos en la estructura resultante, sin embargo, la diferencia entre ambos materiales en cuanto a su microestructura no es tan marcada entre concentraciones de dopantes similares, por lo que la mayor contribución a los cambios estructurales queda relegada a la concentración del dopante la cual es una relación entre la concentración de dopante y la longitud (relación directa) y el ancho (relación indirecta) de los materiales de TiO₂. La concentración de dopante tiene un efecto importante en la conformación de la microestructura del TiO₂:Eu, ya que se aprecia claramente una correlación inversa entre la concentración de dopante de Eu y el tamaño de las nanoestructuras de TiO₂. La reducción del tamaño de TiO₂ puede estar relacionada con la adición de lantánidos como dopantes, por lo tanto, se propone que este comportamiento se debe a la segregación de los

cationes del dopante (Eu) en los límites de grano, lo que inhibe el crecimiento de estos al restringir el contacto directo entre ellos. Esto, dado que el valor del radio iónico de Eu^{3+} (0.117 nm) está entre el de Ti^{4+} (0.042 nm) y O^{2-} (0.135 nm), y por este motivo los iones Eu podrían reemplazar algunos sitios iónicos Ti^{4+} o ir a una posición intersticial, y en ese caso aquellos iones Eu^{3+} serían segregados en los límites de grano de la titania (anatasa), lo que aumentaría la barrera de difusión en el contacto de los granos de titania-titania, el cual es necesario para el proceso de crecimiento de los mismos [36, 37].

4.2 Caracterización termoluminiscente de TiO_2 .

4.2.1 Obtención de curvas de brillo.

Cabe resaltar que todas las curvas de brillo fueron obtenidas al irradiar el material con una dosis en el rango de 0.0836 to 7200 Gy (figura 19, 20, 21 y 22). Para iniciar el análisis termoluminiscente de los materiales primero se realizó una comparación de las curvas de brillo resultantes de ambos tratamientos térmicos (figura 18). En esta comparación se observa que el tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento mayor ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), presenta una respuesta termoluminiscente mucho mayor en comparación con la mostrada por la velocidad de calentamiento menor ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), esto lo podemos asociar a la mayor probabilidad de formar defectos en la red cristalina del óxido de titanio debido a la aceleración de calentamiento. Es por este motivo que se decidió enfocar el estudio de manera más detallada en las muestras con una mejor respuesta termoluminiscente.

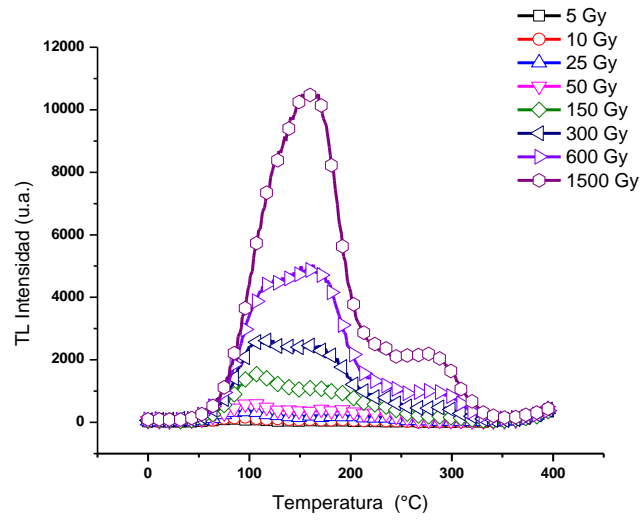
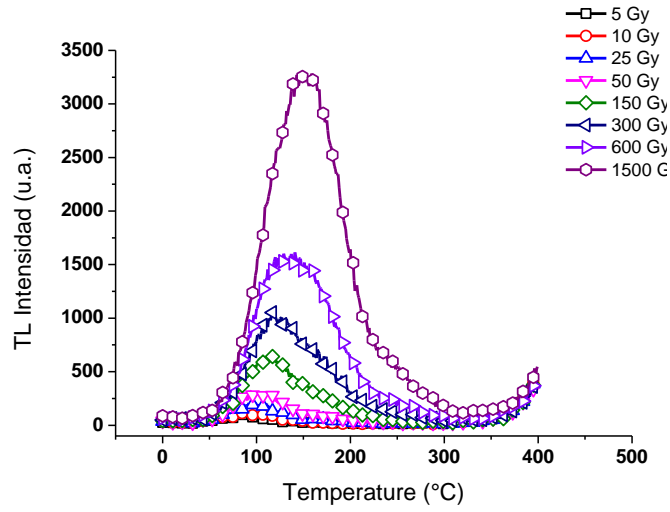


Figura 18. Curva de brillo correspondientes a las muestras con 1% Eu: a) 3°C/min y b) 10°C/min.

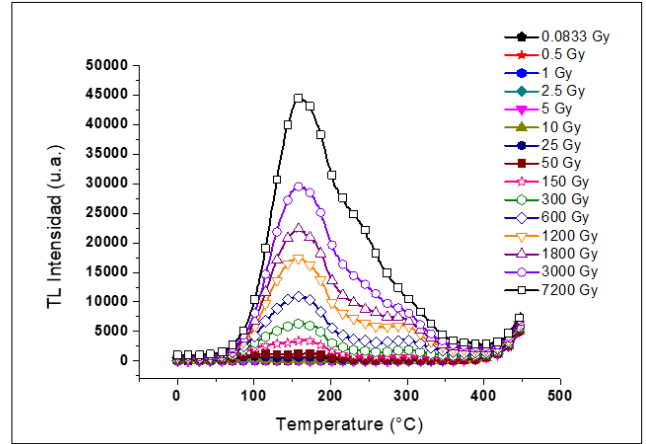
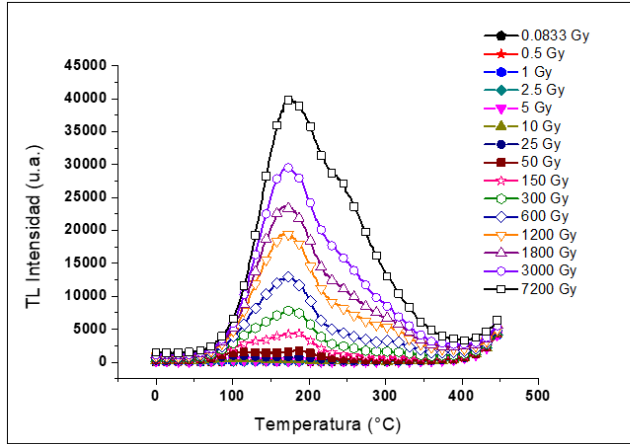


Figura 19. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 0% (a) y 0.5% (b) Eu.

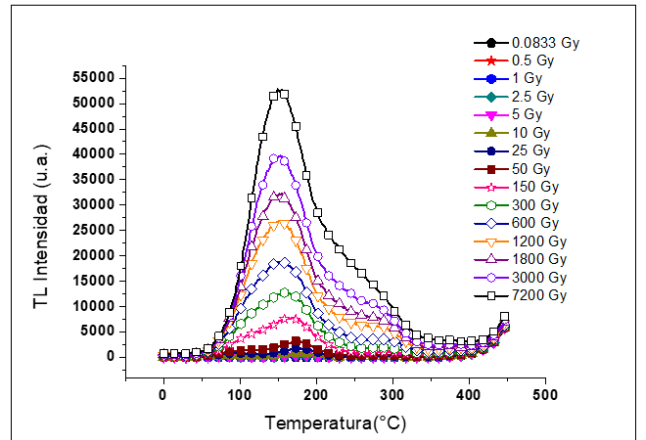
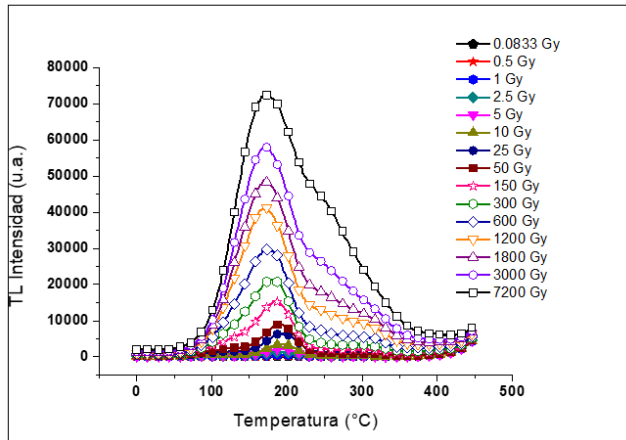


Figura 20. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 1% (a) y 2.5% (b) Eu.

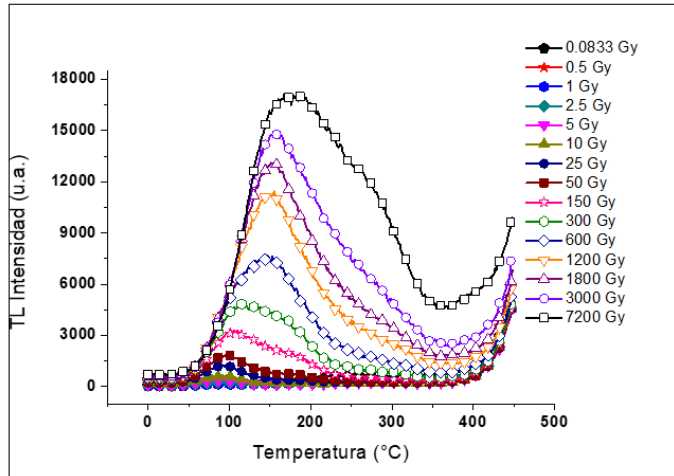


Figura 21. Curva de brillo lineal correspondientes a las muestras con 5% Eu.

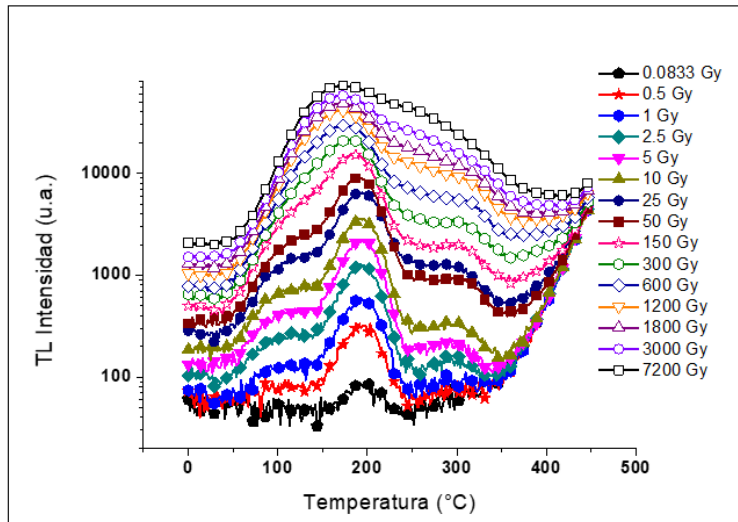


Figura 22. Curva de brillo exponencial correspondientes a las muestras con 1% de Eu.

En las figuras 19, 20 y 21, se muestran las curvas de brillo lineal para las diferentes concentraciones de dopante. Mientras que en la figura 22 se muestra la misma información para la muestra de 1% Eu pero esta vez de manera logarítmica para mostrar de una forma más evidente los diferentes bandos que componen la curva de brillo, la cual a simple vista revela 3 bandos evidentes uno rondando los 100°C, otro cercano a los 200°C y el último próximo a los 300°C.

4.2.2 Deconvolución de curvas de brillo.

Para asegurar que la cantidad de bandas mostrada en la curva de brillo logarítmica es la correcta o que alguna de las bandas esta compuesta de una o más bandas se realizó una deconvolución de las curvas de brillo en bandas individuales, análisis que arrojo que para todas las muestras está compuesto por al menos cuatro bandas los cuales designaremos como 1, 2, 3 y 4; P1, P2, P3 y P4 respectivamente desde la banda de menor a la de mayor temperatura. Para todas las muestras analizadas las bandas van de la siguiente manera: cercano a los 145°C se encuentra P1, rondando los 179°C está P2 (siendo este la banda de mayor intensidad en la respuesta), llegando a los 240°C observamos a P3 y finalmente próximo a los 300°C, P4. Siendo éstos dos últimos P3 y P4 bandas que se pueden asociar con trampas profundas o niveles estables que son considerados adecuados para utilizarse dentro de la dosimetría termoluminiscente.

Para la obtención de estos resultados se hizo un ajuste de las curvas residuales utilizando la siguiente expresión:

$$I(T) = I_m b^{b/(b-1)} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \left[Z_m + (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \right]^{1-b}$$

que es la expresión utilizada para una cinética de orden general (38). En esta expresión, $I(T)$ es la intensidad de la TL a la temperatura T durante el calentamiento, I_m es la intensidad máxima de la curva de brillo, T_m la temperatura a la que ocurre este máximo, $Z_m=1+(b-1)$, $\Delta=2kT/E$ y $\Delta_m=2kT_m/E$, con E la energía de activación y T la temperatura. La calidad del ajuste fue evaluada utilizando la Figura de Merito (FOM, de Figure Of Merit) (39), dada por:

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

en donde Y_{Exper} es la curva de brillo experimental, Y_{Fit} es la curva de brillo ajustada, y A es el área de la curva de brillo ajustada. Las mediciones de la señal de fondo se ajustaron a una ecuación de la forma:

$$B_g = B_0 + C \cdot \exp\left[\frac{T}{a}\right]$$

donde B_0 , C y a son constantes, las cuales fueron evaluadas experimentalmente por ajuste numérico con la ecuación utilizando como base los parámetros iniciales reportados por Cernea y colaboradores en 2011[33].

Es importante mencionar que se agregó una quinta banda para compensar el inicio del levantamiento de la respuesta debido a la incandescencia de la plancheta (superior a los 400 °C) y así mejorar el ajuste. Los resultados de la deconvolución se presentan en la tabla 6 y la figura 23 (temperatura máxima de la banda de TL (T_m) y los parámetros cinéticos como: energía de activación (E), factor de frecuencia (S) y el orden de la cinética (b)).

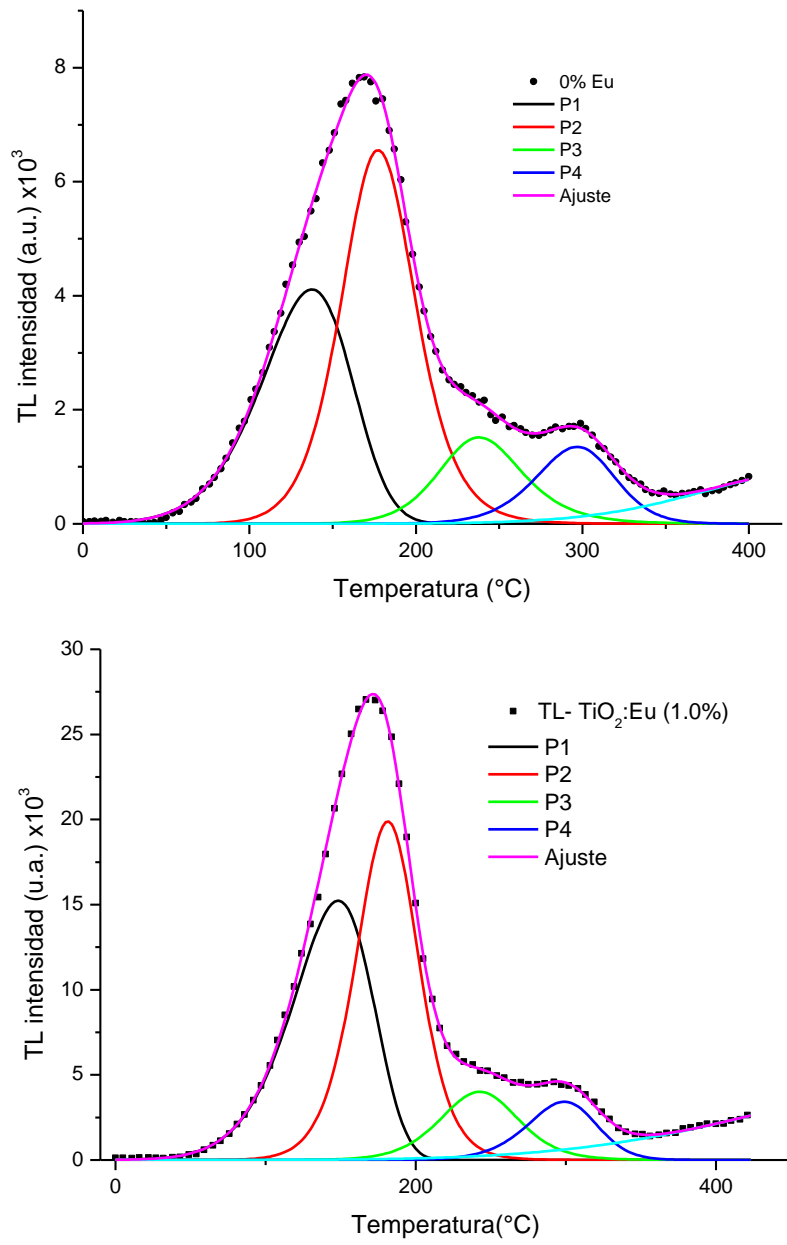


Figura 23. Curvas de brillo de muestras de TiO₂ sin dopar (a) y dopada al 1% (b) (curva con puntos) irradiadas con una dosis de 300 Gy, y su deconvolución en diferentes bandas (líneas solidas).

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos después de la deconvolución de la curva de brillo en bandas sencillas de TiO₂ sin dopar y dopado al 1%.

	T_m (°C)	S (s ⁻¹)	E (eV)	b
	147	5.5 x 10 ⁷	0.700	1.22
Sin dopar	179	6.3 x 10 ¹⁰	1.02	1.61
	239	6.9 x 10 ¹¹	1.26	2
	297	5.5 x 10 ¹¹	1.4	1.63
	160	2.9 x 10 ⁷	0.700	1.18
	188	2.9 x 10 ¹⁰	1.01	1.35
Dopada	246	1.6 x 10 ¹⁰	1.12	2
1% Eu	309	4.6 x 10 ¹¹	1.42	1.49

Considerando la similitud entre las formas de las bandas, y la temperatura máxima de las cinco muestras, se propone que el dopante (Eu) no ha alterado la naturaleza básica de las trampas que ya están presentes en la estructura cristalina del material matriz, sin embargo, si podemos observar que las diferentes concentraciones de dopantes resultan en diferentes eficiencias en la respuesta termoluminiscente [40].

A medida que se aumenta la cantidad de Eu en las muestras, estas muestran un aumento de su respuesta termoluminiscente, sin embargo, la respuesta termoluminiscente más intensa corresponde a la muestra dopada con 1% Eu y no a la de 5%. Se esperaría que al aumentar la concentración de los iones ópticamente activos en la matriz del huésped, aumentaría a su vez la intensidad de la emisión de luz también. Sin embargo, esto ocurre solo hasta cierto valor

crítico en la concentración de los centros luminiscentes. Por encima de esta concentración, la intensidad de la emisión empieza a disminuir; este proceso es conocido como concentración inhibitoria de la fluorescencia o quenching. Este fenómeno se genera a partir de cierta cantidad de iones ópticamente activos por unidad de volumen en la red cristalina, para la cual hay una reducción en la distancia entre los centros luminiscentes vecinos, la cual favorece la transferencia de energía efectiva entre ellos.

El quenching, puede explicarse en dos formas distintas. Debido a una eficiente transferencia de energía, la energía de excitación puede migrar entre un gran número de centros antes de que estos emitan. Incluso para los cristales más puros, siempre hay una concentración de defectos o iones que pueden actuar como aceptores, de manera que la energía de excitación finalmente puede serles transferida. Estos centros, pueden relajarse hasta el estado basal por emisión multifonónica o por emisión infrarroja. Los anteriores centros actúan como pozos de energía dentro de la cadena de transferencia originando que la luminiscencia se extinga. Este tipo de centros son llamados trampas o aniquiladores. Este proceso también puede alcanzarse sin la migración actual de la energía de excitación entre múltiples centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado emisor por medio de un mecanismo de relajación. Este tipo de mecanismo de relajación ocurre por transferencia de energía resonante entre dos iones ópticamente activos adyacentes e idénticos, debido a la estructura particular de los niveles de energía de estos centros, este proceso también es conocido como relajación transversal.

Mientras que la quenching por concentración resulta de un proceso de transferencia de energía, el tiempo de decaimiento del ion emisor es reducido cuando uno de los mecanismos de quenching por concentración ocurre. Es importante mencionar que además de la posibilidad de que exista transferencia de energía las altas concentraciones de iones luminiscentes puede llevar a un nuevo tipo de centros, tales como grupos, los cuales están formados por la

agregación de varios centros individuales. Por lo tanto este nuevo tipo de centros tiene un esquema de niveles de energía diferentes que los iones ópticamente activos aislados, lo que da lugar a nuevas bandas de absorción y emisión [41, 42, 43]. Otras características documentadas en la evaluación de materiales dosimétricos además de la respuesta termoluminiscente son la reproducibilidad, respuesta contra dosis y fading [9].

4.2.3 Respuesta contra dosis.

La relación entre la intensidad de respuesta termoluminiscente y la dosis de exposición de radiación β de TiO_2 y TiO_2 dopado con diferentes concentración de Eu es mostrada en la figura 24. De acuerdo con los resultados de termoluminiscencia la gráfica de respuesta de TL contra la dosis muestra una respuesta lineal para todas las muestras en el rango de 0.083 to 300 Gy. Adicionalmente, en la muestra sin dopar y la dopada con 5% de Eu la respuesta lineal se extiende desde el rango de los 0.083 a los 600 Gy. Sin embargo, es importante remarcar que apesar de haber irradiado hasta una dosis máxima de 7200 Gy no se alcanza a observar una saturación marcada del material. En el mismo sentido, es de notarse la zona de flexión en la gráfica que se encuentra entre los 1000 y 3000 Gy que muestra una posible comportamiento supra lineal, pero para comprobar estas observaciones se necesitan aumentar las dosis de radiación y tomar un mayor número de mediciones entre las dosis mayores a 1000 Gy.

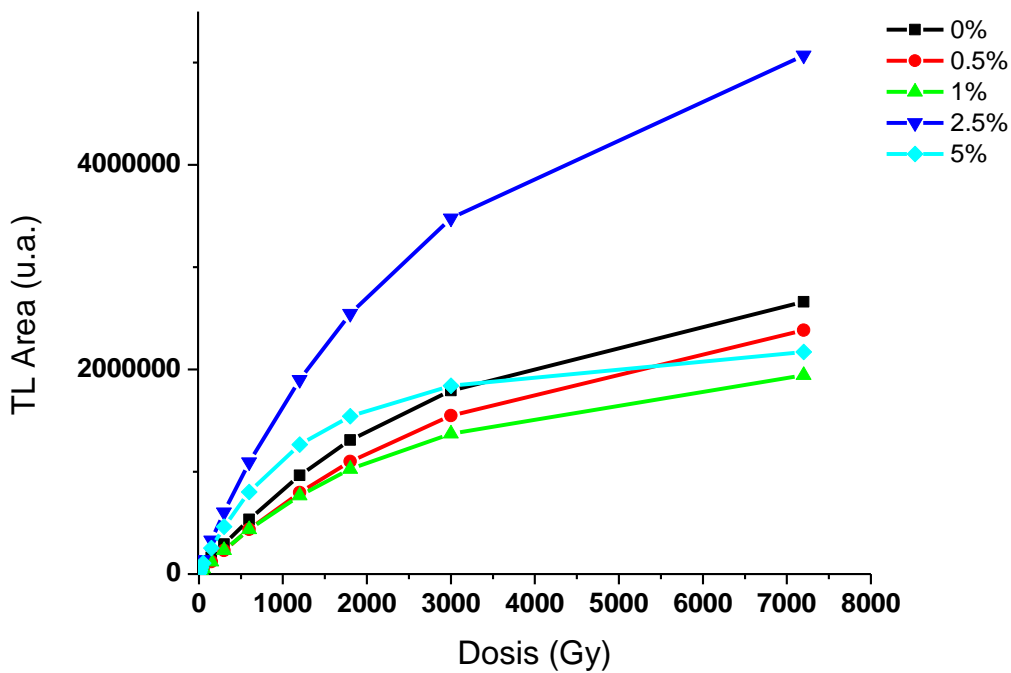


Figura 24. Curva de brillo dosis–respuesta de TiO₂ dopado con: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼), and 5% (◆) at.

El ajuste lineal de la respuesta termoluminiscente del gráfico de la respuesta contra la dosis se muestra para todas las muestras (figura x) y se corrobora su comportamiento lineal con el coeficiente de correlación (R^2). La Tabla x muestra los valores de R^2 para cada muestra irradiada y se observa que se alcanzan los mejores ajustes lineales en las muestras de TiO₂: Er con la dosis de radiación más baja (300 Gy).

Tabla 7. Ajuste lineal de grafica dosis contra respuesta.

Muestra	R²	Dosis (Gy)	TL Integrada (u.a.)
0%	.98	0 – 600	1.90368E6
0.5%	.99	0 – 600	1.68685E6
1%	.95	0 – 300	2.38713E6
2.5%	.99	0 – 300	1.71983E6
5%	.97	0 – 600	1.26575E6

4.2.4 Reproducibilidad.

Para evaluar la reproducibilidad de la señal termoluminiscente entre distintas muestras, se realizaron doce ciclos de calentamiento, irradiación y lectura de la respuesta termoluminiscente bajo las mismas condiciones. Los resultados son presentados en la figura 25 y tabla 8

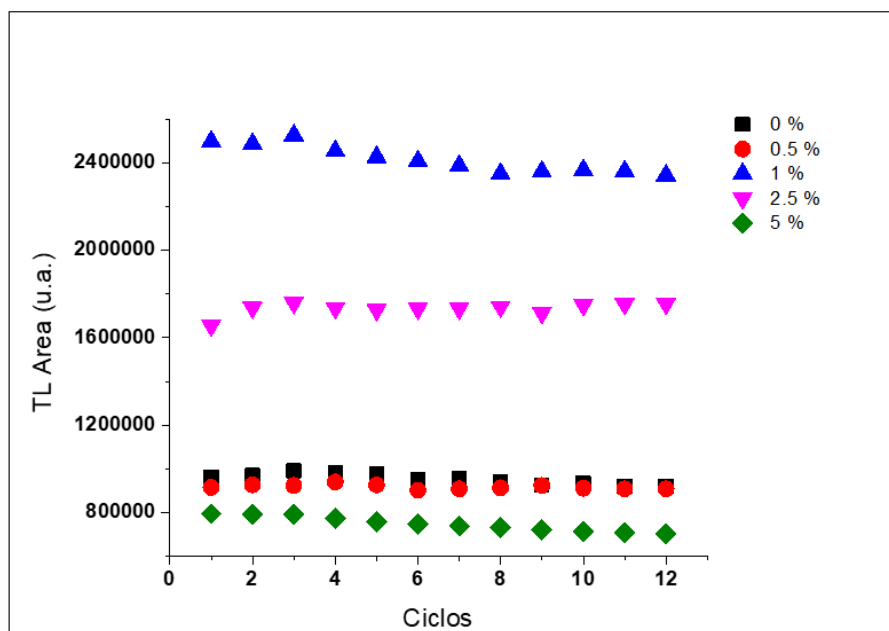


Figura 25. Reproducibilidad de TiO_2 Eu dopado at: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼) y 5% (◆).

Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos después de la deconvolución de la curva de brillo en bandas sencillas de TiO_2 sin dopar y dopado al 1%.

<i>Muestras</i>	Σ	σ^2	<i>% Error</i>
0%	23422.86	548630418	2.46
0.5%	10476.44	109755857	1.14
1%	60891.75	3707805697	2.52
2.5%	26469.84	700652667	1.53
5%	32198.37	1036735241	4.31

Los resultados de reproducibilidad muestran un porcentaje de error menor al 5% para todas las muestras, indicando que el material tiene una buena precisión, además de poner en evidencia la estabilidad de las muestras ya que no se encontró un cambio notable en las respuestas termoluminiscentes después de cada ciclo de calentamiento, irradiación y lectura. Este dato

también nos habla de una buena reusabilidad de los compuestos obtenidos mediante la técnica de DVQSIH.

4.2.5 Fading de la señal termoluminiscente en función del tiempo entre irradiación y lectura de TL.

En la figura 26 se muestra la curva de fading de la TL integrada de los compuestos dopados con Eu y sin dopar, tras estar expuestos a una radiación de 300 Gy y cuyas medidas fueron tomadas a diferentes tiempos hasta alcanzar siete días. Una vez irradiadas las muestras, fueron guardadas a temperatura ambiente y en condiciones de oscuridad para minimizar un posible proceso de recombinación de electrones atrapados en los defectos del material debido a la estimulación por temperatura o presencia de luz.

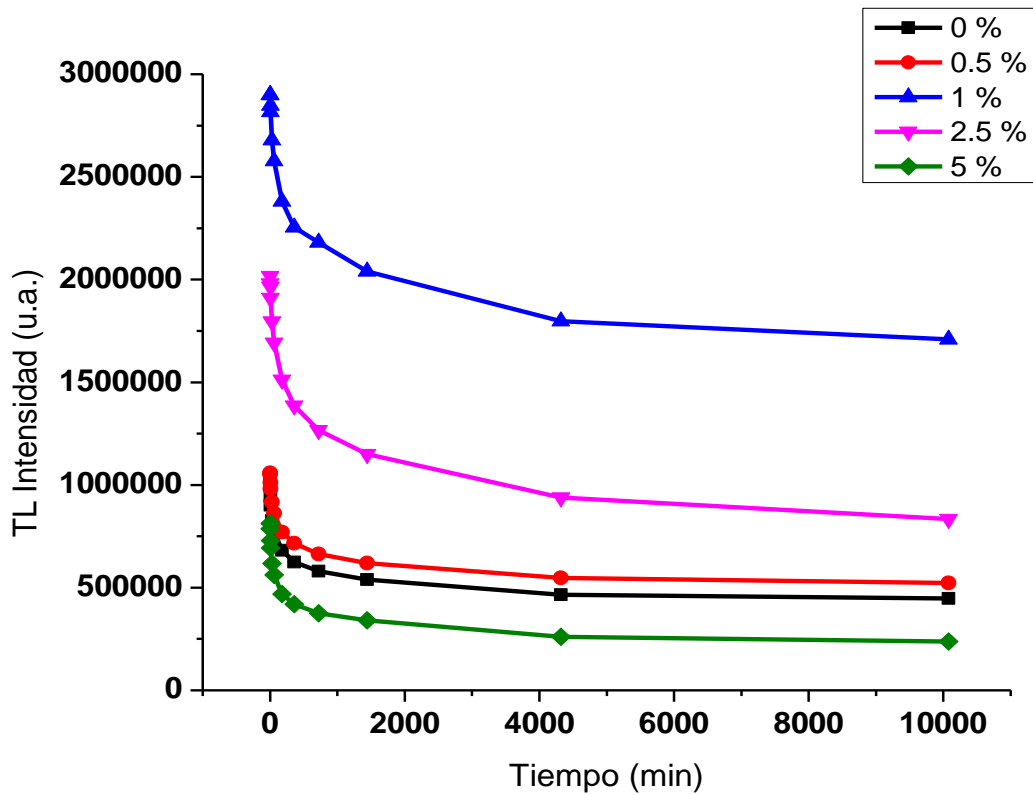


Figura 26. Fading de TiO₂ Eu dopado con: 0% (■), 0.5% (●), 1% (▲), 2.5% (▼), y 5% (◆) durante 7 días a 300 Gy (radiación β).

Los resultados del fading muestran una pérdida de la intensidad de la señal de alrededor de 50% antes de las primeras 72, pero después de esto alcanzan una zona estable hasta los siete días que se realizó la última medición en todas las muestras. El fading final obtenido para las muestras después del periodo de siete días fue 56.7% para TiO₂ 0% Eu, y 50.7, 41, 57.9, y 70.8% para las muestras dopadas con Eu al 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 %, respectivamente.

Adicionalmente se realizó un análisis de fading para cada banda por separado de las muestras para encontrar los tiempos de vida de cada trampa. El resultado de este análisis arroja que la muestra sin dopaje tiene la primera banda alrededor de los 148°C, la cual es agotada después de las primeras 24 horas. Por otro lado, las otras 3 bandas pierden aproximadamente el 50% en el mismo tiempo para después estabilizarse.

En cuanto a las muestras dopadas con Eu, éstas presentan una pérdida de la intensidad en su primera banda del 55% después de las primeras 24 horas, y un agotamiento de alrededor de 30% en el resto de bandas en el mismo periodo de tiempo, hasta alcanzar la estabilidad.

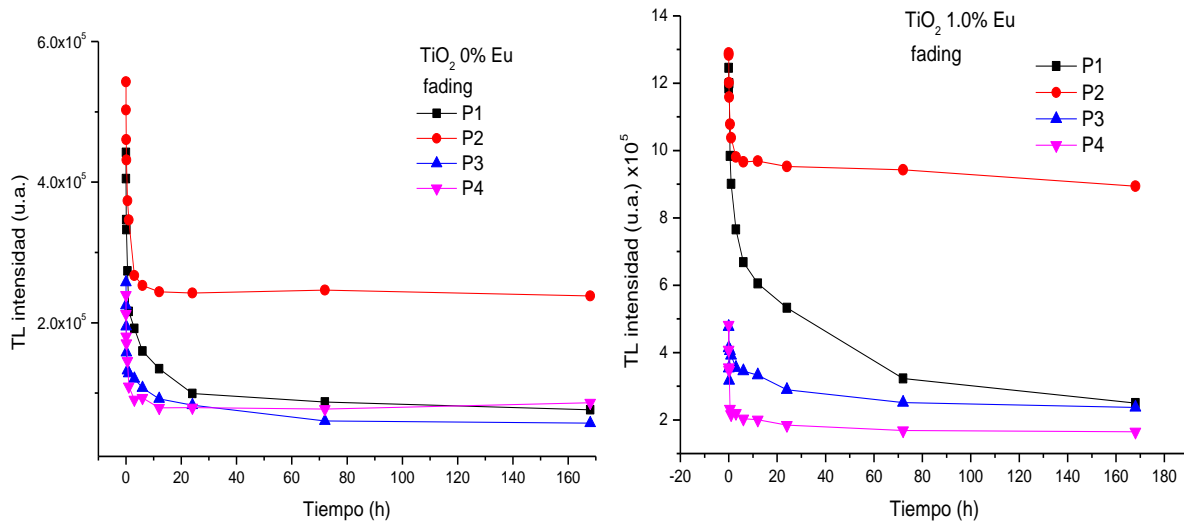


Figura 27. Fading de bandas individuales (P1 (■), P2 (●), P3 (▲) y P4 (▼)) de TiO₂ sin dopante (izquierda) y dopado con 1% de Eu (derecha) después de recibir una dosis de 300 Gy.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Las caracterizaciones DRX permiten corroborar la formación exitosa de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ mediante la técnica HYSYCVD. Además, los resultados de XRD expusieron la presencia de una fase intermedia entre la descomposición de K_2TiF_6 (precursor) y la formación de TiO_2 (Anatasa) por el proceso HYSYCVD. Por esa razón, es importante mejorar las condiciones de procesamiento para promover una eficiencia óptima para la reacción de formación de TiO_2 como una fase única cambiando algunos parámetros, como el tiempo, la temperatura o la presión del proceso HYSYCVD.

La concentración de dopante tiene un efecto importante en la microestructura de $\text{TiO}_2:\text{Eu}$, ya que está expuesta en micrografías MEDEC. Además, se aprecia claramente una correlación inversa entre la concentración de dopante de Eu y el tamaño de las nanoestructuras de TiO_2 . La reducción del tamaño de TiO_2 puede estar relacionada con la adición de lantánidos como dopantes, por lo tanto, se propone que este comportamiento se debe a la segregación de los cationes dopantes de Eu en los límites de los granos, lo que inhibe el crecimiento de los granos al restringir el contacto directo de los granos. Dado que el valor del radio iónico de Eu^{3+} (0.117 nm) está entre el de Ti^{4+} (0.042 nm) y O^{2-} (0.135 nm), los iones Eu podrían reemplazar algunos sitios iónicos de Ti^{4+} o ir a la posición intersticial, y en ese caso esos Eu^{3+} Los iones se segregan en los límites de grano de titania (anatasa), lo que aumenta la barrera de difusión en el contacto de grano de titania-titania, que es necesario para el proceso de crecimiento del grano.[36, 37].

Las micrografías de FESEM exhiben una relación evidente entre la concentración de dopante y la longitud (relación directa) y el ancho (relación indirecta) de los materiales de TiO_2 . Este resultado es diferente al comportamiento de TL, porque el área de superficie específica de las estructuras más grandes es menor que las de la respuesta TL más pequeña e igualmente.

En los materiales de TiO_2 , los dopantes tienen un efecto importante en la respuesta TL. La respuesta TL se mejora en gran medida al proporcionar un aumento en el número de trampas, alcanzando una respuesta máxima en muestras con 1.0 at. % de Eu. Más allá de esta

concentración, se observa una disminución gradual de la intensidad que se atribuye a los fenómenos de quenching por concentración. El último efecto mencionado fue informado por primera vez por Johnson y Williams [44], en su trabajo, los autores suponen una distribución aleatoria del centro de luminiscencia y que solo los activadores no adyacentes a otros centros de luminiscencia son capaces de luminiscencia, por lo tanto mostrando que la eficiencia de un fósforo puede estar cuantitativamente relacionada con la concentración de dopante y con la captura a través de secciones para la red del huésped.

Para la aplicación dosimétrica, una de las propiedades más importantes es la respuesta a la dosis lineal, la reproducibilidad y el desvanecimiento. Esas propiedades se investigaron usando la respuesta TL en TiO₂ dopado con Eu. Los comportamientos de respuesta a la dosis muestran una respuesta de dosis de TL lineal con un rango de dosis de radiación β diferente de 0.083 a 7200 Gy. Además, se descubrió que Eu dopaba TiO₂ con 1.0 en. El% muestra la mejor respuesta TL de 1,53 a 2,76 veces más que las muestras no dopadas y dopadas que contienen 0,5, 2,5 y 5,0 a. % de Eu.

Como se mencionó anteriormente, la reproducibilidad muestra que el porcentaje de error es inferior al 5% para todas las muestras, lo que demuestra que el estudio TL podría realizarse en el mismo material sin cambios notables en la respuesta TL después de varios usos. Los resultados de desvanecimiento muestran un desvanecimiento TL de aproximadamente el 50% de la señal, pero también muestran una estabilización de la tendencia al desvanecimiento de aproximadamente 72 horas. Esta tendencia está asociada a la recombinación inicial del pico de baja temperatura (P1) en las primeras 24 horas, sin embargo, a lo largo del tiempo, el pico de alta temperatura P2, P3 y P4 permanece durante un período de tiempo más largo.

Debido a estos resultados, proponemos el uso de los tres últimos picos usando un tratamiento de precalentamiento de alrededor de 400 K para agotar el primer pico, lo que permite una lectura más precisa de la dosis de radiación recibida por el material.

El comportamiento TL y las características microestructurales de TiO₂ dopado y no dopado con Eu se estudiaron para su uso potencial como material dosimétrico. Los resultados del estudio representaron varias características esenciales de TL para nanoestructuras de TiO₂ dopadas y no dopadas con Eu producidas por HSYCVD, incluida la linealidad de la dosis, la

reproducibilidad y el desvanecimiento. Todas las estructuras obtenidas muestran una respuesta de dosis lineal y podrían reutilizarse varias veces sin ningún cambio notable en la respuesta de TL. También se encontró un desvanecimiento de aproximadamente 50% para no dopado y 30% para dopado para muestras durante 7 días después de la irradiación con radiación β . TiO₂ dopado con 1.0 a. El% de Eu mostró la mejor respuesta TL aproximadamente 1.5 y 2.7 veces mejor, y el desvanecimiento más bajo que otras muestras estudiadas. TiO₂ dopado con 2.5 y 0.5 a. El% de Eu mostró los mejores comportamientos de linealidad con un coeficiente de correlación de hasta 0.99. Los materiales TiO₂ dopados sin dopar y con Eu con estas características son candidatos muy prometedores para la dosimetría de radiación ionizante en diferentes campos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations Environment Programme, Radiation: effects and sources. 2016, pp.9-10.
- [2] Díaz, E. G. (2010). Las radiaciones ionizantes: una realidad cotidiana. SALUD AMBIENTAL, 6.
- [3] Bergman, C., & Pettersson, B. G. (1994). Aplicaciones de las radiaciones y gestión de desechos: Adopción de medidas definitivas. IAEA, BOLETÍN, 1.
- [4] McCollough, C. H., & Schueler, B. A. (2000). Calculation of effective dose. Medical physics, 27(5), 828-837.
- [5] Shani, G. (2000). Radiation dosimetry instrumentation and methods. CRC press.
- [6] Almond, P. R., & Svensson, H. (1977). Ionization chamber dosimetry for photon and electron beams. Acta radiologica: therapy, physics, biology, 16(2), 177-186.
- [7] León-Marroquín, E. Y., Camacho-López, M. A., García-Garduño, O. A., Herrera-González, J. A., Villarreal-Barajas, J. E., Martínez-Quiroz, C. A., ... & Jiménez-Avilés, G. (2017). Análisis de los espectros de absorción de las películas radiocrómicas EBT2 y EBT3. Revista mexicana de ingeniería biomédica, 38(1), 363-371.
- [8] Bjarnason, T. A., Rees, R., Kainz, J., Le, L. H., Stewart, E. E., Preston, B., ... & Arsenault, C. (2020). COMP Report: A survey of radiation safety regulations for medical imaging x-ray equipment in Canada. Journal of Applied Clinical Medical Physics, 21(3), 10-19.
- [9] McKeever, S. W. S. (1985). Thermoluminescence of Solids, Cambridge Uni. Press, Cambridge.
- [10] Azorin, J., Furetta, C., & Scacco, A. (1993). Preparation and properties of thermoluminescent materials. physica status solidi (a), 138(1), 9-46.
- [11] McKeever, S. W., Moscovitch, M., & Townsend, P. D. (1995). Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses.
- [12] Lakshmanan, A. R. (1999). Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO₄ phosphors. Progress in materials science, 44(1-2), 1-187.
- [14] Furetta, C., & Weng, P. S. (1998). Operational thermoluminescence dosimetry. World Scientific.
- [15] Furetta, C. (1986). Theoretical considerations of the TL response after irradiation-storage periods at various temperatures. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 11(3), 141-145.

- [16] Olives, A. I., Del Castillo, B., & Martín, M. A. (2010). Técnicas analíticas luminiscentes y de separación aplicadas a la identificación y cuantificación de biomarcadores. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia.
- [17] Chen, R., & McKeever, S. W. (1997). Theory of thermoluminescence and related phenomena. World Scientific.
- [18] Garcia Haro, A. R. (2010). Síntesis de nuevos sulfatos dopados con tierras raras y su caracterización termoluminiscente y dosimétrica al ser expuestos a radiación ionizante.
- [19] Park, W. W. (2000). A comprehensive empirical investigation of the relationships among variables of the groupthink model. *Journal of Organizational Behavior*, 21(8), 873-887.
- [20] Salas, R. P., Aceves, R., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M., & Pashchenko, L. P. (1993). Ultraviolet dosimetric properties of α -Al₂O₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 894-895.
- [21] Sanchez Zeferino, R., Pal, U., Melendrez, R., Duran-Munoz, H. A., & Barboza Flores, M. (2013). Dose enhancing behavior of hydrothermally grown Eu-doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 113(6), 064306.
- [22] Zamora, M., López, T., Asomoza, M., Meléndrez, R., & Gómez, R. (2006). Alkaline doped TiO₂ sol-gel catalysts: Effect of sintering on catalyst activity and selectivity for acetone condensation. *Catalysis today*, 116(2), 234-238.
- [23] Mendoza-Anaya, D., Salas, P., Angeles-Chávez, C., Pérez-Hernández, R., & Castaño, V. M. (2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista mexicana de física*, 50, 12-16.
- [24] Azorín-Vega, J. C., Azorín-Nieto, J., García-Hipólito, M., & Rivera-Montalvo, T. (2007). Thermoluminescence properties of TiO₂ nanopowder. *Radiation measurements*, 42(4-5), 613-616.
- [25] Zhang, Q., Gao, L., & Guo, J. (2000). Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 207-215.
- [26] Kortov, V. S. (2010). Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection. *Radiation Measurements*, 45(3-6), 512-515.
- [27] Leal-Cruz, A. L. (2004). Synthesis and characterization of silicon nitride reinforcements by thermal decomposition of Na₂SiF₆ in nitrogen containing atmosphere (Doctoral dissertation, MSc Thesis, Department of Ceramic Engineering, CINVESTAV-Salttillo, Mexico).
- [28] Leal-Cruz, A. L., & Pech-Canul, M. I. (2006). In situ synthesis of Si₃N₄ from Na₂SiF₆ as a silicon solid precursor. *Materials chemistry and physics*, 98(1), 27-33.

[29] Gallardo-Heredia, S. A., Flores-García, J. C., Trujillo-Vázquez, E., Pech-Canul, M. I., Pech-Canul, M. A., & Maldonado, Y. G. TAGUCHI EXPERIMENTAL DESIGN FOR FILMS/COATINGS OPTIMIZATION OF $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, NH_4AlF_4 PHASES ON ALUMINUM SHEET SUBSTRATES BY HYSY-CVD ROUTE.

[30] VillaVelázquez-Mendoza, C. I., Rodríguez-Mendoza, J. L., Hodgkins, R. P., Ibarra-Galván, V., Leal-Cruz, A. L., López-Valdivieso, A., & Pech-Canul, M. I. (2014). Novel sea-urchin-like rutile microstructures synthesized by the thermal decomposition and oxidation of K_2TiF_6 . *Materials Letters*, 121, 191-193.

[31] Roy, R. K. (2010). A primer on the Taguchi method. Society of Manufacturing Engineers.

[32] Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., & González-Caver, P. A. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (pp. 1032-1032). México, DF: McGraw-Hill.

[33] Cernea, M., Secu, M., Secu, C. E., Baibarac, M., & Vasile, B. S. (2011). Structural and thermoluminescence properties of undoped and Fe-doped- TiO_2 nanopowders processed by sol-gel method. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(1), 77-85.

[34] Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., ... & Jiazhong, S. (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12), 1773-1787.

[35] Liqiang, J., Honggang, F., Baiqi, W., Dejun, W., Baifu, X., Shudan, L., & Jiazhong, S. (2006). Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(3-4), 282-291.

[36] Weast, R. C. (1979). Melvin J. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 59th Edition, CRC Press, Inc.

[37] Sibin, C. P., Kumar, S. R., Mukundan, P., & Warriar, K. G. K. (2002). Structural modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide. *Chemistry of Materials*, 14(7), 2876-2881.

[38] Kitis, G., & Tuyn, J. W. N. (1999). Correction for temperature lag and thermal gradient effects arising during thermoluminescence readout. *Radiation protection dosimetry*, 84(1-4), 371-374.

[39] Balian, H. G., & Eddy, N. W. (1977). Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. *Nuclear Instruments and Methods*, 145(2), 389-395.

- [40] Pal, M., Pal, U., Chernov, V., Meléndrez, R., & Barboza-Flores, M. (2009). Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Properties of β -Irradiated TiO₂: Yb Nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(3), 1851-1857.
- [41] Chen, R., & Pagonis, V. (2011). Thermally and optically stimulated luminescence: a simulation approach. John Wiley & Sons.
- [42] Alajerami, Y. S. M., Hashim, S., Ghoshal, S. K., Saleh, M. A., Kadni, T., Saripan, M. I., ... & Bradley, D. A. (2013). The effect of TiO₂ and MgO on the thermoluminescence properties of a lithium potassium borate glass system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(12), 1816-1822.
- [43] Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2014). Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Applied Nanoscience*, 4(4), 499-506.
- [44] Johnson, P. D., & Williams, F. E. (1952). Energy levels and rate processes in the thallium activated potassium chloride phosphor. *The Journal of Chemical Physics*, 20(1), 124-128.