

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

Síntesis, Caracterización Termoluminiscente y
Determinación de Parámetros Cinéticos de ZnO
Tratado Térmicamente

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta
Hugo Alejandro Borbón Nuñez

Hermosillo, Sonora.

Agosto del 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

APROBACIÓN DE TESIS

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

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

Dra. Catalina Cruz Vázquez
Presidente

Dr. Francisco Brown Bojórquez
Secretario

Dra. Lorena Machi Lara
Vocal

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez
Vocal Externo

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Suplente

DEDICATORIA

A mis Padres, por estar siempre conmigo y brindarme todo su apoyo de forma incondicional.

A mis Hermanos, por siempre darme ese impulso para seguir adelante.

A Kenia, por siempre estar a mi lado brindándome todo el apoyo, comprensión y amor a cada paso que doy en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

Un agradecimiento muy especial para la Dra. Catalina Cruz Vázquez y el Dr. Rodolfo Bernal Hernández, por su muy acertada asesoría y dirección en este trabajo.

A los miembros del comité evaluador, Dr. Francisco Brown Bojórquez, Dra. Lorena Machi Lara y Dr. Mario Humberto Farías Sánchez por su desinteresado trabajo de revisión y por sus acertadas recomendaciones.

Un Agradecimiento muy especial al Dr. Claudio Furetta, por su asesoría académica y apoyo brindado durante la elaboración de este trabajo.

Agradezco al Dr. Valery Chernov y al Dr. George Kitis, por su apoyo académico.

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

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

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	ix
RESUMEN.....	xi
OBJETIVOS.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	2
ASPECTOS TEÓRICOS.....	5
1. Luminiscencia.....	5
1.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada.....	7
1.1.1 Modelo de Randall-Wilkins.....	11
1.1.2 Modelo de Garlick-Gibson.....	13
1.2. Determinación de Parámetros Termoluminiscentes.....	15
1.2.1. Método de levantamiento inicial.....	17
1.2.2. Métodos basados en diferentes razones de calentamiento.....	20
1.2.3. Métodos basados en la forma de la curva de brillo.....	20
2. Dosimetría de Radiaciones.....	26
2.1. Características de un Material Termoluminiscente.....	28
2.1.1. Respuesta a la dosis.....	30
2.1.1.1. Linealidad.....	31
2.1.1.2. Dosis mínima detectable.....	31
2.1.2. Respuesta a la energía.....	33
2.1.3. Reproducibilidad.....	34
2.1.4. Estabilidad.....	34
2.2. Aplicaciones de la Dosimetría Termoluminiscente.....	35
2.2.1. Dosimetría personal.....	35
2.2.2. Dosimetría ambiental.....	36

2.2.3. Dosimetría clínica.....	37
2.2.4. Dosimetría de altas dosis.....	37
3. Propiedades del ZnO.....	38
3.1. Termoluminiscencia del ZnO.....	39
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
Materiales.....	45
Métodos.....	46
Síntesis de fósforos de ZnO.....	46
Fabricación de la Pastilla.....	46
Tratamiento térmico.....	46
Caracterización.....	49
Caracterización termoluminiscente.....	49
Difracción de rayos X.....	49
Microscopía electrónica de barrido.....	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
Síntesis de Fósforos de ZnO.....	52
Difracción de rayos X.....	52
Microscopía Electrónica de Barrido.....	54
Caracterización Termoluminiscente.....	58
Respuesta a la dosis.....	58
Reproducibilidad.....	76
Estabilidad.....	76
Parámetros cinéticos.....	82
Deconvolución.....	88
CONCLUSIONES.....	101
PERSPECTIVAS.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	104
PUBLICACIONES.....	107
ANEXOS.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura.	Página
1 Representación gráfica de los procesos de fluorescencia (a) y fosforescencia (b).....	6
2 Representación esquemática de un experimento de termoluminiscencia...	9
3 Modelo simple de Termoluminiscencia, utilizando dos niveles localizados, una trampa, y un centro de recombinación. Este modelo también es conocido como OTOR, por sus siglas en inglés (One Tramp, One Recombination center).....	10
4 Diferencias geométricas entre una curva de brillo termoluminiscente con una cinética de primer orden y una curva de brillo que sigue una cinética de segundo orden.....	16
5 Parte del levantamiento inicial en una curva de brillo.....	18
6 Ejemplo de una gráfica obtenida utilizando el método de levantamiento inicial.....	19
7 Representación esquemática de los parámetros de forma de una curva de brillo.....	21
8 Aproximación del pico de una curva de brillo con un triángulo.....	23
9 Modelos que representan los procesos de recombinación propuestos por Halperin y Braner.....	25
10 Esquema de un sistema dosimétrico termoluminiscente.....	29
11 Diferentes zonas que se pueden presentar en la dependencia de la señal de TL contra la dosis.....	32
12 Curvas de brillo de una pastilla de ZnO expuesta a radiación beta en rangos de dosis de 0.15 a 10.5 kGy.....	40
13 Deconvolución de la curva de brillo del ZnO en cuatro pico individuales de segundo orden.....	41
14 Comparación relativa de las curvas de brillo de ZnO:Yb es función de la concentración de dopante, expuestas a 100 Gy de radiación beta	43
15 Curva de brillo de ZnO expuesta a diferentes tiempo de irradiación con	

rayos X.....	44
16 Baño a temperatura constante y agitador mecánico para llevar a cabo la síntesis de polvo de ZnO	47
17 Equipo utilizado para la obtención de las pastillas de ZnO tratadas térmicamente: (a) molde para fabricar pastillas de un diámetro de 7 mm, y (b) horno Thermolyne 4000 y crisol de alúmina utilizados para llevar a cabo los tratamientos térmicos de las pastillas de ZnO.....	48
18 Sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de Sr ⁹⁰ , utilizado para la caracterización termoluminiscente y dosimétrica.....	50
19 Difractómetro de rayos X marca Rigaku Geirgerflex (a) y microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (b), utilizados para la caracterización estructural y morfológica.....	51
20 Patrón de difracción de rayos X de polvo de ZnO obtenido a partir de la reacción. Las líneas en rojo corresponden al patrón de difracción de ZnO, en su fase <i>zincita</i> (de la base de datos ICDD # 36-1451) y las líneas en azul al patrón de difracción del Zn(OH) ₂ en su fase <i>wulfingita</i> (de la base de datos ICDD # 38-0385).....	54
21 Comparación de los patrones de DRX de polvos tratados térmicamente a 850, 900 y 950 °C, y del polvo obtenido a partir de la reacción. Las líneas en negro, corresponden al patrón de difracción de ZnO, en su fase <i>zincita</i> (de la base de datos ICDD # 36-1451).....	55
22 Microscopia electrónica de barrido de polvo de ZnO, a) sin tratar térmicamente y b) tratado térmicamente a 850 °C durante 24 h.....	56
23 Microscopia electrónica de barrido de polvo de ZnO tratado térmicamente a a) 900 °C y b) 950 °C.....	57
24 (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	59

25	(a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	61
26	(a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	62
27	(a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	64
28	(a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	65
29	(a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).....	66
30	(a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 850 °C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).....	68
31	(a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 900 °C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).....	69
32	(a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 950	

	°C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).....	70
33	TL integrada medida en diez ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de muestras de ZnO tratadas térmicamente a 850, 900 y 950 °C por 24 h en aire. La muestra tratada a 850 °C se irradió a 100 Gy para cada ciclo, mientras que para las tratadas a 900 y 950 °C se utilizó una dosis de 75 Gy.....	77
34	Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C en un periodo de 4 días.....	78
35	Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C en un periodo de 4 días.....	80
36	Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C en un periodo de 4 días.....	81
37	Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 140 y 240 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 850 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.....	84
38	Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 170 y 240 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 900 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.....	85
39	Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 200 y 270 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 950 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.....	86
40	Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente 850 °C.....	91
41	Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente 900 °C.....	92

42	Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente 950 °C.....	93
43	Deconvolución de las curvas de brillo de las muestras de ZnO tratados térmicamente a 850, 900 o 950 °C, irradiadas a una dosis de 75 Gy, con ajustes a modelos de cinética de primer o de segundo orden.....	95
44	Deconvolución de las curvas de brillo de las muestras de ZnO tratadas térmicamente a 850, 900 o 950 °C, irradiadas a una dosis de 75 Gy, utilizando la ecuación para una cinética de orden general.....	97

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1 Datos obtenidos para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 850 °C.....	72
2 Datos obtenidos para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 900 °C.....	74
3 Datos obtenidos para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 950 °C.....	75
4 Valores de energía de activación (E), para cada uno de los picos presentes en los diferentes fósforos sintetizados utilizando el método de levantamiento inicial.....	87
5 Parámetros de las curvas de brillo, obtenidos a partir de las curvas experimentales de los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C.....	89
6 Valores de energía de activación (E), para cada uno de los picos presentes en los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C, utilizando los métodos basados en la forma de la curva de brillo.....	90
7 Parámetros cinéticos para cada uno de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de la curvas de brillo, ajustando a cinéticas de primer o de segundo orden	96
8 Parámetros cinéticos para cada uno de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de la curvas de brillo, considerando una cinética de orden general.....	99
9 Comparación de las temperaturas de los máximos de emisión obtenidos a partir de la deconvolución ajustando a cinéticas de primer y segundo orden y los máximos de emisión más intensos de la deconvolución ajustando a una cinética de orden general.....	100

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de fósforos termoluminiscentes de ZnO a partir de un método químico de precipitación controlada, utilizando una sal de zinc y tiourea en un medio alcalino. Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente, en forma de pastilla, a temperaturas de 850, 900 ó 950 °C por 24 horas en atmósfera aire. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X muestran que a partir de la reacción se obtuvo una mezcla de ZnO y Zn(OH)₂, la cual al ser tratada térmicamente se convierte en ZnO (fase hexagonal zincita).

Los fósforos de ZnO sintetizados a tres diferentes temperaturas presentan propiedades atractivas para ser utilizados en dosimetría termoluminiscente (DTL) en un amplio intervalo de dosis. Para los tres casos, se observa la presencia de un máximo de emisión localizado en una posición considerada estable a temperatura ambiente. Los tres fósforos de ZnO obtenidos presentan un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 10 a 200 Gy, irradiando con partículas beta. Estos resultados indican que los materiales sintetizados tienen el potencial para ser utilizados en dosimetría clínica y en dosimetría de dosis altas.

La sensibilidad de la respuesta termoluminiscente se incrementa notablemente al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 850 a 900 °C, mientras que la sensibilidad de los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C es similar. Los fósforos de ZnO con propiedades termoluminiscentes más adecuadas para su aplicación en DTL, fueron los tratados térmicamente a 900 °C, ya que exhibieron mayor estabilidad en pruebas de reusabilidad en ciclos repetidos de irradiación-lectura, así como un menor desvanecimiento de la termoluminiscencia al almacenar muestras irradiadas en condiciones ambientales, además de un amplio rango de linealidad con respecto a la dosis de irradiación y una mínima dosis detectable de 1.8 Gy.

Los valores de las energías de activación calculados por el método de levantamiento inicial y métodos basados en la forma de la curva de brillo de los fósforos sintetizados, muestran valores similares a los valores que se calcularon utilizando métodos de deconvolución computacionales de las curvas de brillo con ajustes a modelos de cinéticas de primer o de segundo orden. La deconvolución de

los curvas de brillo considerando una cinética de orden general, muestra que están compuestas por la superposición de al menos seis picos individuales con cinéticas de orden intermedio, entre 1.2 y 1.8.

Los resultados obtenidos a partir de las deconvoluciones, ajustando a cinéticas de primer y segundo orden y ajustando a una cinética de orden general son compatibles, ya que las posiciones de los picos de la deconvolución utilizando cinética de orden uno o dos coinciden con la posición de los picos más intensos que se obtienen utilizando una cinética de orden general.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar óxido de zinc que presente propiedades termoluminiscentes adecuadas para dosimetría de radiaciones, así como determinar los parámetros cinéticos del ZnO sintetizado, con el fin de llevar a cabo un estudio detallado de los estados de energía presentes en la banda de energía prohibida del material.

Objetivos Particulares

- Obtener ZnO por medio de un método químico de precipitación controlada.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los fósforos sintetizados que presenten las mejores propiedades dosimétricas.
- Llevar a cabo la caracterización termoluminiscente de los fósforos sintetizados.
- Establecer el tratamiento térmico que proporcione las mejores propiedades termoluminiscentes al ZnO.
- Determinar los parámetros cinéticos de los fósforos de ZnO tratados térmicamente.

INTRODUCCION

El ZnO es un material semiconductor de banda ancha ($E_g \approx 3.37$ eV), el cual presenta una gran variedad de propiedades físicas interesantes, tales como una alta transparencia y piezoelectricidad; además, sus propiedades eléctricas pueden variar de aislante a conductor, dependiendo del dopante utilizado. El ZnO tiene la capacidad de formar un sin número de estructuras a nivel nanométrico, dependiendo del método de síntesis. El óxido de zinc (ZnO) se ha convertido en un material que ha despertado un gran interés por parte de los investigadores, ya que sus propiedades lo convierten en un material adecuado para aplicaciones que van desde el área de la optoelectrónica, hasta aplicaciones médicas¹⁻³. Adicionalmente, el ZnO es un material con una notable resistencia a la radiación⁴, es inerte y estable en condiciones ambientales, no es tóxico y es insoluble en agua, lo que lo convierte en un material útil como dosímetro de radiaciones. Sin embargo, en la literatura se encuentran pocas referencias que reportan estudios sobre la potencial aplicación del ZnO como detector y dosímetro de radiaciones.

La detección precisa de los niveles de radiación en las áreas donde se utilizan fuentes radioactivas, es de vital importancia debido a la gran cantidad de efectos nocivos a la salud que estas producen. En la actualidad, el uso de materiales radioactivos es parte esencial, tanto a nivel industrial como en el área de la medicina, para llevar a cabo las actividades relacionadas con dichas áreas. Puesto que la radiación ionizante no es accesible directamente a los sentidos, se comprende que los métodos de detección juegan un papel fundamental, no solo en el desarrollo de la física de radiaciones, sino también en el desarrollo de nuevas técnicas y materiales adecuados para su precisa detección⁵. Generalmente, es muy complicado, e incluso en algunas ocasiones imposible, tomar mediciones de forma directa de la dosis absorbida por técnicas como la calorimetría, por lo cual, el campo de la dosimetría de radiaciones es un campo donde se requiere de técnicas más confiables y precisas para la medición de dosis absorbidas⁶.

La técnica dosimétrica luminiscente más ampliamente utilizada es la luminiscencia térmicamente estimulada, comúnmente llamada termoluminiscencia (TL). La dosimetría termoluminiscente ha mostrado ser una técnica más versátil,

eficaz y confiable que utiliza principalmente materiales aislantes o semiconductores⁶. En esta técnica, la emisión luminosa es inducida por un proceso térmico, y se debe a la energía almacenada por efecto de la radiación a la cual ha sido expuesto el material. A una determinada temperatura de irradiación, algunos materiales presentan una intensidad en la emisión termoluminiscente característica, la cual es proporcional a la cantidad de dosis absorbida. En una medición de TL, los datos que se obtienen dan lugar a una gráfica llamada curva de emisión termoluminiscente, o curva de brillo, en la que se muestra la intensidad de luz emitida por el fósforo, en función de la temperatura. La curva de brillo es característica de cada material^{5, 7}.

La aplicación del fenómeno de la termoluminiscencia para la medición de dosis absorbidas de radiación ha progresado en gran medida, desde 1953 con los primeros trabajos de Daniels y colaboradores, quienes propusieron al LiF como dosímetro termoluminiscente. En la actualidad, algunos fósforos termoluminiscentes son utilizados rutinariamente en el monitoreo ambiental, dosimetría personal y en aplicaciones médicas⁷.

Los dosímetros patentados de que se dispone comercialmente presentan serias dificultades para aplicarse en dosimetría de dosis altas, por lo que, uno de los retos en esta área es el de fabricar dosímetros con buenas propiedades en estos rangos de dosis. Debido a la alta resistencia a la radiación, en este trabajo se propone al ZnO como un material potencialmente adecuado para dosimetría termoluminiscente de altas dosis. Recientemente, el Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora ha reportado que el óxido de zinc presenta emisión termoluminiscente al ser expuesto a distintas fuentes de radiación^{8, 9}. La curva de TL del ZnO reportado es una curva de brillo compleja, constituida por varios picos traslapados, y por otra parte, el material no presenta linealidad de la respuesta termoluminiscente a dosis mayores de 300 Gy. Debido a lo anterior, es necesario sintetizar nuevos fósforos de ZnO con mejores propiedades termoluminiscentes que las del ZnO sintetizado.

Es bien conocido que las propiedades de los materiales dependen fuertemente del método de síntesis empleado para su fabricación. En este trabajo se reporta la síntesis de ZnO a partir de un método modificado con el objetivo de

mejorar sus propiedades termoluminiscentes. Así mismo, se evalúa el tratamiento térmico que le proporciona mejores propiedades al ZnO y se reporta la caracterización dosimétrica para dosis de 10 a 6400 Gy de irradiación beta, así como la determinación de los valores de los estados de energía presentes en la banda de energía prohibida del material.

ASPECTOS TEÓRICOS

1. Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de un sólido llamado fósforo¹⁰. La emisión luminiscente ocurre como resultado de una transición electrónica radiativa, en la cual, un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno más bajo. La diferencia en energía es emitida en forma de un fotón. Previamente a la emisión, el electrón fue excitado a un nivel de energía mayor por algún método de excitación, por ejemplo, radiación electromagnética. La luz emitida por el material es de una longitud de onda mayor a la incidente (ley de Stokes). La longitud de onda de la luz emitida es característica de cada material^{10, 11}.

Existen distintos fenómenos de luminiscencia, los cuales reciben nombres dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe energía. Algunos ejemplos de estos son la bioluminiscencia (excitando por medio de reacciones bioquímicas), catodoluminiscencia (por rayos catódicos), quimioluminiscencia (por reacciones químicas), electroluminiscencia (por un campo eléctrico), piezoluminiscencia (por presión), radioluminiscencia (por radiación ionizante), fotoluminiscencia (por medio de luz visible o ultravioleta), termoluminiscencia (por la liberación térmica de energía almacenada en un sólido previamente excitado con radiación ionizante)^{7, 10}.

De acuerdo al tiempo característico τ que transcurre entre la excitación y la luminiscencia, esta se clasifica en fluorescencia o fosforescencia⁷. La fluorescencia es el fenómeno luminiscente en el cual la emisión de luz se da en periodos de tiempo menores a 10^{-8} s después de la excitación previa y se detiene inmediatamente cuando esta cesa. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura. El mecanismo de la fluorescencia está determinado por la probabilidad de la transición electrónica de un nivel excitado E_e a su estado base E_0 (figura 1a)^{7, 10}.

Por otra parte la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia, toma lugar en tiempos mayores a 10^{-8} s además que esta continúa después de que la fuente de excitación ha sido removida. El tiempo de decaimiento es dependiente de la temperatura^{7, 10}.

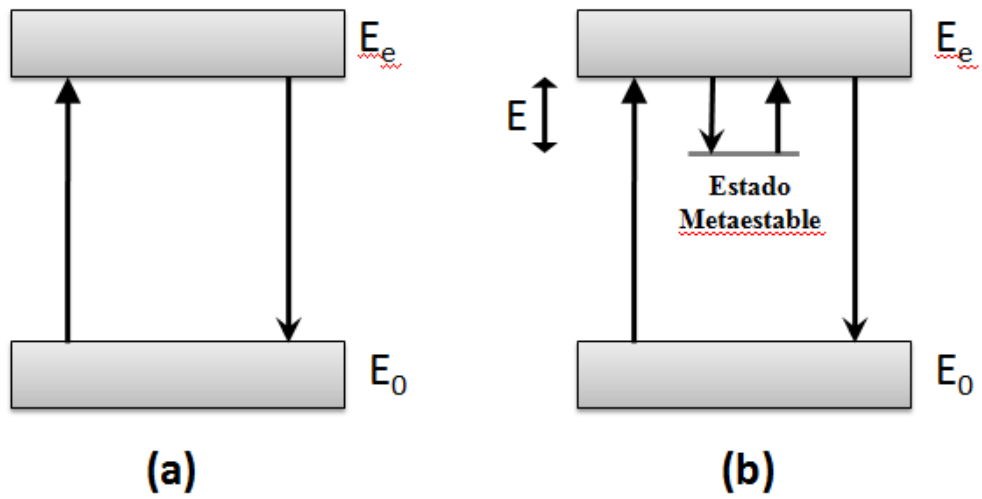


Figura 1. Representación gráfica de los procesos de fluorescencia (a) y fosforescencia (b).

La presencia de la luminiscencia persistente, o *afterglow*, para el caso de la fosforescencia es debido a la presencia de estados metaestables o trampas, m , localizados en la banda de energía prohibida o gap del material luminiscente. Para este caso, cuando un electrón es excitado de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), ahora puede ser atrapado en m , donde puede permanecer por un tiempo determinado, hasta recibir la energía necesaria para ser excitado de nuevo a la BC, para después regresar a la BV, con la emisión de luz subsecuente (figura 1b)⁷.

1.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada

El fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada, comúnmente llamado termoluminiscencia (TL), es la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando este es calentado, con una previa absorción de energía con radiación ionizante^{10, 12}.

Desde un punto de vista microscópico, la TL consiste en la perturbación del sistema electrónico de un aislante o semiconductor, de su estado de equilibrio termodinámico, mediante la absorción de energía externa, producida por la radiación ionizante, hacia un estado metaestable. Seguido de una estimulación térmica, se presenta una relajación del sistema, regresando a su estado de equilibrio. Por otra parte, observando el fenómeno de la TL desde un punto de vista macroscópico, es la emisión de luz estimulando térmicamente, una vez que ha sido retirada la fuente de excitación¹².

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

El registro de la intensidad de luz emitida por el sólido, en función de la temperatura, o el tiempo, proporciona un termograma, denominado curva de brillo. La temperatura a la cual el portador de carga es excitado de la trampa a la BC, se relaciona directamente con la profundidad de la trampa. Las curvas de brillo de un fósforo pueden presentar uno o varios máximos, cuya posición está relacionada con la profundidad de trampa, el factor de frecuencia y la rapidez de

calentamiento del material^{7, 10}. Por otra parte, cuando una curva de brillo se observa de forma continua, y no como un pico, se debe a que está compuesta por varios picos sobrepuestos, derivados de trampas de energías muy similares entre sí.

Un experimento de termoluminiscencia, se basa en dos pasos generales: irradiación y calentamiento (figura 2).

1. La irradiación del material, produce electrones libres y huecos. Los electrones libres, pasan hacia la banda de conducción por períodos cortos de tiempo, para posteriormente ser atrapados en estados localizados en el gap, pasar a la banda de valencia recombinándose radiativamente (fluorescencia) o no radiativamente con huecos, o ser atrapados por centros de color.
2. Durante el calentamiento, los electrones atrapados en estados metastables, adquieren suficiente energía para escaparse y pasar a la banda de conducción. Estos electrones, pueden seguir cualquiera de los procesos anteriormente mencionados. La energía que reciben los electrones para liberarse es proporcionada en forma de calor, y se recombinan con centros luminiscentes emitiendo luz; en este caso, por ser estimulado térmicamente, el proceso se denomina TL¹⁰.

El proceso mediante el cual los materiales emiten luz cuando estos son calentados, puede ser comprendido utilizando un modelo simple, el cual consiste de dos niveles localizados, una trampa de electrones y un centro de recombinación (figura 3). En este modelo, se denota por N a la concentración total de trampas en el cristal (m^{-3}), por $n(t)$ a la concentración de trampas ocupadas (m^{-3}) a un tiempo t , y por $n_h(t)$ a la concentración de huecos atrapados en los centros de recombinación. La concentración total de trampas ocupadas a $t = 0$, es n_0 ¹⁴.

Con el objetivo de realizar una descripción matemática de la forma de las curvas de brillo, es necesario asumir el modelo más simple para el proceso que se requiere explicar. La elección de un modelo adecuado no se hace de una forma trivial, sino que se deben de tomar en cuenta algunas restricciones para describir el fenómeno de TL presente. Entre los modelos de TL más ampliamente utilizados se encuentran el modelo de Randall-Wilkins y el modelo de Garlick-Gibson,

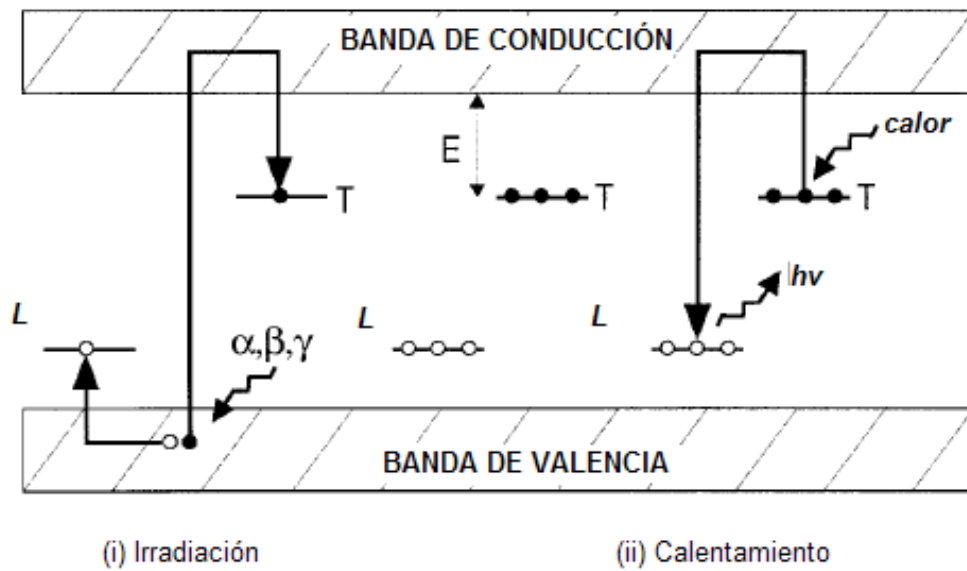


Figura 2. Representación esquemática de un experimento de termoluminiscencia.

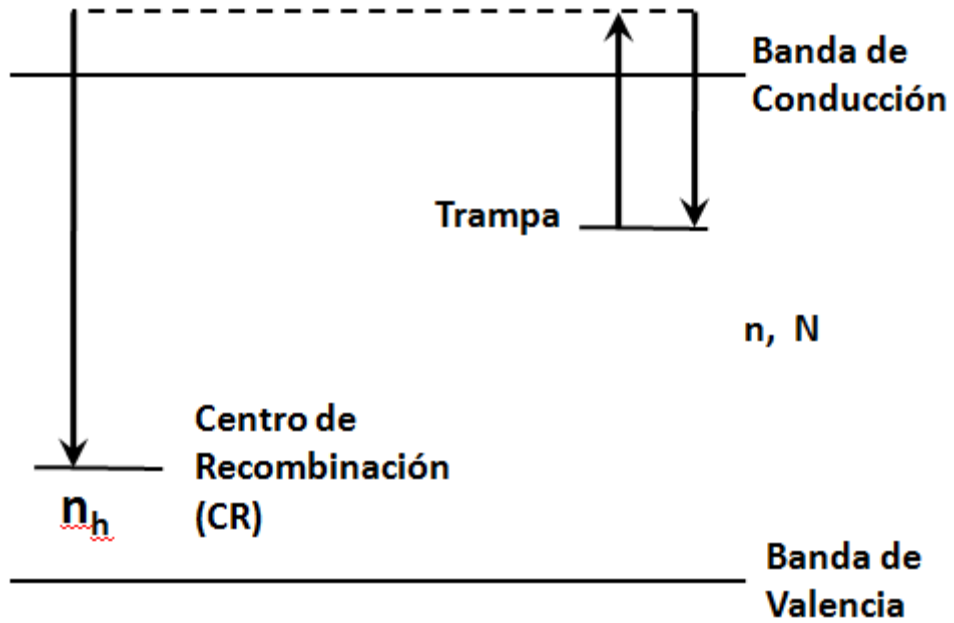


Figura 3. Modelo simple de Termoluminiscencia, utilizando dos niveles localizados, una trampa, y un centro de recombinación. Este modelo también es conocido como OTOR, por sus siglas en inglés (One Tramp, One Recombination center)

llamados también como modelo de cinética de primer orden y de segundo orden respectivamente¹⁰.

1.1.1. Modelo de Randall-Wilkins

En 1945, Randall y Wilkins propusieron un modelo matemático para cada pico en una curva de brillo. En este modelo se considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de una trampa vuelva a ser capturado por esa u otra trampa. Esta consideración, se conoce como cinética de primer orden¹⁰.

La probabilidad p por unidad de tiempo de que un electrón atrapado pueda escapar de una trampa con profundidad E (en eV), es:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

donde k es la constante de Boltzman (J/K), T es la temperatura absoluta (K) y s es el factor de frecuencia (s^{-1}).

El tiempo promedio τ , que el electrón permanece en el estado metastable a temperatura T , esta dado por la siguiente ecuación:

$$\tau = p^{-1} \quad (2)$$

La rapidez de escape de electrones atrapados esta dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (3)$$

Si se sustituye la ec. (1) en la ec. (3), y se integra considerando la temperatura constante,

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

Finalmente, se tiene:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right], \quad (5)$$

donde n_0 es el número de electrones atrapados a $t_0 = 0$.

Tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- La irradiación del fósforo se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente baja, de forma que no hay escape de electrones.
- La temperatura se incrementa a una razón constante.
- Se sigue una cinética de primer orden y se considera un solo tipo de profundidad de trampa.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, la intensidad de la TL, I , a una temperatura constante, es directamente proporcional a la razón de rapidez de liberación de los electrones atrapados, dn/dt :

$$I = c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad (6)$$

donde c es una constante que puede tomarse como la unidad.

Usando la ec. (5) en la ec. (6) obtenemos:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]. \quad (7)$$

Si en vez de suponer que la temperatura es constante, se considera una razón lineal de calentamiento, $\beta = dT/dt$, en la ecuación (4) tenemos:

$$\begin{aligned} \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} &= -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \\ \ln(n) - \ln(n_0) &= -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \\ n(T) &= n_0 \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \end{aligned} \quad (8)$$

Sustituyendo la ec. (8) en la ecuación (6):

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

Esta última expresión da como resultado una curva tipo campana, con una intensidad máxima, a una temperatura T_M .

De la ec. (9) tenemos que

$$\left[\frac{d \ln(I)}{dT} \right]_{T=T_M} = -\frac{E}{kT_M^2} - \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = 0$$

obteniendo la expresión:

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

De la ecuación 10, se pueden tener los siguientes resultados notables:

- Para una trampa dada (E y s constantes), T_M se desplaza a temperaturas mayores si se incrementa la razón de calentamiento.
- Si β es constante, T_M se desplaza a más altas temperaturas si la profundidad de trampa E se incrementa.
- Usando experimentos con diferentes razones de calentamiento, se podría determinar E .
- T_M es independiente de n_0 , es decir, no depende de la dosis.

1.1.2. Modelo de Garlick-Gibson

En 1948, Garlick y Gibson, en sus estudios sobre fosforescencia, consideraron el caso cuando un portador de carga capturado por una trampa durante el proceso de irradiación tiene probabilidades iguales de ser reatrapado o de recombinarse con un centro luminiscente. El término cinética de segundo orden, se emplea para describir esta situación¹⁰. De tal manera que:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (11)$$

El término $s' = s/N$ se conoce como factor pre-exponencial y es una constante que tiene unidades de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, y $N \text{cm}^{-3}$.

Al integrar la ec. (11), considerando la temperatura como una constante, obtenemos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt, \quad (12)$$

y

$$n(t) = n_0 \left[1 + s' n_0 t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (13)$$

donde la ecuación que representa la intensidad de la luminiscencia isotérmica, o luminiscencia persistente es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^2} \quad (14)$$

Utilizando una razón de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$ en la ecuación (11) tenemos:

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

Integrando, se obtiene la función $n(T)$:

$$n(T) = n_0 \left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-1} \quad (15)$$

La intensidad I en función de la temperatura, $I(T)$, constituye la curva de brillo termoluminiscente:

$$I(T) = \frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad (16)$$

Aplicando el criterio de máximos y mínimos:

$$\frac{dI}{dT} = 0 \text{ si } T = T_M.$$

Equivalentemente:

$$d\left(\frac{\ln I}{dT}\right)_{T=T_M} = \frac{E}{kT_M^2} - 2 \frac{\left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'} = 0$$

Reacomodando términos:

$$-\frac{E}{kT_M^2} = 2 \frac{\left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT'} \quad (17)$$

Finalmente:

$$\frac{\beta E}{2kT_m^2} = \left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \right] = s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right). \quad (18)$$

De la ec. (18), podemos notar que, a diferencia de lo que sucede en el modelo de Randall y Wilkins, para cinética de segundo orden T_M depende de n_0 , y por lo tanto de la dosis.

En el caso de la cinética de segundo orden, T_M incrementa en 1 % respecto a la temperatura del máximo para una cinética de primer orden. La figura 4 muestra la diferencia en la forma de las curvas de brillo entre cinética de primer y segundo orden¹⁰.

1.2. Determinación de los Parámetros Termoluminiscentes.

Como se mencionó anteriormente, durante el fenómeno de TL parte de la energía absorbida por el cristal es emitida durante el calentamiento en forma de luz, obteniendo como resultado una curva de brillo característica del material, la cual está conformada por uno o varios picos. La posición, forma e intensidad de la curva de brillo está relacionada con varios parámetros relacionados con los estados de atrapamiento, responsables de la TL. Dentro de los parámetros más importantes se tienen el orden de la cinética (b), la profundidad de trampa o energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s)⁶.

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

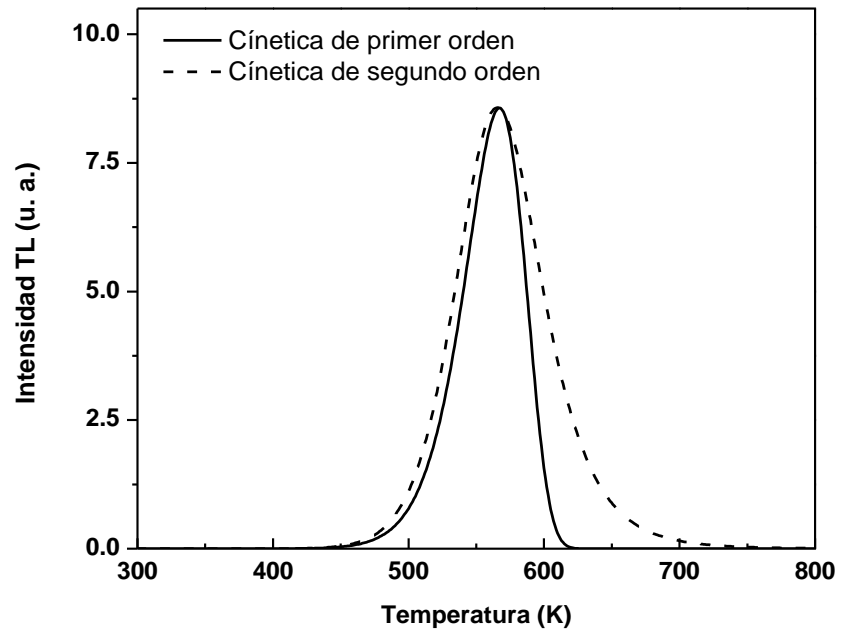


Figura 4. Diferencias geométricas entre una curva de brillo termoluminiscente con una cinética de primer orden y una curva de brillo que sigue una cinética de segundo orden.

1.2.1. Método de Levantamiento Inicial.

El método experimental de levantamiento inicial es independiente del orden de la cinética del pico, y se basa en el análisis de la curva en el intervalo de bajas temperaturas. Este método fue formalmente propuesto por Garlick y Gibson^{10, 12}.

En la parte de baja temperatura de la curva de brillo, la cantidad de electrones atrapados se puede considerar como constante, es decir, la dependencia con la temperatura es depreciable. Por lo tanto, a medida que aumenta la temperatura por arriba de de temperatura crítica (T_C), donde la correspondiente intensidad no debe ser mayor que el 15% de la intensidad máxima de toda la curva de brillo, la primera exponencial de la ecuación 9 aumenta, mientras que el segundo término se mantiene. A medida que aumenta la temperatura ($T > T_C$), el segundo termino disminuye. En la figura 5, se muestra la parte inicial de una curva de brillo. Mediante la consideración de que antes de T_C la concentración de electrones se mantiene constante, la emisión termoluminiscente se puede describir como:

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (19)$$

La grafica del $\ln(I)$ contra $1/T$, nos debe dar una línea recta, donde la pendiente es $-E/k$, siendo E evaluado para cualquier valor de s conocido (figura 6).

En caso de que se presente una curva de brillo que este conformada por superposición de dos o más picos, McKeever introdujo un método modificado, donde una muestra irradiada es calentada, a una razón de calentamiento constante, hasta una temperatura denominada T_{stop} , la cual corresponde a un punto dentro de la parte inicial del primer pico. Después la muestra es enfriada y recalentada para obtener la curva de brillo completa. Este procedimiento se repite varias ocasiones sobre una misma muestra, usando cada vez valores ligeramente mayores de T_{stop} . Si se realiza una grafica de T_M contra T_{stop} , se obtiene un grafico tipo escalonado. Este método es aplicable para pico de primer y segundo orden^{7, 10, 14}.

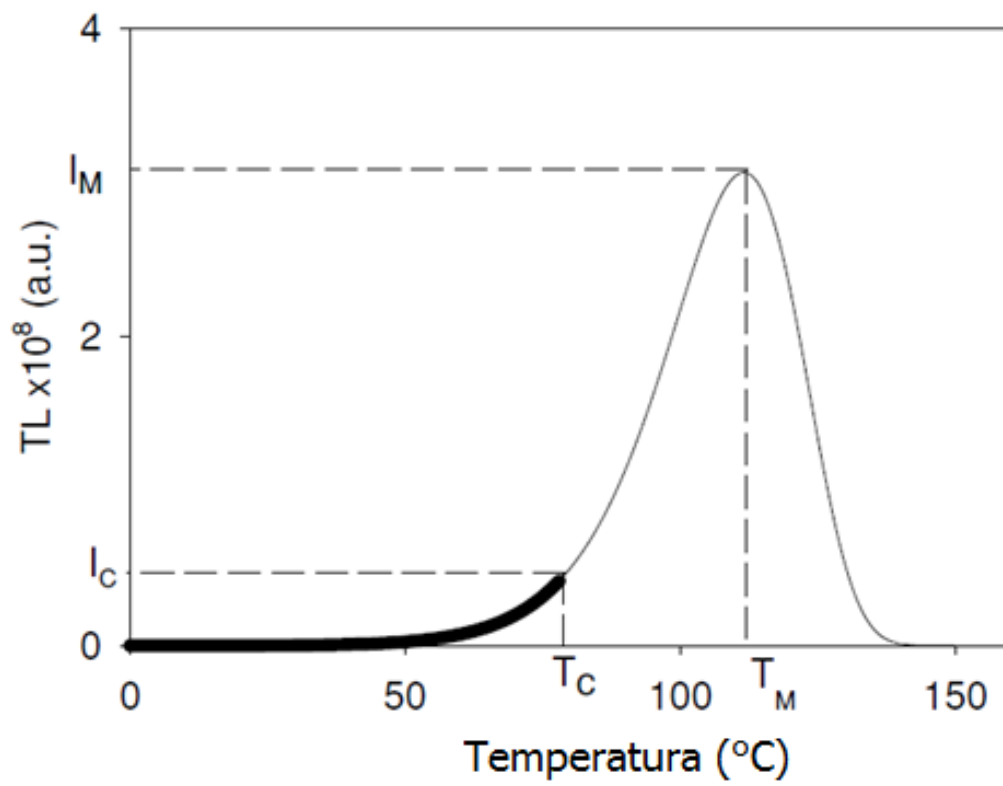


Figura 5. Parte del levantamiento inicial en una curva de brillo.

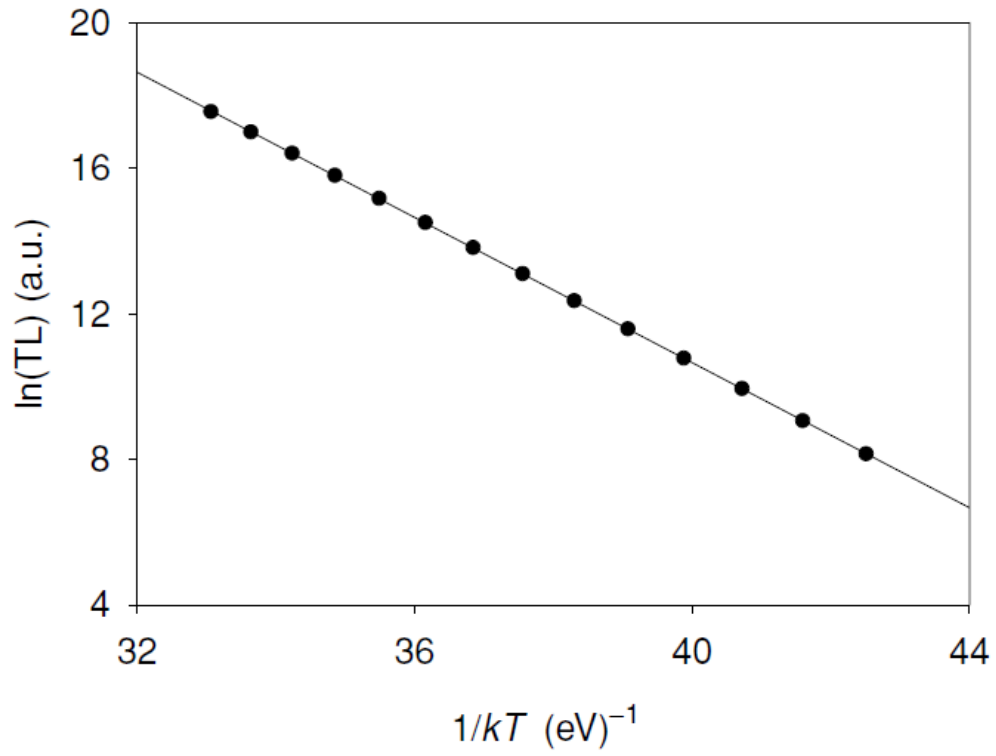


Figura 6. Ejemplo de una grafica obtenida utilizando el método de levantamiento inicial.

1.2.2. Método Basado en Diferentes Razones de Calentamiento.

Generalmente, cuando se cambia la razón de calentamiento se observa un desplazamiento en el máximo del pico: a mayores razones de calentamiento corresponde un corrimiento a valores mayores de T_M . Bohum, Porfianovitch y Booth, trabajando de forma independiente, propusieron un método para calcular los parámetros de TL basado en dos diferentes razones de calentamiento para un pico que presenta una cinética de primer orden. A partir de la condición del máximo expresada en la ecuación 10, y usando dos razones de calentamiento diferentes obtuvieron:

$$\frac{\beta_1 E}{kT_{M1}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (20a)$$

$$\frac{\beta_2 E}{kT_{M2}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (20b)$$

a partir de las cuales, eliminando s , se puede obtener el valor de E , utilizando la siguiente expresión:

$$E = k \frac{T_{M1} T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \left(\frac{T_{M2}}{T_{M1}}\right)^2 \quad (21)$$

donde, T_{M1} y T_{M2} son los valores correspondientes al máximo de la intensidad de TL para β_1 y β_2 respectivamente. El valor de s puede ser calculado sustituyendo el valor de E en cualquiera de las ecuaciones 20a o 20b^{10, 14}.

1.2.3. Métodos Basados en la Forma de la Curva de Brillo.

Una forma de analizar los picos de TL obtenidos usando una razón de calentamiento lineal, es considerando sus propiedades geométricas. Los picos que siguen una cinética de segundo orden se caracterizan por una forma simétrica, mientras que los de primer orden son asimétricos. Por lo tanto, se pueden definir los siguientes parámetros (figura 7)^{6, 10, 12}:

- T_M es la temperatura del máximo,
- T_1 y T_2 son, respectivamente, la temperatura a cada lado de T_M , correspondiente a la mitad de la intensidad,
- $\tau = T_M - T_1$ es la mitad de la anchura de la parte de baja temperatura del pico,

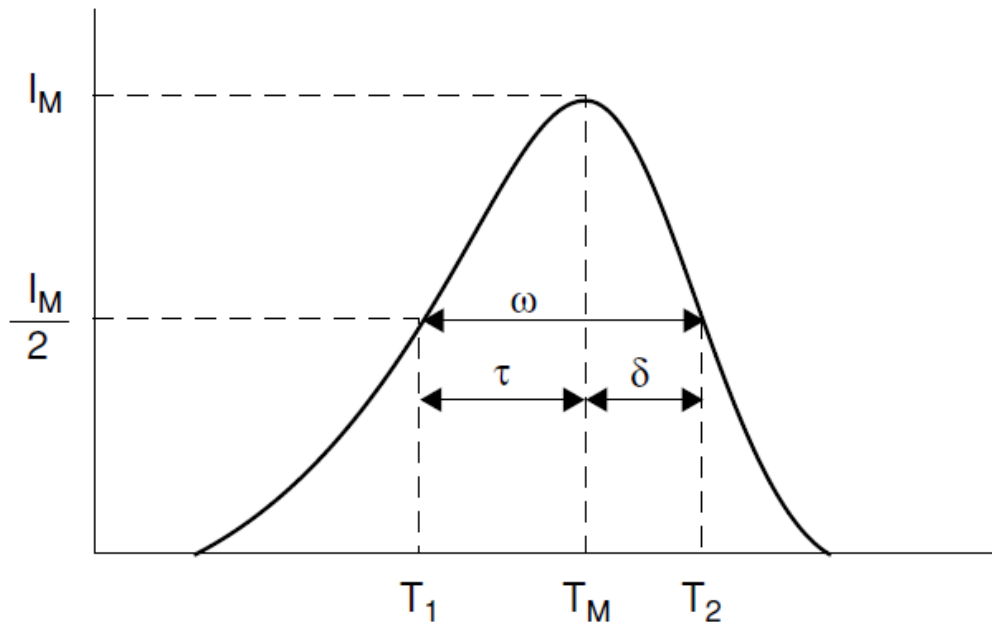


Figura 7. Representación esquemática de los parámetros de forma de una curva de brillo.

- $\delta = T_2 - T_M$ es la mitad de la anchura de la parte final de la curva de brillo,
- $\omega = T_2 - T_1$ es el total de la parte media de la curva.
- $\mu \equiv \delta / \omega$, es el factor geométrico de simetría.

Grossweiner fue el primero en utilizar la forma de la curva de brillo para calcular la profundidad de trampa y el factor de frecuencia. Este método está basado en la temperatura del máximo y en la mitad de la intensidad en la parte de baja temperatura, T_1 . Usando la expresión de una cinética de primer orden, se puede escribir:

$$I_M = I(T_M) = n_0 s \exp\left[-\frac{E}{kT_M}\right] \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^{T_M} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right], \quad (22)$$

$$I_{M/2} = I(T_1) = n_0 s \exp\left[-\frac{E}{kT_1}\right] \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^{T_1} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right], \quad (23)$$

donde su promedio es

$$\frac{1}{2} = \exp\left[-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_M}\right)\right] \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_1}^{T_M} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right].$$

haciendo el logaritmo, y reordenando usando la condición del máximo, obtenemos

$$\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_M}\right) - 0.693 = 1 - \left(\frac{T_1}{T_M}\right)^2 \exp\left[-\frac{E}{kT_1} + \frac{E}{kT_M}\right]. \quad (24)$$

Para valores de E/kT mayores de 20, el exponencial de la última expresión se convierte en 0.184. Además, el término $(T_1/T_M)^2$ será descartado porque este afecta E de una forma despreciable cuando s/β es mayor de 10^7 . Esta aproximación da una forma final:

$$E = 1.51k \frac{T_M T_1}{T_M - T_1} \quad (25)$$

Esta expresión fue empíricamente modificada por Chen, reemplazando con 1.41 el valor de 1.51, obteniéndose valores con mayor precisión al momento de calcular E .

Lushchik de igual forma propuso un método basado en la forma de la curva de brillo para una cinética de primer y segundo orden. Introduciendo el parámetro δ , el pico de la curva de brillo se puede aproximar a un triángulo (figura 8).

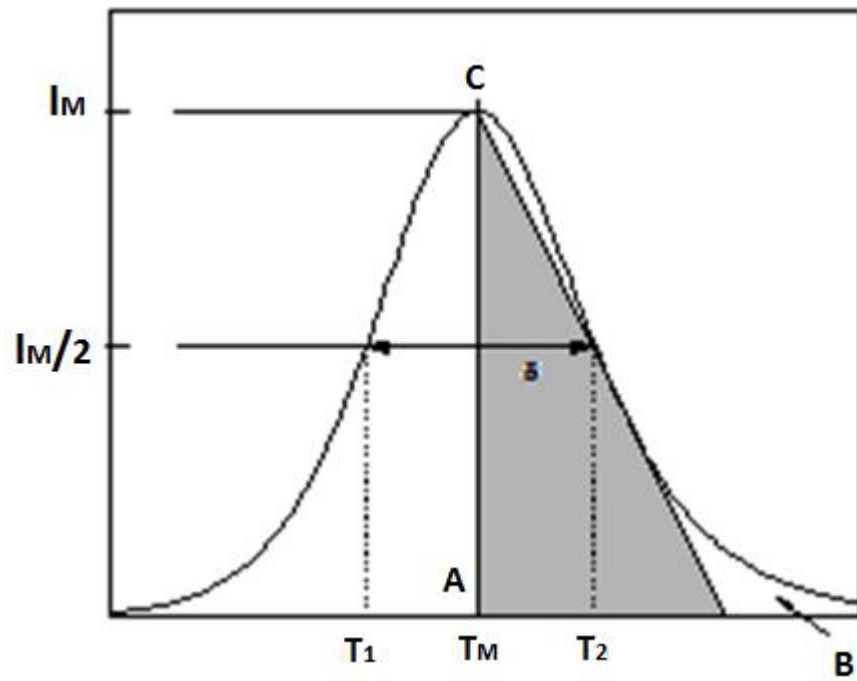


Figura 8. Aproximación del pico de una curva de brillo con un triángulo.

En este caso, con una buena aproximación, se obtiene

$$n_M = \frac{1}{\beta} \int_{T_M}^{\infty} I dT \cong \text{AREA } \Delta(\text{ABC}) = \frac{I_M \delta}{\beta},$$

donde n_M es la concentración de portadores de carga en el máximo.

Para una cinética de primer orden, utilizando la expresión para la intensidad de Randall y Wilkins, usando la condición del máximo y la expresión anterior, se obtiene:

$$E = \frac{kT_M^2}{\delta} \quad (26)$$

La expresión de Lushchik para una cinética de segundo orden se obtuvo usando la solución para n , reemplazando n por n_M , y la intensidad en el máximo:

$$E = \frac{2kT_M^2}{\delta} \quad (27)$$

Chen, realizó una modificación de las dos expresiones anteriores para una mejor precisión al evaluar E multiplicando por 0.978 y por 0.853 respectivamente.

Halperin and Braner dieron un enfoque diferente mediante el uso de T_1 y T_2 . Ellos consideraron la emisión luminiscente debida principalmente a dos tipos diferentes de procesos de recombinación (figura 9). En el primer proceso, un electrón pasa a un estado excitado dentro de la banda de energía prohibida por debajo de la banda de conducción, y se recombina con un hueco (modelo A). En el segundo proceso, la recombinación toma lugar desde la banda de conducción (modelo B).

En el primer proceso, el valor de E es:

$$E = H_1 \frac{kT_M^2}{\delta}, \quad (28)$$

mientras que para el segundo proceso está dado por:

$$E = \frac{H_2 kT_M^2}{\delta} (1 - \Delta_M), \text{ donde } \Delta_M = \frac{2kT_M}{\delta}. \quad (29)$$

Halperin and Braner propusieron una forma fácil para decidir el tipo de cinética que involucra el proceso:

$$\mu \leq \frac{1 + \Delta_M}{e}, \text{ para primer orden,}$$

$$\mu > \frac{1 + \Delta_M}{e}, \text{ para segundo orden.}$$

Las ecuaciones propuestas por Halperin y Braner requieren de un proceso interactivo para encontrar E debido a la presencia de Δ_M . Para superar esta

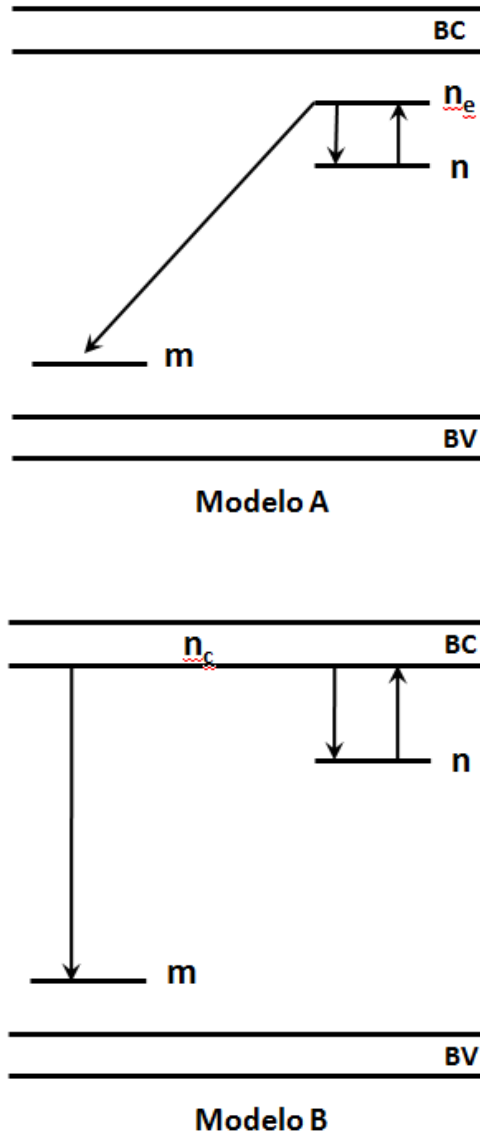


Figura 9. Modelos que representan los procesos de recombinación propuestos por Halperin y Braner.

dificultad, Chen propuso un nuevo método utilizando el total de la anchura media del pico. Debido a que Δ_M es siempre muy pequeño, Chen hace la suposición de que $\exp[\Delta_M] \approx 1 + \Delta_M$, obteniendo una mejor estimación de E . Las nuevas ecuaciones son ahora:

$$\begin{aligned} E &= 2kT_M \left(1.25 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right), \text{ para primer orden,} \\ E &= 2kT_M \left(1.76 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right), \text{ para segundo orden.} \end{aligned} \quad (31)$$

Por otra parte, Chen, obtuvo algunas expresiones para evaluar E usando aproximaciones numéricas. El método de Chen es útil para un rango amplio de energías entre 0.1 y 2 eV, y un factor pre-exponencial entre 10^5 s^{-1} y 10^{13} s^{-1} . Además, el método no necesita del conocimiento del orden de la cinética involucrada en el proceso, el cual puede ser encontrado usando el factor simétrico μ directamente de la forma del pico. La ecuación puede resumirse como:

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_M), \quad (32)$$

donde α es τ , δ o ω . Los valores de c_α y b_α son:

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu - 0.42), \quad b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu - 0.42),$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu - 0.42), \quad b_\delta = 0,$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu - 0.42), \quad b_\omega = 1,$$

donde:

$$\mu = 0.42, \text{ para primer orden,}$$

$$\mu = 0.52, \text{ para segundo orden.}$$

Una vez obtenido el valor de E , se puede calcular el valor de s usando la siguiente ecuación:

$$s = \left(\frac{\beta}{T_M^2} \right) \left(\frac{E}{k} \right) \frac{1}{1 + (b-1) \left(\frac{2kT_M}{E} \right)} \exp \left[\frac{E}{kT_M} \right] \quad (33)$$

2. Dosimetría de Radiaciones

Desde el inicio de la tierra, la radiación natural proveniente de los rayos cósmicos y la radiactividad natural de los radioisótopos han estado presentes, siendo estas las mayores fuentes de radiación a los seres vivos. No obstante, no se

ha demostrado que estos niveles de radiación causen un daño significativo. Sin embargo, basado en los efectos biológicos producidos a niveles de dosis elevados, es posible extrapolar los daños causados por los niveles de dosis ambiental, y predecir un cierto número de enfermedades producidas por esta causa. Por estos motivos, es de suma importancia monitorear los niveles de radiación, tanto a nivel ambiental como en las diferentes áreas donde se utilizan fuentes radiactivas¹⁵.

La dosimetría de radiaciones es la ciencia que se encarga de medir la cantidad de energía absorbida de un material en particular, de una fuente conocida o desconocida de radiación ionizante⁶. La medición cuantitativa de la radiación ionizante se realiza utilizando una relación entre la dosis absorbida, y los cambios físicos, químicos o biológicos inducidos por la dosis aplicada sobre el dosímetro utilizado.

Un dosímetro de radiación es un dispositivo, instrumento o sistema que mide de forma directa o indirecta, la dosis absorbida o equivalente a la cual ha sido expuesto. El dosímetro, junto con el equipo que se utiliza para leer la información que este posee, se denomina como un sistema dosimétrico.

No todos los dosímetros patentados pueden satisfacer todas las características necesarias para su uso en los diferentes campos de aplicación. La elección del sistema dosimétrico que se va a utilizar debe hacerse de forma muy cautelosa, tomando en cuenta los requerimientos necesarios para la medición¹⁵.

La dosimetría luminiscente es una técnica dosimétrica, la cual está asociada a la presencia de imperfecciones dentro de la estructura cristalina de los materiales en los cuales se observa¹⁰. La dosimetría luminiscente, es una parte importante de la dosimetría de estado sólido e incorpora procesos donde la energía absorbida de la radiación ionizante es emitida en forma de luz, después de que el sólido es estimulado mediante algún proceso¹². En dosimetría luminiscente, se aprovecha que algunos materiales, llamados fósforos, emiten una cantidad de luz proporcional a la dosis de radiación a la que estos fueron expuestos. Las principales técnicas utilizadas para dosimetría luminiscente son:

- Radio-termoluminiscencia (RTL) o termoluminiscencia (TL), la cual consiste en la emisión de luz de un sólido irradiado cuando este es calentado.

- Radio-fotoluminiscencia (RFL), la cual consiste en la emisión de luz de un sólido irradiado, excitando con luz ultravioleta.
- Radio-lyoluminiscencia (RLL), la cual consiste en la emisión de luz de un sólido irradiado por medio de la disolución en agua o algún otro solvente.

La dosimetría termoluminiscente (TLD, por sus siglas en inglés), es en la actualidad la técnica más ampliamente utilizada a nivel mundial para monitorear los niveles de dosis tanto a nivel personal y ambiental, así como en aplicaciones médicas^{6, 16}. En general, la TLD es una técnica más confiable y precisa que otras técnicas dosimétricas utilizadas, además de que presentan un rango de dosis más amplio para sus aplicaciones, ya que esta puede detectar niveles de radiación que van desde los niveles de radiación ambiental de fondo, hasta niveles de dosis útiles para aplicaciones espaciales¹⁵.

Un sistema dosimétrico termoluminiscente consiste principalmente de las siguientes partes (figura 10)¹²:

- El detector o dosímetro termoluminiscente.
- El lector de TL, el cual consiste de una placa de calentamiento, un tubo fotomultiplicador y un sistema electrónico.
- Un algoritmo apropiado para convertir la señal de TL a dosis.

2.1. Características de un Material Termoluminiscente.

Para que un fósforo pueda ser considerado como un potencial dosímetro termoluminiscente, requiere cumplir con algunas propiedades, acorde a la aplicación para la cuál será considerado. En general, las propiedades más deseables para un fósforo termoluminiscente son¹²:

- Una alta concentración de trampas y una alta eficiencia de la emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.
- Que presente una curva de brillo simple, la cual permita obtener la interpretación de las lecturas de la forma más sencilla posible. En caso de ser una curva de brillo compleja, que el pico principal se encuentre bien definido.
- Un espectro de luz emitida, a la cual el sistema detector presente una buena respuesta.

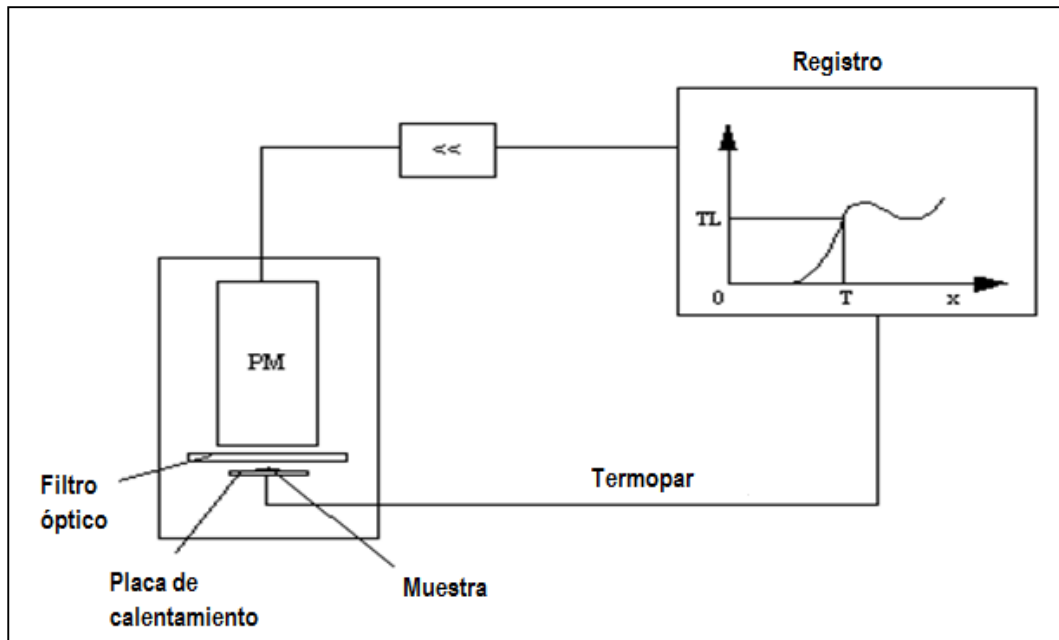


Figura 10. Esquema de un sistema dosimétrico termoluminiscente.

- El pico principal debe presentar un máximo de emisión localizado en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 250 °C.
- Debe presentar una buena resistencia a los factores ambientales como son luz, humedad, solventes orgánicos, gases, etc.
- El material no debe sufrir daños por radiación en el rango de dosis al cuál será aplicado.
- El material termoluminiscente, debe presentar una baja dependencia con la respuesta de fotones de baja energía.
- Una respuesta termoluminiscente lineal sobre un amplio rango de dosis.
- Debe ser un material no tóxico.
- Una buena estabilidad de almacenamiento de las cargas atrapadas, en función del tiempo de almacenamiento y temperatura.
- La respuesta termoluminiscente debe ser independiente de la razón de dosis y del ángulo incidente de la radiación.
- La dosis mínima detectable debe ser tan baja como sea posible.
- Debe presentar bajos niveles de auto-radiación junto con los radionúclidos naturales presentes en el material.

Un fósforo termoluminiscente que cumpla con todas estas características, sería un material ideal, sin embargo, no existe un material que cumpla con todos estos requerimientos, siendo esta una seria limitante para la elección del material adecuado. Sin embargo, un fósforo que presente un buen comportamiento para algunas de estas características, dependiendo del requerimiento, puede ser utilizado como TLD. Dentro de las características principales que se evalúan en un TLD están la respuesta a la dosis, la respuesta a la energía, reproducibilidad y estabilidad^{7, 12}.

2.1.1. Respuesta a la dosis.

Una propiedad importante requerida en un TLD es que su respuesta sea independiente de la razón de dosis. La dependencia de la respuesta con la razón de dosis puede ser evaluada por distintos métodos, utilizando altas dosis de radiación, utilizando pulsos de rayos X. Sin embargo, aún no se ha demostrado que esta dependencia a la razón de dosis sea un problema serio para un TLD⁷.

2.1.1.1. **Linealidad.** Una de las propiedades deseables de un TLD, es que exhiba una relación lineal entre la intensidad termoluminiscente (M) y la dosis absorbida (D). Sin embargo, en la mayoría de los materiales se presenta un rango de dosis en el cual se pierde este comportamiento lineal. El rango de linealidad depende en particular del material termoluminiscente⁷.

La grafica de la señal de TL contra la dosis regularmente presenta diferentes zonas (figura 11). Como se puede observar en la figura, la emisión de TL no es lineal en la región de dosis bajas, presenta un comportamiento lineal en una región intermedia, y finalmente se pierde la linealidad para dosis más elevadas. Con el objetivo de cuantificar la sublinealidad o superlinealidad observada en un material, se ha propuesto la siguiente función¹².

$$g(D) = \left[\frac{D \cdot M''(D)}{M'(D)} \right] + 1$$

denominada índice de superlinealidad, donde M' es la primera derivada de M en el punto D, y M'' la segunda derivada. El índice de superlinealidad nos indica un cambio en la pendiente de la respuesta a la dosis presentada en el material en todos los casos. Evaluando el índice de superlinealidad se pueden presentar los siguientes casos:

- $g(D) > 1$, indica superlinealidad,
- $g(D) = 1$, indica linealidad.
- $G(D) < 1$, indica sublinealidad.

2.1.1.2. **Dosis mínima detectable (D_{MD}).** La dosis más baja que puede ser detectada por un material, corresponde a la intensidad de termoluminiscencia significativamente mayor, a la intensidad que presenta una muestra sin irradiar^{7, 10}. Para objetivos de estandarización, se toma también como tres veces la desviación estándar de las lecturas de TL previas a la irradiación (background), dado en unidades de dosis absorbida (Gy). Esta dosis mínima es variable, debido a que no solo depende de la sensibilidad intrínseca del material, sino que también del tamaño del detector, la sensibilidad del equipo lector, así como de los tratamientos térmicos y dosis de irradiación a los cuales ha sido previamente expuesto.

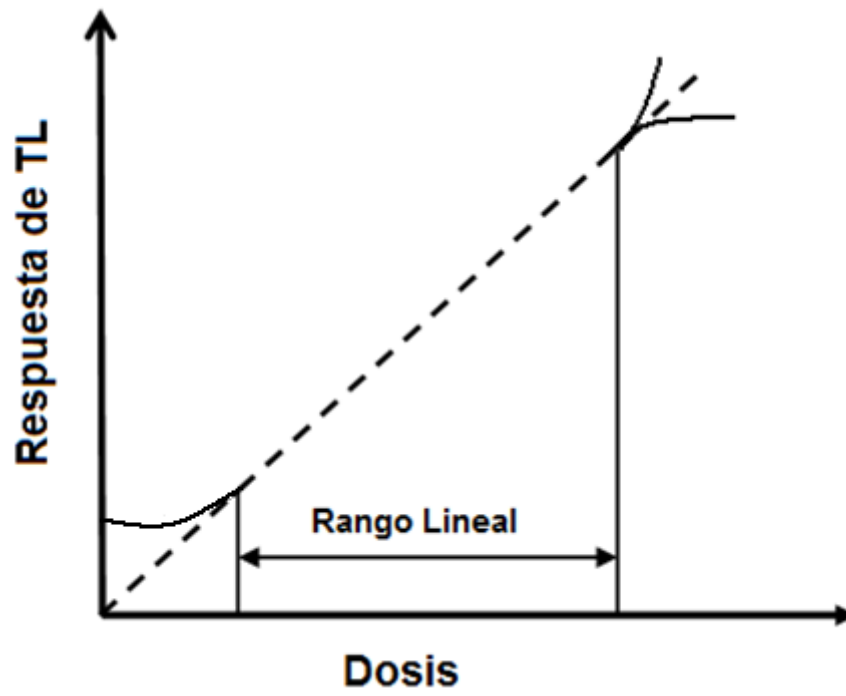


Figura 11. Diferentes zonas que se pueden presentar en la dependencia de la señal de TL contra la dosis.

Para obtener la D_{MD} , es necesario transformar las lecturas obtenidas en dosis absorbida. Para esto, se necesita calcular el factor de calibración del lector de TL, Φ_c , el cual está dado por la relación entre la dosis de calibración D_C , dividida por el valor promedio de las lecturas netas de TL \bar{M} :

$$\Phi_c = \frac{D_C}{\bar{M}} = \frac{D_C}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - M_{0i})}$$

donde, D_C es la dosis de calibración, N es el número de dosímetros termoluminiscentes (TLDs), M_i es la lectura del i -ésimo TLD y M_{0i} es la lectura del i -ésimo TLD antes de ser irradiado¹⁴.

2.1.2. Respuesta a la energía.

La intensidad de termoluminiscencia emitida por un material es proporcional a la cantidad de energía inicialmente absorbida por el material. Por lo tanto, es importante evaluar la variación del coeficiente de absorción del material con respecto a la energía de la radiación⁷. En dosimetría personal y clínica, es esencial que el comportamiento presentado por el dosímetro sea similar al del material en el que la dosis tiene que ser medida, es decir, en el tejido. Eso significa que el material del detector tiene que ser equivalente al tejido, es decir, el número atómico efectivo (Z_{ef}) del detector debe estar cerca de 7.4 (Z_{ef} de tejido)¹⁶.

Antes de que un material sea utilizado como dosímetro, es importante saber previamente el número atómico efectivo de un material termoluminiscente, para darse una idea de la respuesta de TL esperada a diferentes energías. El comportamiento de diferentes materiales a rayos X y gamma dependen del número atómico de los constituyentes y no de la composición química de estos.

Para calcular el Z_{ef} de un material es necesario evaluar las siguientes funciones:

$$\bar{Z}_{ef} = \sqrt[3]{a_1 Z_1^3 + a_2 Z_2^3 + \dots}$$

$$a_i = \frac{n_i(Z_i)}{\sum_i n_i(Z_i)}$$

$$n_i = N_A \cdot Z_i$$

donde, a_1, a_2, \dots son el contenido fraccional de electrones que componen los elementos Z_1, Z_2, \dots respectivamente, n_i es el número de electrones, en un mol, que componen a cada elemento Z_i y N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23}). El valor de x es 2.94 ¹².

2.1.3. Reproducibilidad.

Si se requiere del uso de un número elevado de dosímetros, es necesario tener pruebas de que tan reproducible es el detector, evaluando las muestras de un mismo lote. En general, es de gran importancia la reproducibilidad del sistema termoluminiscente completo (detector, lector, dosímetro, irradiador, etc.). En el caso de no tener una homogeneidad de las muestras, se pueden producir algunos problemas los cuales necesitarían de la selección individual de cada espécimen o realizar una calibración a cada detector para poder ser utilizado. Variaciones en la sensibilidad de los dosímetros de un mismo lote no debe exceder el 10% ¹⁶.

La reproducibilidad de los materiales puede ser evaluada de forma aleatoria, tomando algunos dosímetros termoluminiscentes de un mismo lote, por ejemplo 10 muestras, e irradiarlos a una misma dosis, y posteriormente se evalúa la respuesta de TL que presenta cada uno de ellos. Este proceso se repite varias ocasiones. Una desviación estándar de $\pm 2\%$ o menor, indica una buena reproducibilidad ¹².

2.1.4. Estabilidad.

Existen otras características las cuales requieren ser consideradas para la selección de un detector. Por ejemplo, el material no debe de sufrir cambios físicos o químicos durante su uso. Estos efectos pueden tener una repercusión importante para la reusabilidad de los materiales termoluminiscentes. Una manera de evaluar si existe un cambio considerable en la estabilidad de la respuesta de TL del fósforo es realizando ciclos de irradiación-lectura sobre el mismo material ^{7, 10}.

Una consideración importante para un detector termoluminiscente es la estabilidad que tiene la señal en el medio que se utiliza. Por lo tanto, es importante evaluar si las cargas atrapadas en el material puede ser perdidas previo a la lectura, ya sea por calor (fading térmico), por luz (fading óptico) o algún otro

factor (fading anómalo). En general, el término fading, se refiere a la pérdida de señal de TL en función del tiempo después de la irradiación de la muestra⁷.

El principio del fading térmico, esencialmente se refiere a la disminución de la señal de TL del fósforo debido al escape de las cargas atrapadas producido por las vibraciones de la red. El punto principal es que si la profundidad de la trampa es muy pequeña, ocurre una disminución de la señal de una forma significativa. Para fines dosimétricos, es deseable que el fósforo presente una curva de brillo con un máximo entre 200-250 °C, debido a que los picos localizados en este intervalo presentan mayor estabilidad a temperatura ambiente.

El hecho de que algunas trampas pueden ser vaciadas por estimulación óptica, induce la presencia de un fading óptico. Un dosímetro que es continuamente expuesto al sol, lámparas fluorescentes o alguna fuente artificial de luz, perderá parte de su señal por la estimulación inducida por los fotones sobre las cargas atrapadas. Para aplicaciones dosimétricas, el material es probado, exponiendo el fósforo a una fuente de luz de longitud de onda conocida, y después de un tiempo determinado, se compara la señal de TL con una muestra almacenada en la oscuridad.

El fading anómalo es mucho más complicado de detectar comparado con el fading térmico y óptico, debido a que este ocurre de una forma mucho más lenta. Las posibles causas de esta disminución de la señal, no se encuentran bien dilucidadas⁷.

2.2. Aplicaciones de la Dosimetría Termoluminiscente.

Antes de tomar la decisión de que material dosimétrico es el más adecuado para una aplicación en particular, se debe tomar en cuenta la demanda y los esfuerzos a los cuales será sometido el material durante su aplicación. A continuación haremos una revisión de los campos de mayor actividad en los cuales la dosimetría termoluminiscente ha tomado mayor importancia^{7, 17}.

2.2.1.1. Dosimetría Personal

El objetivo principal de la dosimetría personal es el monitorear los niveles de radiación al cual es sometido el personal ocupacionalmente expuesto. Por medio de este monitoreo se espera establecer los límites de exposición del

personal, para mantenerlos por debajo de los valores recomendados. Los límites se basan por recomendaciones de las agencias reguladoras internacionales como la ICRP (International Commission on Radiological Protection). Además del monitoreo de rutina, el campo de la dosimetría personal también incluye la determinación de la dosis absorbida producida por un accidente radiológico¹⁷. La dosimetría personal se subdivide en varias categorías:

- *Dosimetría de extremidades.* Se basa en la determinación del máximo de dosis equivalente para cualquier parte de las manos, pies o brazos.
- *Dosimetría de cuerpo entero.* Se basa en determinar la dosis equivalente absorbida a una profundidad de $1000 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (10 cm de profundidad) en el tejido humano, y/o la dosis equivalente crítica en los órganos. El interés en esta dosimetría es sobre la radiación con alto grado de penetración, por ejemplo, rayos X ($>15 \text{ keV}$), rayos gamma y neutrones.
- *Dosimetría de tejido.* Se basa en la determinación de la dosis equivalente de una profundidad de $5 - 10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. El interés en esta dosimetría es sobre la radiación con bajo grado de penetración, por ejemplo, rayos X ($<15 \text{ keV}$) y partículas beta.

Claramente, el mayor requerimiento de cualquier TLD para ser utilizado en este campo de aplicaciones es que sea tejido-equivalente. El rango de dosis equivalente en este campo es de 10^{-5} Sv a 10^{-1} Sv .

2.2.2. Dosimetría Ambiental.

El monitoreo continuo de la radiación proveniente del medio ambiente, se ha convertido en uno de las mayores preocupaciones de las naciones industrializadas. Principalmente, este tipo de monitoreos se realizan en lugares cercanos a instalaciones nucleares, así como en lugares donde se conoce que hay emisión de radiación por isótopos radiactivos presentes en el medio ambiente. Por lo tanto, la determinación exacta de la variación de los niveles de radiación ambiental, requiere de gran precisión de los dosímetros. Los principales requerimientos de estos dosímetros deben ser linealidad en amplio rango de dosis y que presente una alta estabilidad (bajo fading)⁷.

2.2.3. Dosimetría Clínica.

Debido a que los TLD pueden ser de tamaños muy pequeños, estos materiales han sido ampliamente utilizados en estudios clínicos, insertando los TLDs dentro del cuerpo humano antes de que el paciente sea expuesto a radiación ionizante durante el diagnóstico o terapia. Después, los TLDs expuestos son retirados y analizados. Mediante este proceso, se pueden determinar los niveles de dosis que producen daño a los órganos internos.

Las dos áreas de uso de la dosimetría clínica son el diagnóstico radiológico y radioterapias. Se utiliza para distintos tipos de radiaciones como rayos X (< 10 keV), rayos gamma, electrones, partículas cargadas y neutrones. Se utilizan para rangos de dosis de 10^{-5} a 10^{-2} Gy en radiología, y mayores a 20 Gy en radioterapia¹⁷.

Los principales requerimientos para los dosímetros en este campo son la equivalencia con el tejido, una alta sensibilidad y un amplio rango de linealidad.

2.2.4. Dosimetría de Dosis Altas.

El uso de los dosímetros termoluminiscentes para monitorear altas dosis de radiación (de 10^2 a 10^6 Gy) es uno de los ejemplos de los principales usos de la tecnología. Algunas de las áreas donde se utilizan altas dosis de radiación es en el interior de los reactores nucleares o durante la esterilización de alimentos. El uso de los dosímetros convencionales a estos niveles de radiación puede ser limitado, debido a que pierden su linealidad o son dañados por la radiación. En la actualidad, se cuenta con pocos materiales adecuados para monitorear estos niveles de radiación, por lo que se utilizan factores de corrección dentro de los materiales utilizados, produciendo una imprecisión en la determinación de la dosis exacta¹⁷. Por lo anterior, es importante llevar a cabo mayores estudios para el desarrollo de materiales adecuados que puedan ser utilizados como detectores y dosímetros de dosis altas de radiación.

3. Propiedades del Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, que en los años recientes ha ganado un sustancial interés dentro de la comunidad científica debido a las propiedades físicas que presenta, haciéndolo un material promisorio para una gran gama de aplicaciones. El ZnO es un semiconductor con una banda ancha de energía prohibida ($E_g \approx 3.37$ eV) a temperatura ambiente, lo cual lo hace un prospecto para aplicaciones optoelectrónicas. Las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO son mejores o casi comparables con las del GaN, un material ampliamente usado en dispositivos emisores de luz, presentando una mayor intensidad y eficiencia como emisor de UV y una alta energía de enlace excitónico (60 meV), que es más del doble que el del GaN. Basado en estas propiedades, el ZnO puede ser utilizado en dispositivos como diodos emisores de luz azul y UV, en celdas solares, láseres, dispositivos piezoeléctricos, etc^{2, 18}.

La mayor parte de los semiconductores binarios del tipo II-VI cristalizan tanto en estructura blenda de zinc como en wurzita hexagonal, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la sal de roca. En condiciones normales la fase más estable es la wurzita. La estructura blenda de zinc se obtiene haciendo crecer el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, mientras que la estructura de sal de roca, puede obtenerse a presiones altas².

En la literatura se puede encontrar distintos métodos para preparar ZnO ya sea en forma de película delgada o polvo, incluyendo sputtering, depósito por vapor químico, sol-gel, crecimiento en solución acuosa o alcohólica, depósito pulsado por laser, electrodeposición, entre otras. Debido a la alta disponibilidad para sintetizar al ZnO con un alto grado de pureza, lo convierte en un material accesible para sus aplicaciones debido a los bajos costos de producción que implicaría^{2, 3, 19}.

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

conductor, dependiendo del dopante utilizado². Así mismo, con el objetivo de ampliar el rango de longitud de onda y mejorar la eficiencia de los dispositivos a base de ZnO, la ingeniería de band gap por medio de la incorporación de dopantes es una alternativa muy eficiente. Por ejemplo, dopando con las propiedades adecuadas de Mg, el band gap del ZnO puede ser modificado para la fabricación de dispositivos emisores de luz en una región más amplia de longitudes de onda²⁰.

3.1. Termoluminiscencia del ZnO.

El ZnO es un material que presenta una notable resistencia a la radiación⁴, además de ser inerte a condiciones ambientales, no es tóxico e insoluble en agua, lo que lo convierte en un material que puede ser utilizado como un dosímetro de radiaciones. Sin embargo, en la literatura no se encuentra con mucha información relacionada con la potencial aplicación del ZnO en dosimetría termoluminiscente.

En 1968, De Muer, al investigar la TL del ZnO reportó una curva de brillo compleja entre -180 °C y -70 °C, irradiando con radiación UV. Al deconvolucionar las curvas, se observa que los termogramas están compuestos por el traslape de cinco picos, con máximos localizados a -161, -144, -129, -117 y -101 °C²¹.

En 1971, M. A. Seitz, reportó termoluminiscencia de óxido de zinc comercial irradiando con luz UV y visible. Irradiando con UV, obtuvo una curva de brillo de estructura compleja, con un máximo localizado a -123 °C, con traslape de los picos individuales. Cuando la muestra fue irradiada con luz visible, se observa un pico bien definido a -91 °C²². Ambos experimentos se relacionan con experimentos a temperaturas por debajo de la ambiental.

En 2005, Cruz-Vázquez, *et al.* reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nuevos nanofósforos de ZnO expuestos a radiación beta, con características atractivas para usarse en dosimetría de radiaciones de altas dosis. El ZnO reportado presenta una curva de brillo de forma compleja con dos máximos alrededor de los 140 y 220 °C (figura 12)⁸. El comportamiento de la TL integrada en función de la dosis fue lineal en el rango de 25 a 300 Gy, y sublineal para dosis mayores. La deconvolución de las curvas de brillo revela el traslape de cuatro picos que siguen una cinética de segundo orden (figura 13)⁹.

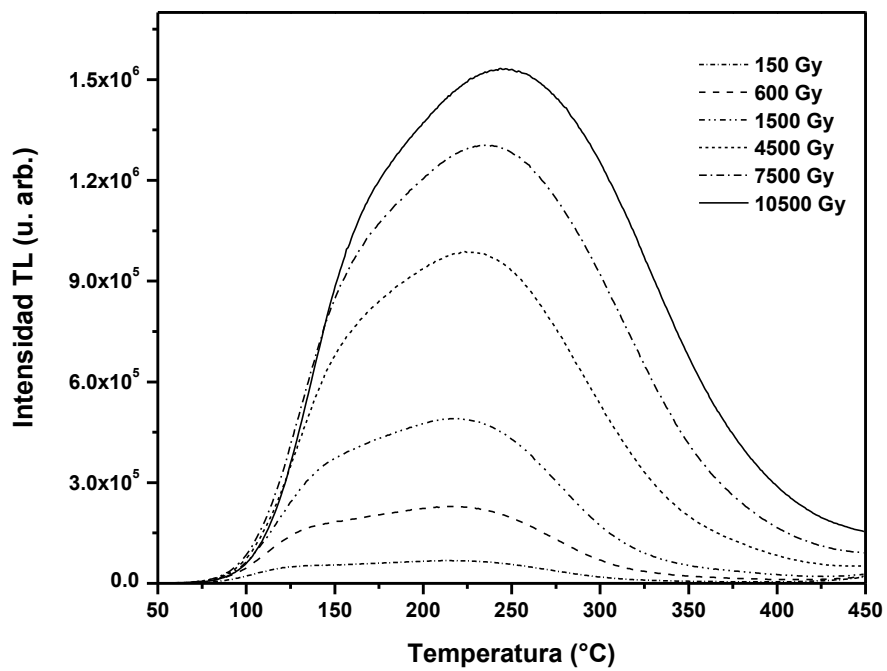


Figura 12. Curvas de brillo de una pastilla de ZnO expuesta a radiación beta en rangos de dosis de 0.15 a 10.5 kGy.

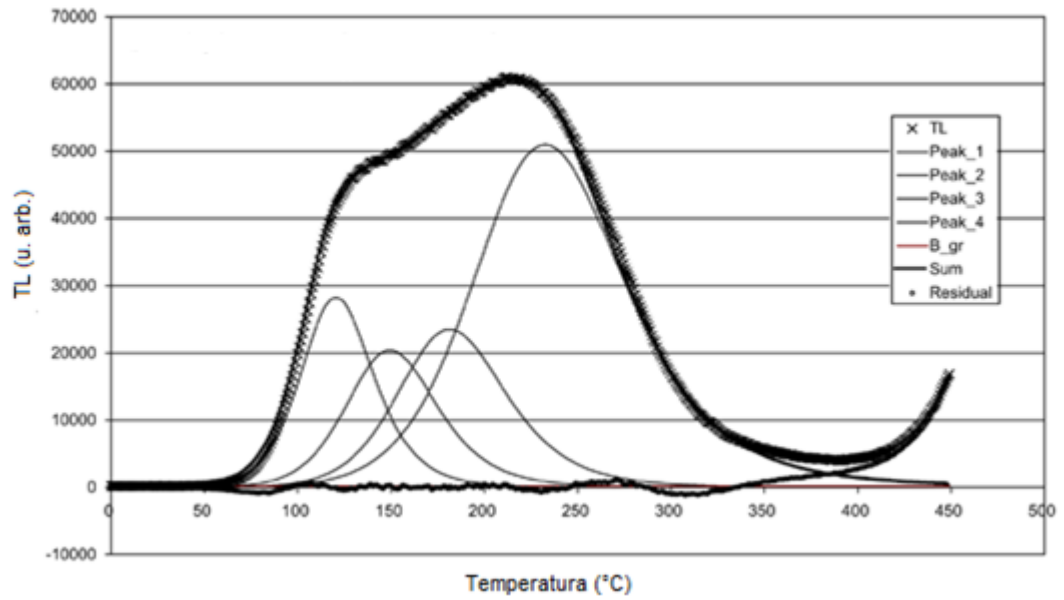


Figura 13. Deconvolución de la curva de brillo del ZnO en cuatro pico individuales de segundo orden.

En el 2008, Pal *et al.* reportaron TL de ZnO y ZnO:Yb. Las curvas de brillo reportadas, presentan dos picos con máximos localizados a 145 y a 217 °C, para el caso del ZnO puro, y un solo pico con un máximo a 205 °C para el ZnO:Yb (figura 14). Para ambos fósforos, se reportó la relación dosis-respuesta de TL solo hasta 100 Gy, mostrando una dependencia lineal²³.

En 2009, Manam *et al.* reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nanofósforos de ZnO irradiando la muestra con rayos X. La curva de brillo reportada presenta dos máximos localizados a 116 y 207 °C (figura 15). Los fósforos reportados presentan una respuesta lineal a la dosis, en el intervalo de 200 mGy a 1200 mGy. Además, en este estudio se reportó la determinación de los parámetros termoluminiscentes²⁴.

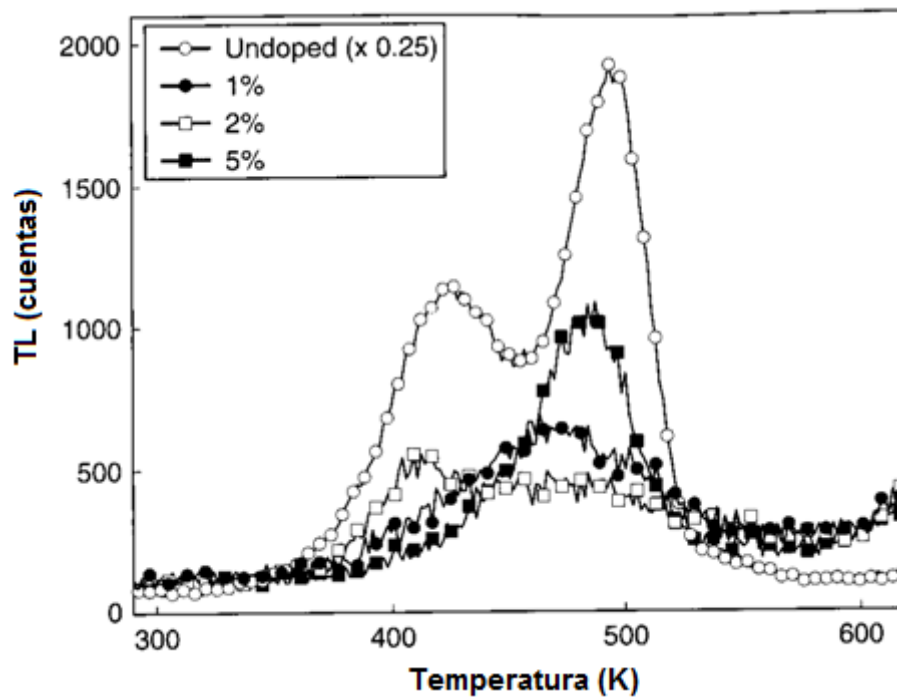


Figura 14. Comparación relativa de las curvas de brillo de ZnO:Yb es función de la concentración de dopante, expuestas a 100 Gy de radiación beta.

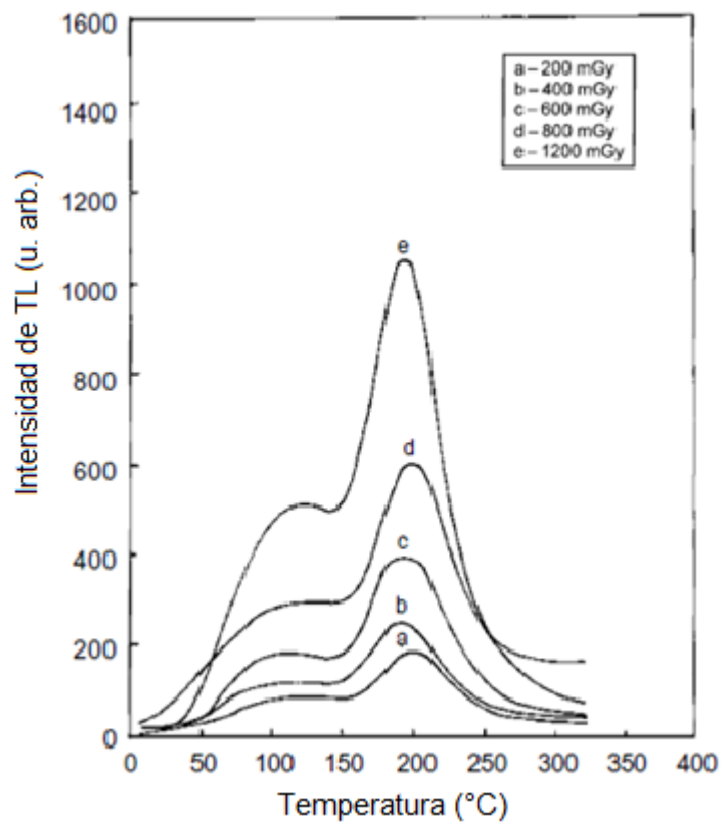


Figura 15. Curva de brillo de ZnO expuesta a diferentes tiempo de irradiación con rayos X.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos.

1. Cloruro de Zinc, ZnCl_2 , marca Aldrich, pureza de 98 %, utilizado como fue obtenido.
2. Tiourea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, marca Aldrich, pureza de 99 %, utilizado como fue obtenido.
3. Hidróxido de Sodio (NaOH) marca Merk, pureza de 99 %, utilizado como fue obtenido.

Métodos

Síntesis de fósforos de ZnO.

La síntesis de los fósforos de ZnO se llevó a cabo por un método químico de precipitación controlada en un baño de temperatura constante, el cual se muestra en la figura 16. Las condiciones de síntesis adecuadas para obtener ZnO con buenas propiedades termoluminiscentes fueron establecidas en trabajos previos, llevados a cabo por nuestro grupo de investigación^{25, 26}.

En el proceso de síntesis de ZnO se hicieron reaccionar 250 mL de una solución de ZnCl₂ 16 mM con 80 mL de una solución de tiourea 0.1 M en un baño de temperatura controlada a 20 °C, con agitación mecánica constante. Después de 5 minutos se agregaron 40 mL de una solución de NaOH 1 M. La reacción se mantuvo bajo estas condiciones durante 5.5 horas^{25, 26}.



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

Fabricación de la pastilla.

La figura 17 (a) muestra el molde utilizado para la fabricación de las pastillas de ZnO. Para la elaboración de las pastillas se pesaron 0.0605 g del polvo seco, y se colocaron en el molde, el cual posteriormente fue sometido a una presión de 0.5 ton por 3 minutos. De esta forma se obtuvieron pastillas de ZnO de un diámetro de 7 mm y de un espesor de aproximadamente de 0.65 mm.

Tratamiento Térmico

Las pastillas de ZnO se colocaron en crisoles de alúmina y fueron sometidas a un proceso de sinterizado a 850, 900 ó 950 °C bajo una atmósfera de



Figura 16. Baño a temperatura constante y agitador mecánico para llevar a cabo la síntesis de polvo de ZnO.



(a)



(b)

Figura 17. Equipo utilizado para la obtención de las pastillas de ZnO tratadas térmicamente: (a) molde para fabricar pastillas de un diámetro de 7 mm, y (b) horno Thermolyne 4000 y crisol de alúmina utilizados para llevar a cabo los tratamientos térmicos de las pastillas de ZnO.

aire por 24 horas. La figura 17 (b) muestra el horno marca Thermolyne 4000 en el cual se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de las pastillas de ZnO. Una vez transcurrido el tiempo de sinterizado, las muestras fueron enfriadas lentamente por un periodo de 12 horas.

Caracterización.

Caracterización termoluminiscente. Se llevó a cabo en un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de Sr⁹⁰, el cual se muestra en la figura 18.

Difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca Rigaku Geirgerflex, equipado con radiación de Cu κ_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito, mostrado en la figura 19 (a).

Microscopia electrónica de barrido (MEB). La figura 19 (b) muestra el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X, en el cual se obtuvieron las imágenes de MEB y la composición química de los materiales.

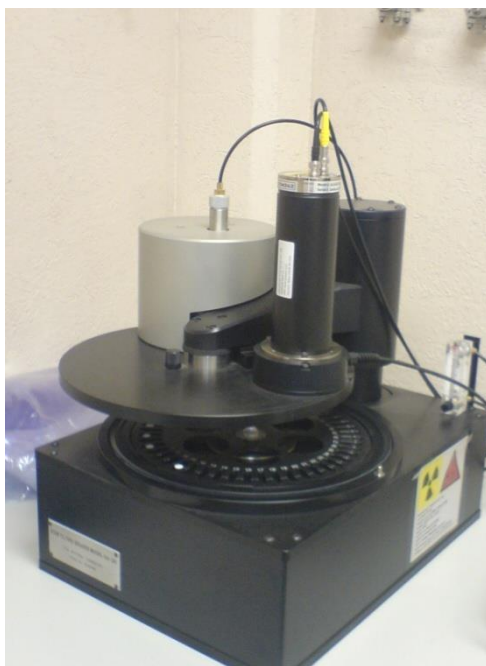
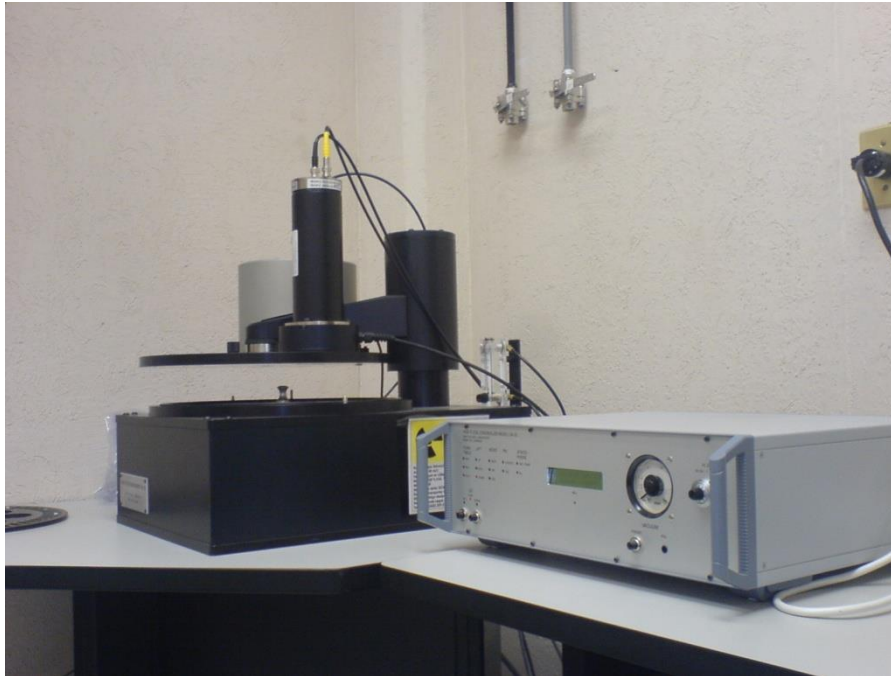


Figura 18. Sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de Sr^{90} , utilizado para la caracterización termoluminiscente y dosimétrica.



(a)



(b)

Figura 19. Difractómetro de rayos X marca Rigaku Geigerflex (a) y microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (b), utilizados para la caracterización estructural y morfológica.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Síntesis de Fósforos de ZnO

A partir de la reacción entre el cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio se obtuvo un precipitado blanquecino en el vaso de reacción. Después de filtrar y secar el precipitado en vacío, se obtuvieron aproximadamente 0.26 g de un polvo de color amarillo claro, el cual presentó una consistencia fina. El rendimiento de ZnO obtenido a partir de la reacción reportada en este trabajo fue del 81%, mientras que el obtenido a partir de la síntesis reportada anteriormente¹⁰ por nuestro grupo de investigación fue del 10%, es decir, se obtuvo un rendimiento 8 veces mayor a partir de la reacción reportada en este trabajo.

Los polvos obtenidos presentaron buenas propiedades de aglomeración, por lo que fue posible fabricar pastillas a partir de ellos. Los materiales que tienen la capacidad de aglomerar representan una gran ventaja para su aplicación como dosímetros termoluminiscentes, debido a que las muestras en forma de pastillas son más fáciles de manipular y, por otra parte, se elimina el riesgo de perder gradualmente porciones de las muestras en las diferentes etapas de su procesamiento. Las pastillas fabricadas a partir del polvo de ZnO fueron de color amarillo, y después de ser sometidas a los distintos tratamientos térmicos cambiaron ligeramente su color a beige.

Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 20 se muestra el patrón de DRX del polvo obtenido a partir de la síntesis llevada a cabo en este trabajo, y se compara con el patrón de difracción de rayos X de ZnO, zincita (obtenido de la base de datos ICDD # 36-1451), y el patrón de difracción del Zn(OH)₂, wulfangita (obtenido de la base de datos ICDD # 38-0385). La concordancia de los picos de difracción de la muestra con los picos correspondientes a las fases zincita y wulfangita es evidente, por lo que concluimos la obtención de una mezcla de ZnO y Zn(OH)₂.

La figura 21, presenta los patrones de DRX del polvo tratado térmicamente a distintas temperaturas, con el patrón del polvo sin tratar térmicamente, y con el de ZnO (zincita). Se puede observar que la totalidad de los picos de difracción de las

muestras tratadas térmicamente coinciden con las posiciones de los picos correspondientes a la fase zincita, lo que indica que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ obtenido originalmente se oxidó completamente a ZnO . Además se observa que las muestras tratadas térmicamente, que corresponden a ZnO , presentan picos más agudos que los de la mezcla original de la cual fueron obtenidas. Los resultados anteriores indican que las muestras de ZnO presentan un mayor grado de cristalinidad que la mezcla de ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En las figuras 22 y 23, se muestran las imágenes de MEB de polvo de ZnO obtenido a partir de la reacción antes y después de haber sido sometido al tratamiento térmico. La figura 22 (a) muestra la imagen del polvo de ZnO obtenido sin tratar térmicamente. Se pueden observar partículas de aspecto poroso de dimensiones del orden de 3-5 μm , así como la presencia de cristales de mayor tamaño y de estructuras en forma de barras. La figura 22 (b) muestra la imagen de MEB del polvo tratado térmicamente a 850 °C por 24 h. Se observan partículas de aspecto poroso, similares a las observadas en la figura 22 (a), con dimensiones del orden de 1-4 μm , y no se observa la presencia de las partículas en forma alargada presentes en la muestra no tratada. La figura 23 (a) y 23 (b) muestran las imágenes de los polvos tratados térmicamente a 900 y 950 °C por 24 h, respectivamente. En estas imágenes se puede observar la presencia de partículas con morfología y tamaños similares a los de la muestra tratada a 850 °C.

El análisis elemental de las muestras analizadas mediante EDS indicó un porcentaje de Zn del 99 %. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos por DRX, indicando que el material sintetizado a partir de la reacción llevada a cabo en este trabajo es ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, que al ser tratado térmicamente se convierte en ZnO .

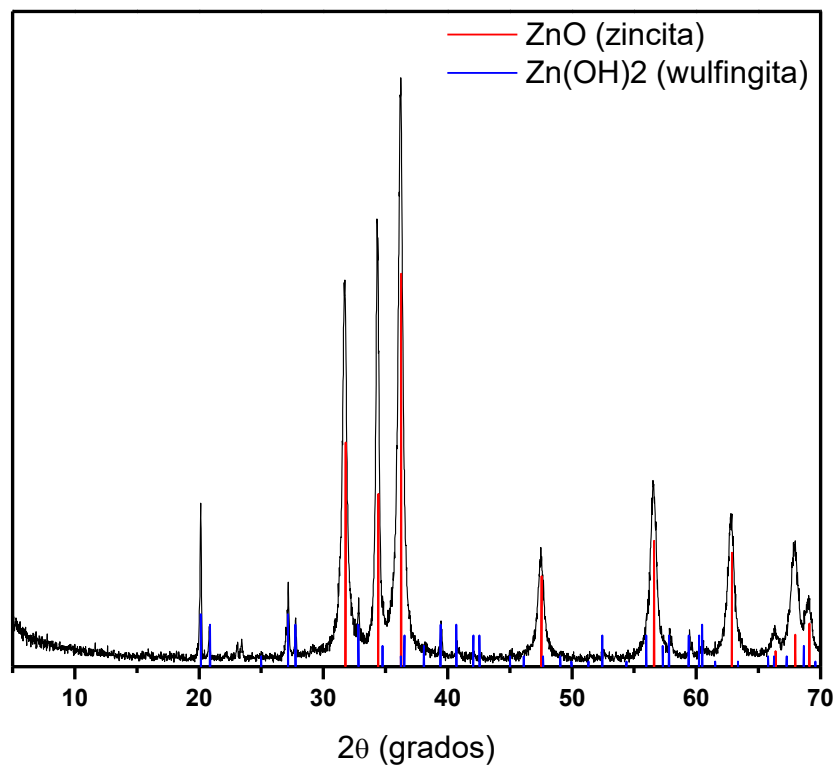


Figura 20. Patrón de difracción de rayos X de polvo de ZnO obtenido a partir de la reacción. Las líneas en rojo corresponden al patrón de difracción de ZnO, en su fase *zincita* (de la base de datos ICDD # 36-1451) y las líneas en azul al patrón de difracción del Zn(OH)₂ en su fase *wulfingita* (de la base de datos ICDD # 38-0385).

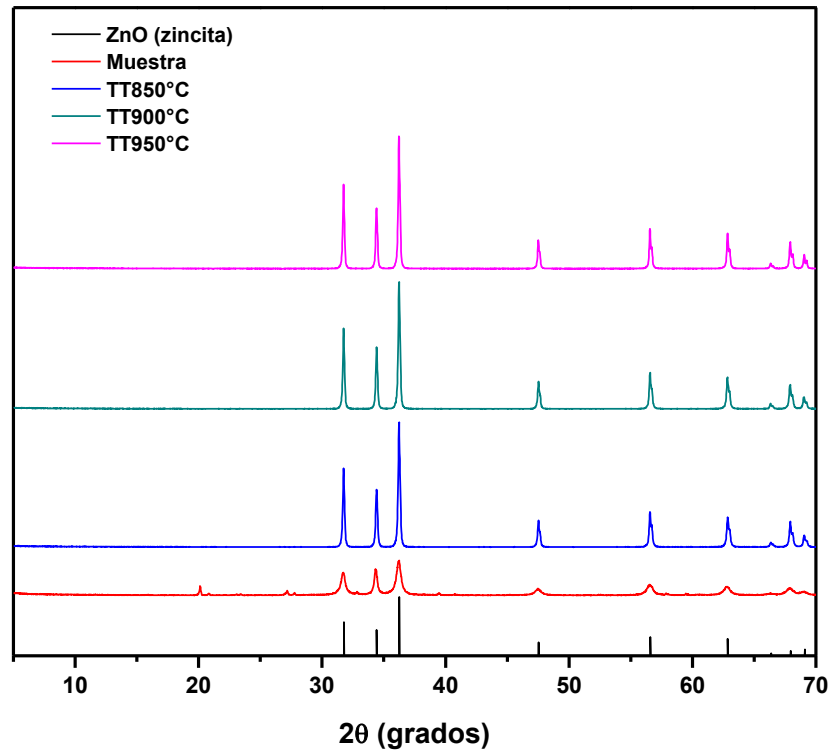


Figura 21. Comparación de los patrones de DRX de polvos tratados térmicamente a 850, 900 y 950 °C, y del polvo obtenido a partir de la reacción. Las líneas en negro, corresponden al patrón de difracción de ZnO, en su fase *zincita* (de la base de datos ICDD # 36-1451).

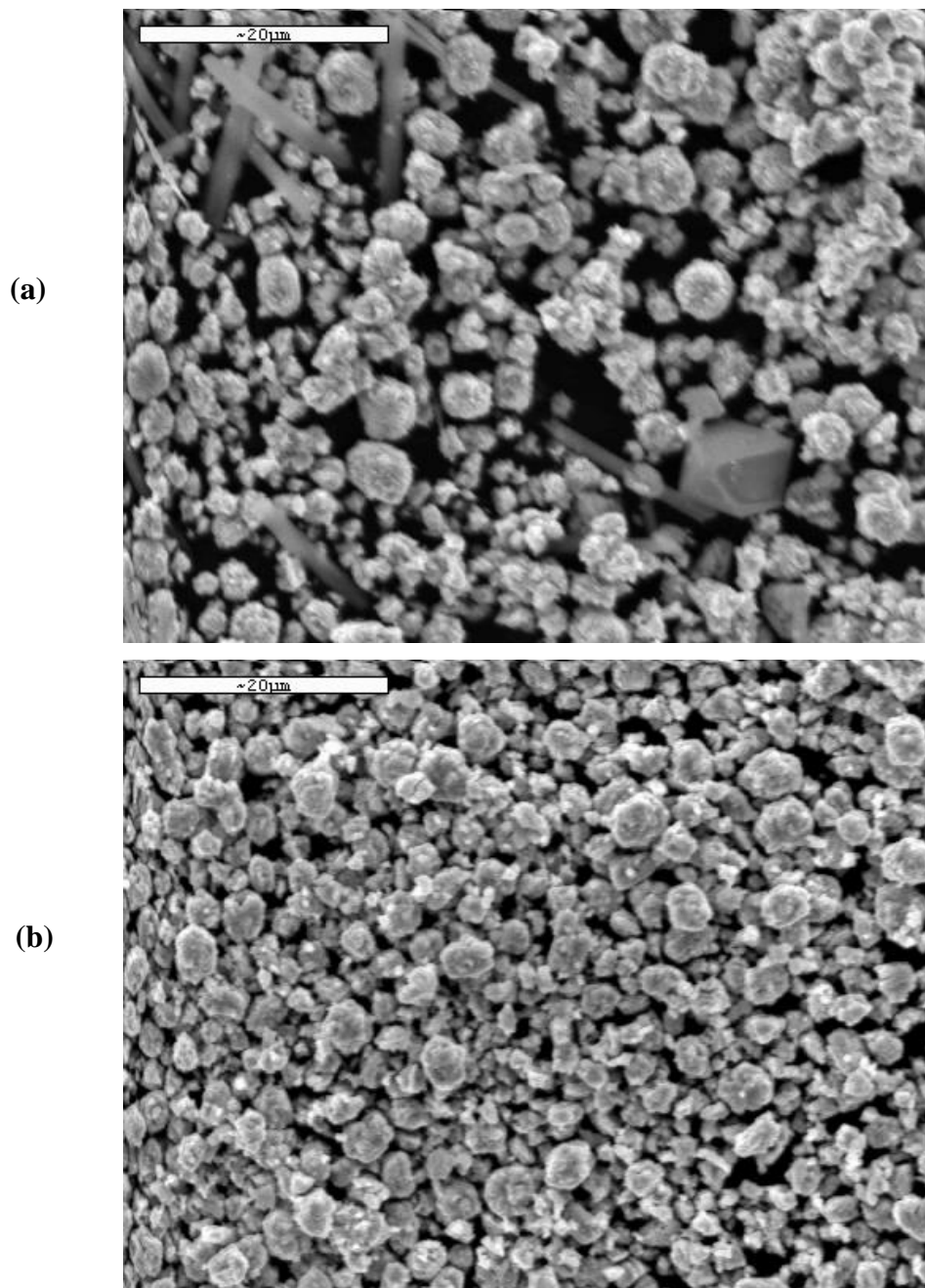


Figura 22. Microscopia electrónica de barrido de polvo de ZnO, a) sin tratar térmicamente y b) tratado térmicamente a 850 °C durante 24 h.

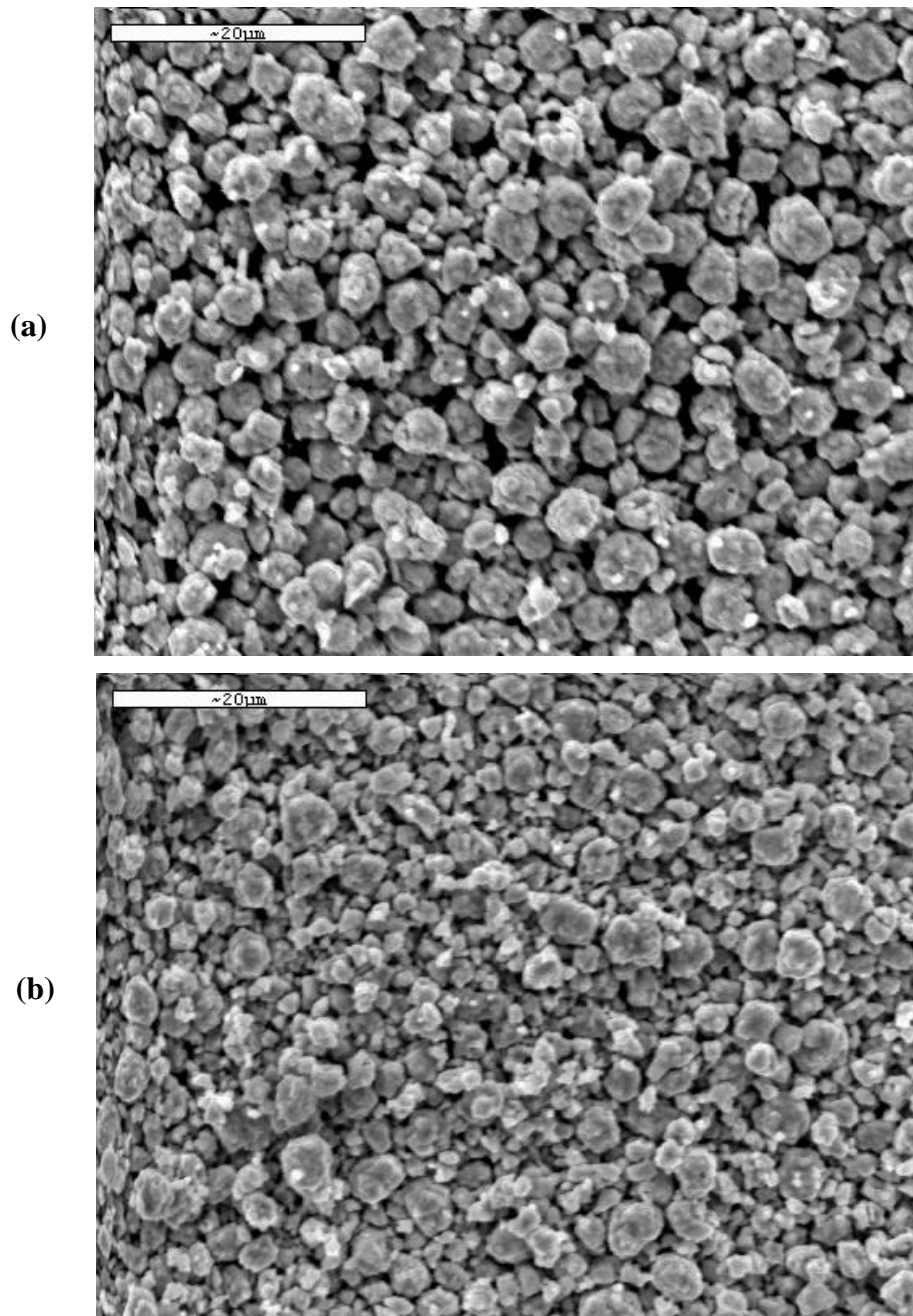


Figura 23. Microscopia electrónica de barrido de polvo de ZnO tratado térmicamente a a) 900 °C y b) 950 °C.

Caracterización Termoluminiscente

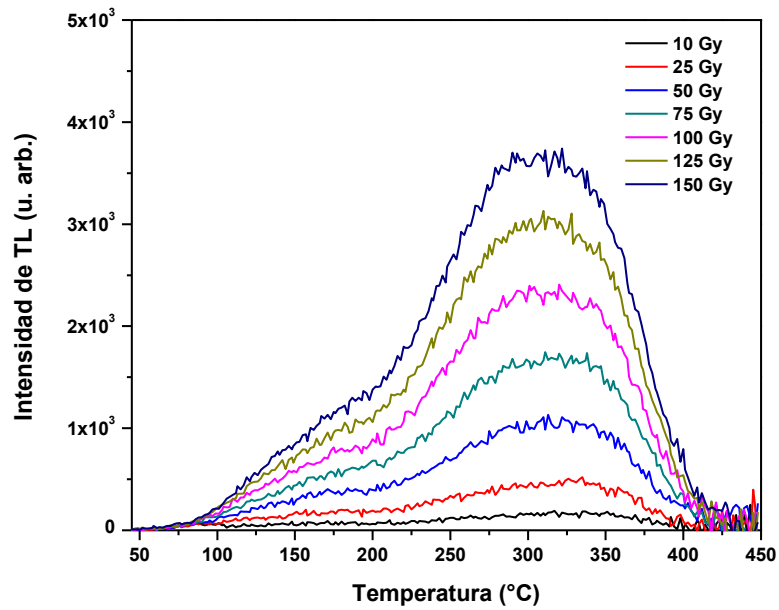
Se evaluaron características del material importantes para su posible aplicación en el área de dosimetría de radiaciones. Estas fueron la respuesta a la dosis, reproducibilidad y estabilidad. Para una caracterización completa del material, se determinaron los parámetros cinéticos relacionados con los estados de atrapamiento presentes en el material, utilizando los métodos anteriormente mencionados. Además, se llevó a cabo la deconvolución de las curvas de brillo a partir de métodos computacionales.

Respuesta a la dosis.

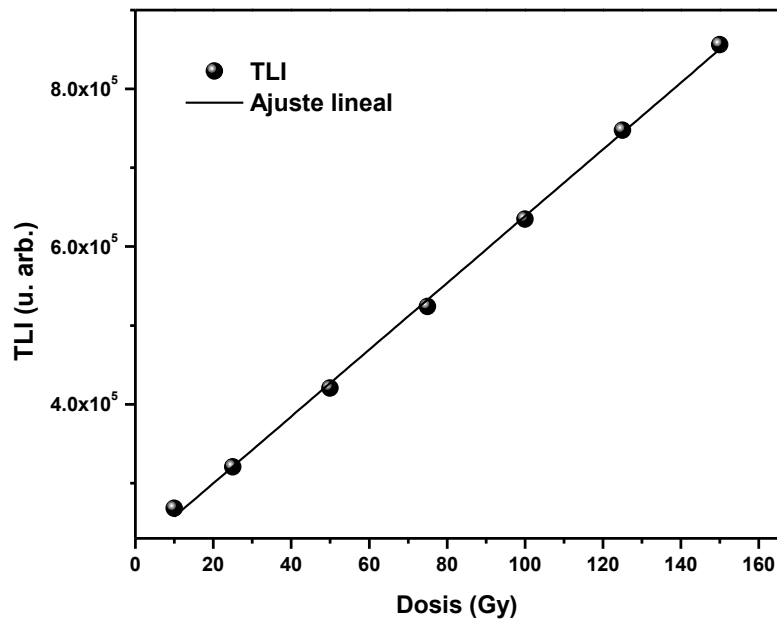
Las características evaluadas en los fósforos con respecto a la respuesta a la dosis fueron: la forma de la curva de brillo y su dependencia con la dosis, la intensidad de luminiscencia persistente y la dosis mínima detectable.

Forma de la curva de brillo y su dependencia con la dosis

La figura 24 (a) exhibe las curvas de brillo de la muestra tratada térmicamente a 850 °C, al ser irradiada en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. En esta figura se puede observar que la curva de brillo característica de la muestra, tienen una forma compleja con emisión desde temperaturas por debajo de 100 °C, un hombro ancho que se prolonga desde ≈ 100 a 200 °C, y un máximo localizado a ≈ 320 °C. La forma de la curva de brillo revela que está compuesta por la superposición de varios picos individuales. Aunque la sensibilidad no permite apreciarlo claramente, parece haber un ligero desplazamiento del máximo de emisión a temperaturas menores. Al aumentar la dosis puede notarse una emisión adicional alrededor de los 400 °C. La figura 24 (b) muestra la dependencia de la intensidad de TL con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis anteriormente mencionado, en la cual se puede observar que la intensidad de TL se incrementa de forma lineal al incrementar la dosis de irradiación.



(a)



(b)

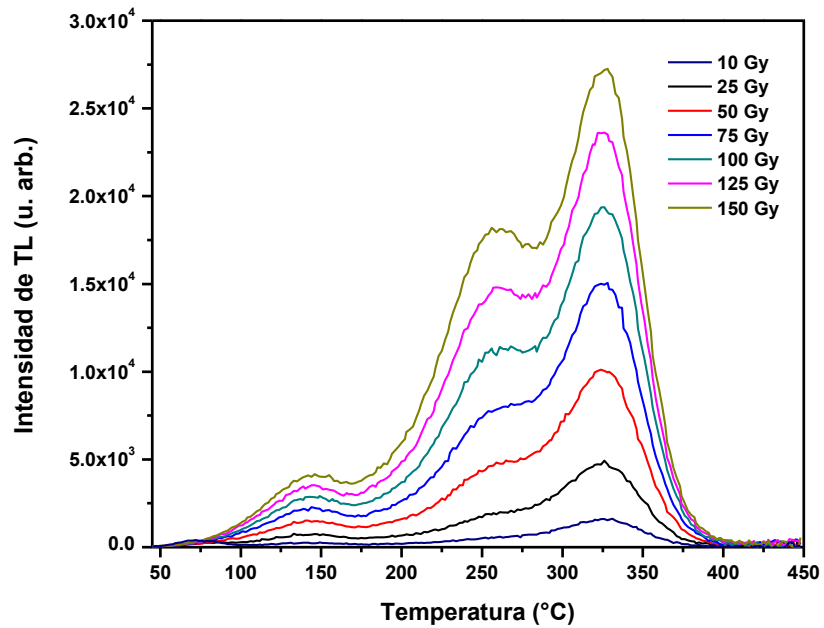
Figura 24. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).

La figura 25 (a) presenta las curvas de brillo de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, al ser irradiada en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. En la figura se observa que la curva de brillo está compuesta por tres máximos, localizados a ≈ 150 , 260 y 325 °C, los cuales van aumentando en intensidad respectivamente. La figura 25 (b), exhibe la dependencia de la TL integrada con respecto a la dosis de irradiación en el mismo intervalo de dosis. Se puede observar que la TL integrada aumenta linealmente a medida que se incrementa la dosis.

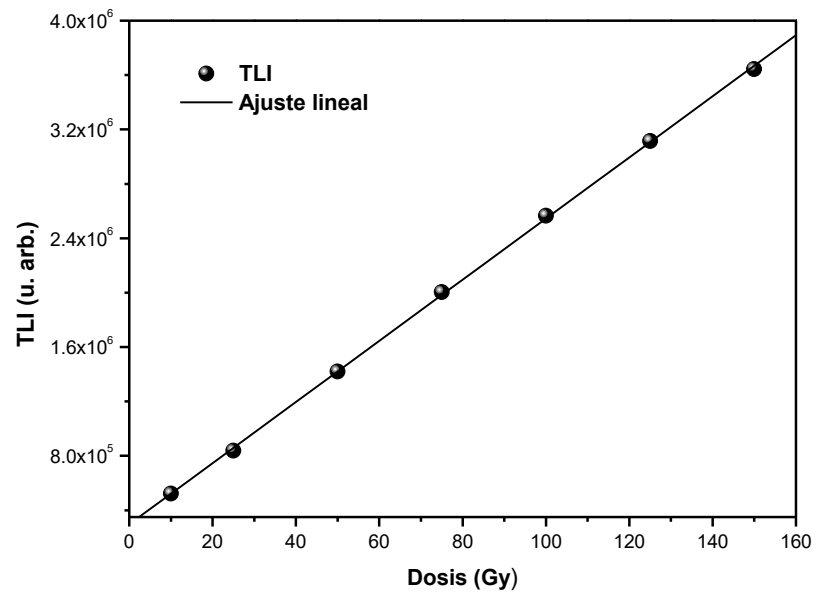
La figura 26 (a) muestra las curvas de brillo de la muestra tratada térmicamente a 950 °C, al ser irradiada en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. En la figura se observa que la curva de brillo es muy similar a la de la muestra tratada térmicamente a 900 °C compuesta también por tres máximos, presentando un desplazamiento de los máximos de emisión a mayores temperaturas, ≈ 170 , 290 y 360 °C, respectivamente. La figura 26 (b), exhibe la dependencia de la TL integrada con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis anteriormente mencionado, observándose, al igual que en las muestras tratadas térmicamente a 850 y 900 °C, un incremento lineal de la intensidad de TL a medida que se aumenta la dosis de irradiación.

En el intervalo de dosis estudiado, la muestra tratada térmicamente a 950 °C presenta una mayor sensibilidad que las muestras tratadas térmicamente a 850 y 900 °C. Sin embargo, los tres distintos fósforos de ZnO estudiados exhiben una respuesta termoluminiscente lineal en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. Este intervalo de dosis es de interés en el área de dosimetría clínica.

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico de 850 a 900 °C se obtiene una mejora drástica en la sensibilidad del ZnO, mientras que la respuesta de TL no es influenciada en la misma proporción al aumentar la temperatura de 900 a 950 °C. Este comportamiento puede relacionarse con un aumento en la población de defectos involucrados en la respuesta de TL de las muestras tratadas a 900 °C en relación con las tratadas a 850 °C.



(a)



(b)

Figura 25. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).

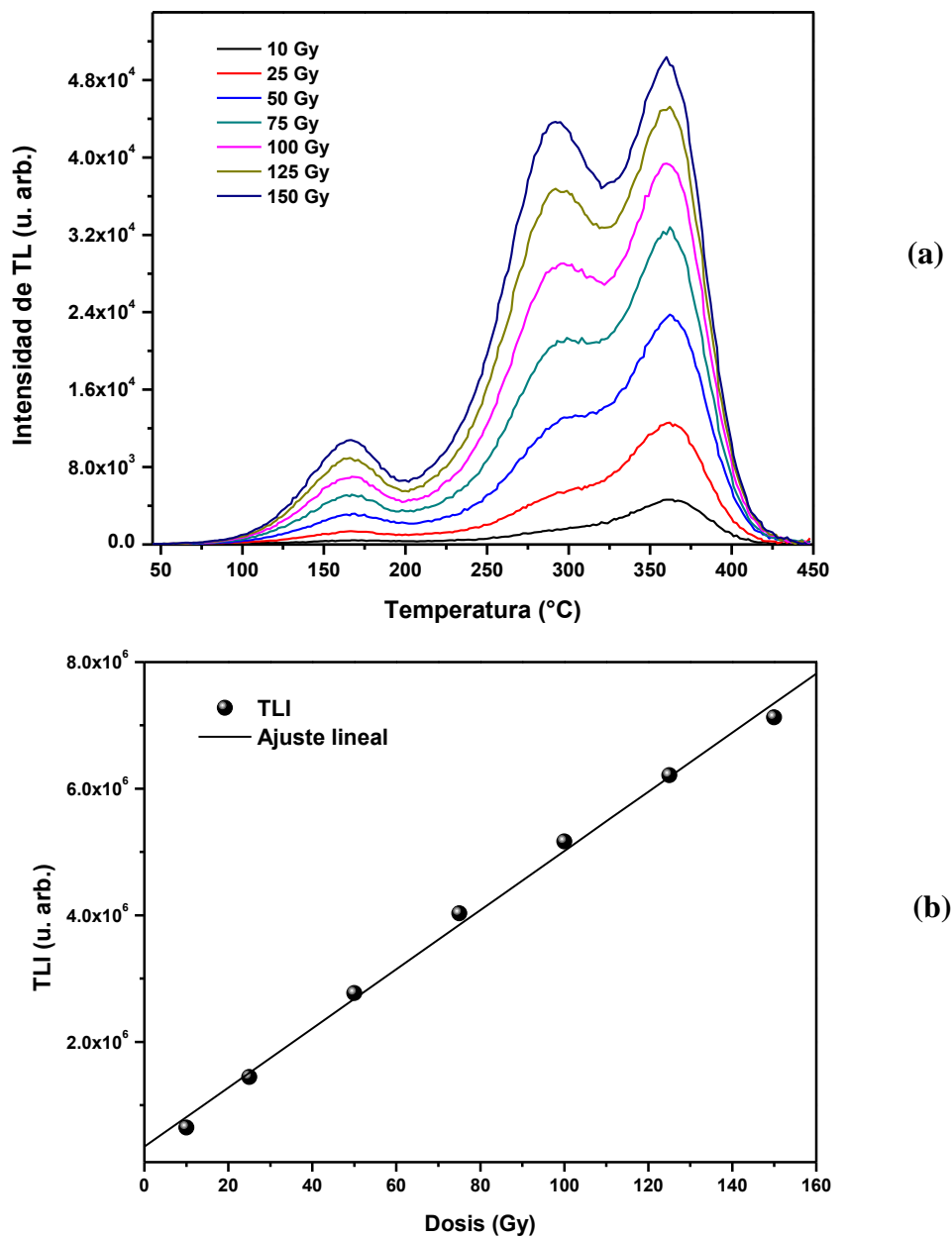
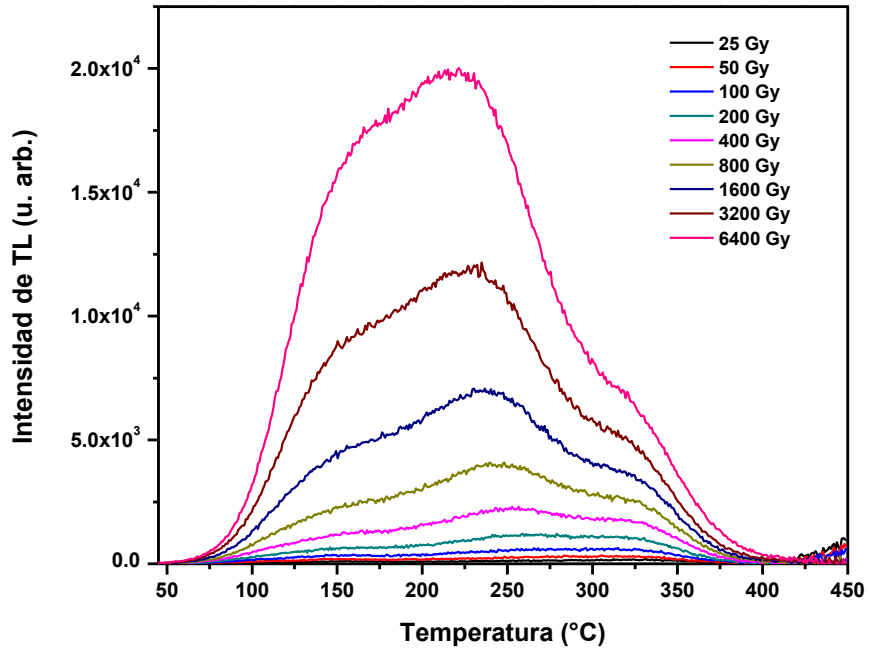


Figura 26. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 10 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).

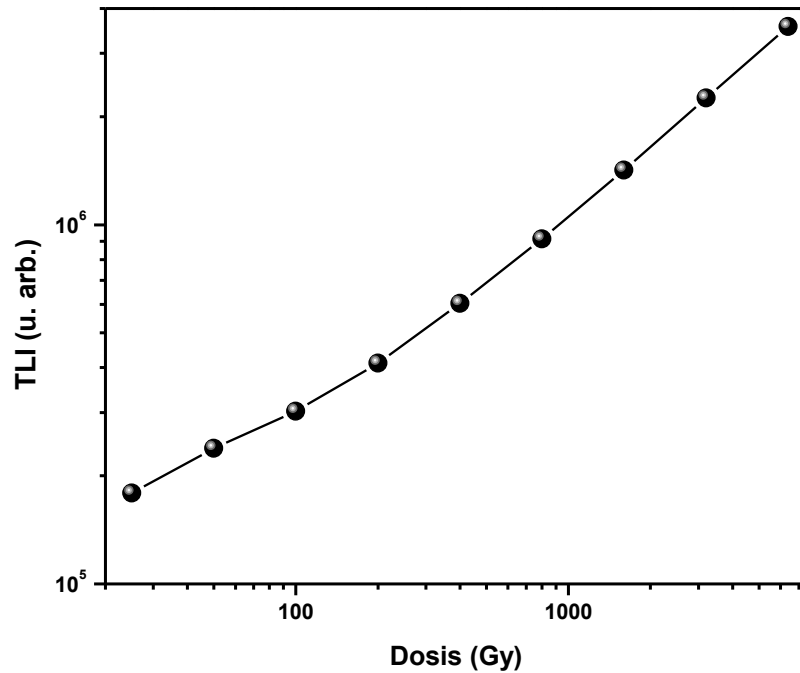
Con el objetivo de determinar el intervalo de dosis en el cual los fósforos sintetizados presentan un comportamiento lineal a la dosis aplicada, se evaluó la respuesta de la señal termoluminiscente en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. La figura 27 (a) muestra la evolución de la curva de emisión termoluminiscente de una muestra tratada térmicamente a 850 °C. Se puede observar que la curva de brillo tiene una forma compleja en la que, a partir de los 200 Gy se observa un máximo localizado a ≈ 230 °C, el cual se hace más predominante al aumentar la dosis. La figura 27 (b), exhibe la dependencia de la intensidad de TL con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis anteriormente mencionado, en la cual se puede observar que la intensidad de TL se incrementa de forma lineal al incrementar la dosis hasta 200 Gy. A dosis mayores, se observa un comportamiento superlineal de la respuesta termoluminiscente.

En la figura 28 (a) se presenta la evolución de la curva de emisión termoluminiscente de una muestra tratada térmicamente a 900 °C, expuesta a una dosis desde 25 a 6400 Gy. Se puede observar que la curva de brillo presenta la misma forma que la figura 25 (a), pero ocurre un cambio en la intensidad relativa de los máximos localizados a ≈ 260 y ≈ 325 °C, ya que se tiene una mayor intensidad del máximo localizado a ≈ 260 °C a partir de los 400 Gy. Este máximo exhibe además un crecimiento más pronunciado a medida que se incrementa la dosis. La figura 28 (b) exhibe la dependencia de la TL integrada con respecto a la dosis de irradiación, observándose un comportamiento lineal hasta los 800 Gy. A dosis mayores se presenta un comportamiento sublineal de la respuesta termoluminiscente, indicando indicios de saturación en la muestra. De la figura 28 (a), puede notarse que la saturación de la respuesta de TL ocurre primero en la emisión de TL desde 300 °C.

La figura 29 (a) muestra la evolución de la curva de emisión termoluminiscente de una muestra tratada térmicamente a 950 °C, expuesta a irradiación beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. Puede observarse que la curva de brillo mantiene la misma forma que la figura 26 (a). Al igual que en la muestra tratada térmicamente a 900 °C, se observa un cambio en la intensidad relativa de los picos de la curva, presentándose un mayor incremento en los máximos localizados a ≈ 170 y 290 °C a medida que se aumenta la dosis, siendo el

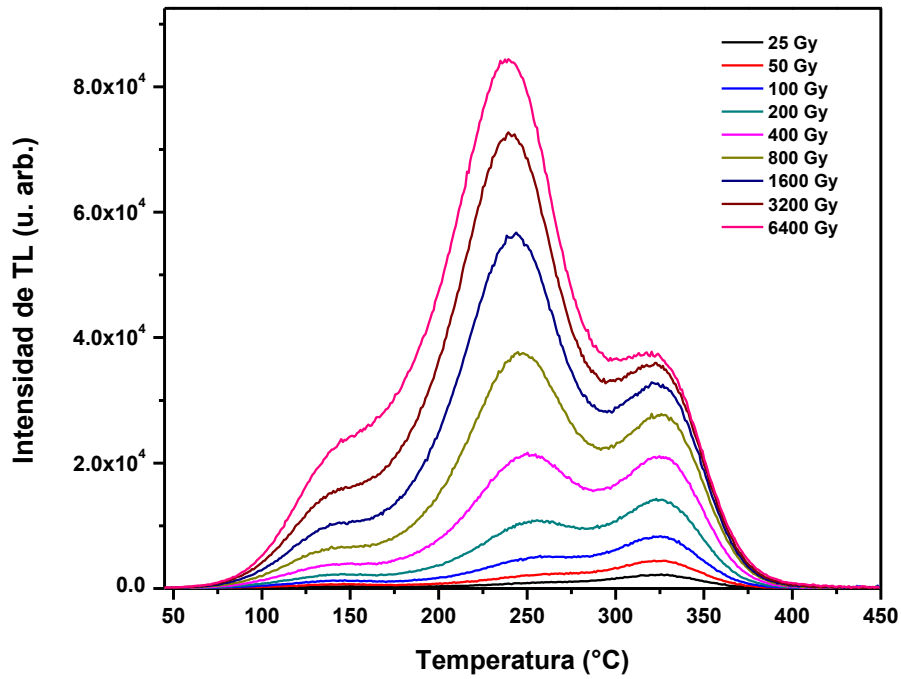


(a)

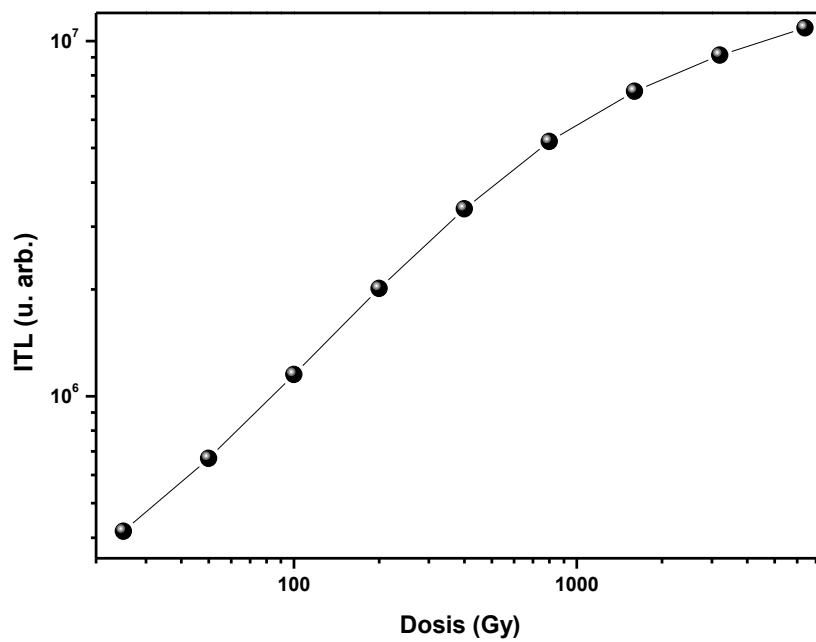


(b)

Figura 27. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).

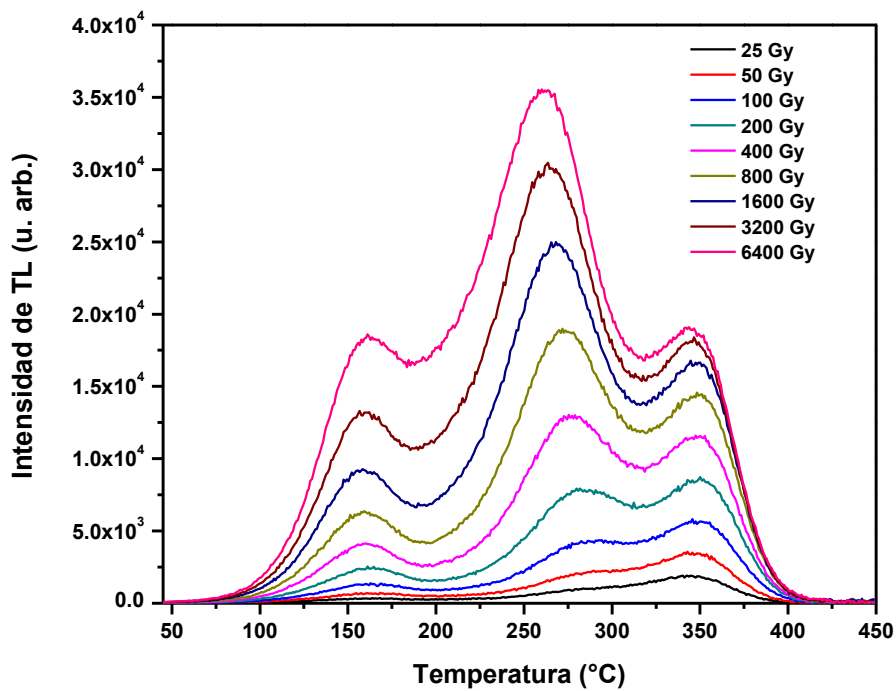


(a)

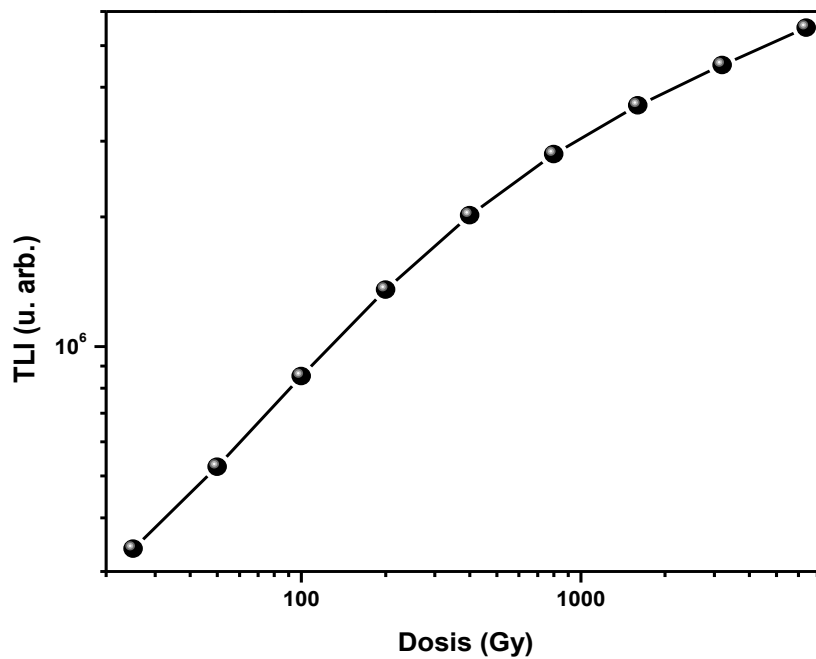


(b)

Figura 28. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).



(a)



(b)

Figura 29. (a) Curvas de brillo de una muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C, al ser expuesta a irradiación con partículas beta en el rango de dosis de 25 a 6400 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a).

máximo localizado a ≈ 290 °C el de mayor intensidad. La figura 29 (b), presenta la dependencia de la TL integrada con respecto a la dosis de irradiación. Al igual que para las muestras tratadas térmicamente a 900 °C, se observa un comportamiento lineal hasta 800 Gy, y un comportamiento sublineal a dosis mayores.

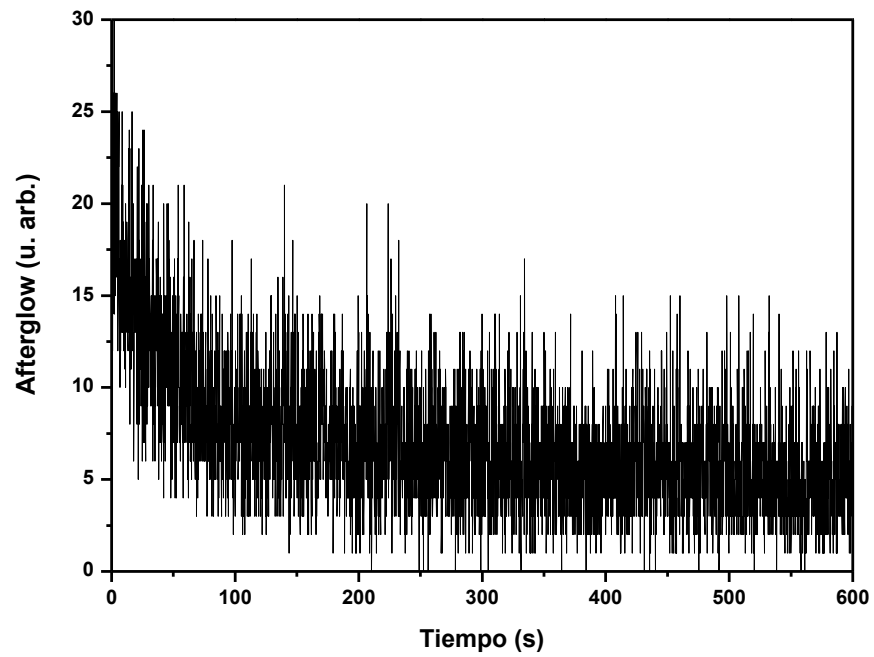
De acuerdo a las curvas de brillo presentadas en las figuras 27 - 29 (a), el máximo de mayor intensidad en cada una de las curvas de brillo, se localiza dentro del intervalo de temperatura idóneo para dosimetría de radiaciones (200 – 250 °C). Además, las muestras tratadas térmicamente a 900 y 950 °C, presentan un comportamiento de la respuesta de TL lineal hasta niveles de radiación elevados, lo cual les da la posibilidad de ser utilizados en distintas aplicaciones.

Luminiscencia persistente.

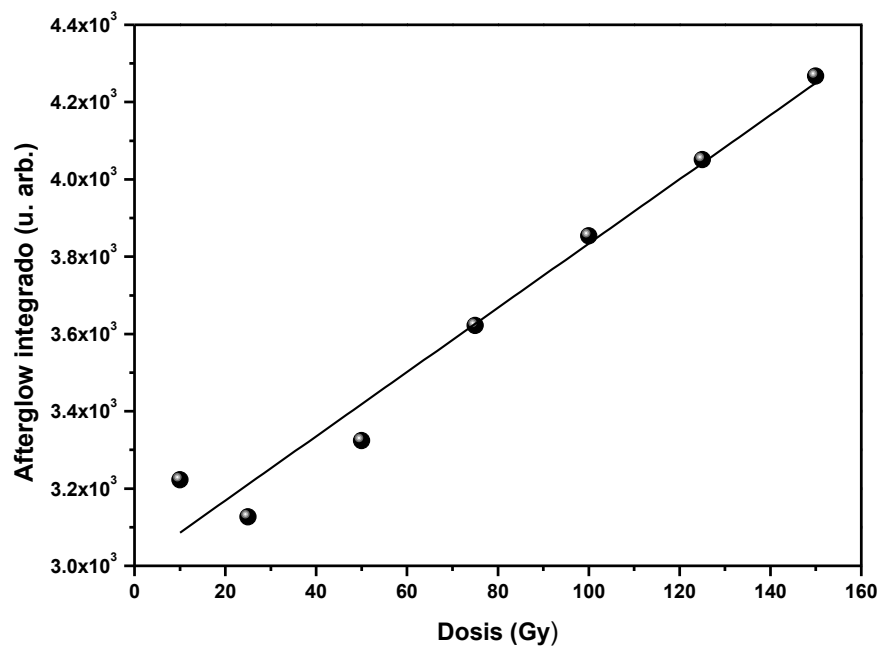
La figura 30 (a) muestra la intensidad de luminiscencia persistente o afterglow (AG) de una muestra tratada térmicamente a 850 °C después de ser expuesta a una dosis de 100 Gy. En la figura se observa que la intensidad de AG es muy baja y que esta decae alrededor de unos 50 segundos después de haber quitado la fuente de excitación. La figura 30 (b), exhibe la dependencia de la intensidad de AG con respecto a la dosis de irradiación en el rango de dosis de 10 a 150 Gy, mostrando un incremento de la intensidad al aumentar la dosis, sin indicios de saturación.

La figura 31 (a) presenta la intensidad de AG de una muestra tratada térmicamente a 900 °C al ser expuesta a una dosis de 100 Gy. En la figura se observa que la intensidad de AG es mayor que la de la muestra tratada térmicamente a 850 °C, pero sigue siendo poco intensa. Puede notarse desaparece alrededor de los 200 segundos después de haber quitado la fuente de excitación. La figura 31 (b), exhibe la dependencia de la intensidad de AG con respecto a la dosis de irradiación en el rango de dosis de 10 a 150 Gy, mostrando un incremento de la intensidad al aumentar la dosis, sin mostrar indicios de saturación.

La figura 32 (a) presenta la intensidad de AG de una muestra tratada térmicamente a 950 °C después de ser expuesta a una dosis de 100 Gy. Puede



(a)



(b)

Figura 30. (a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 850 °C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).

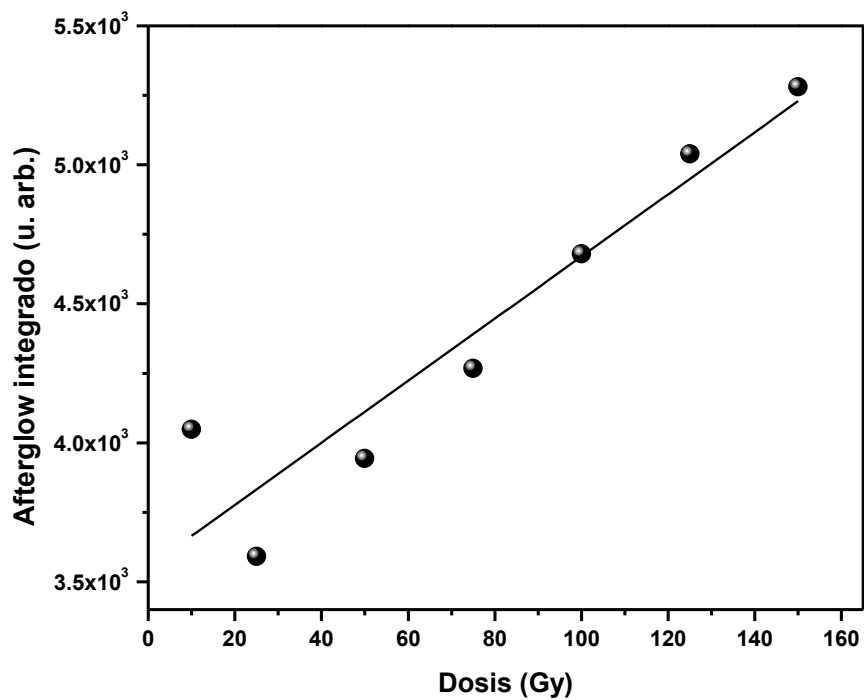
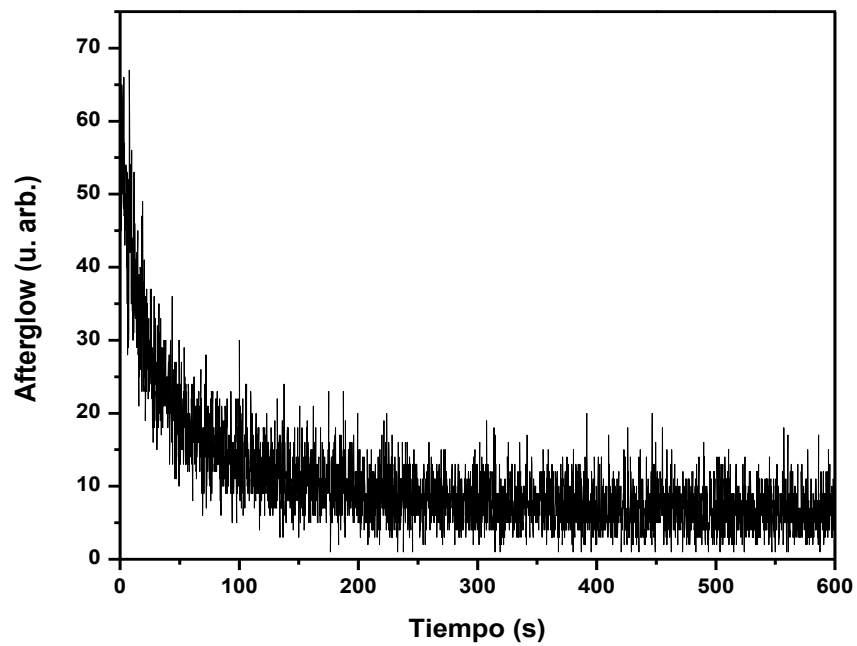


Figura 31. (a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 900 °C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).

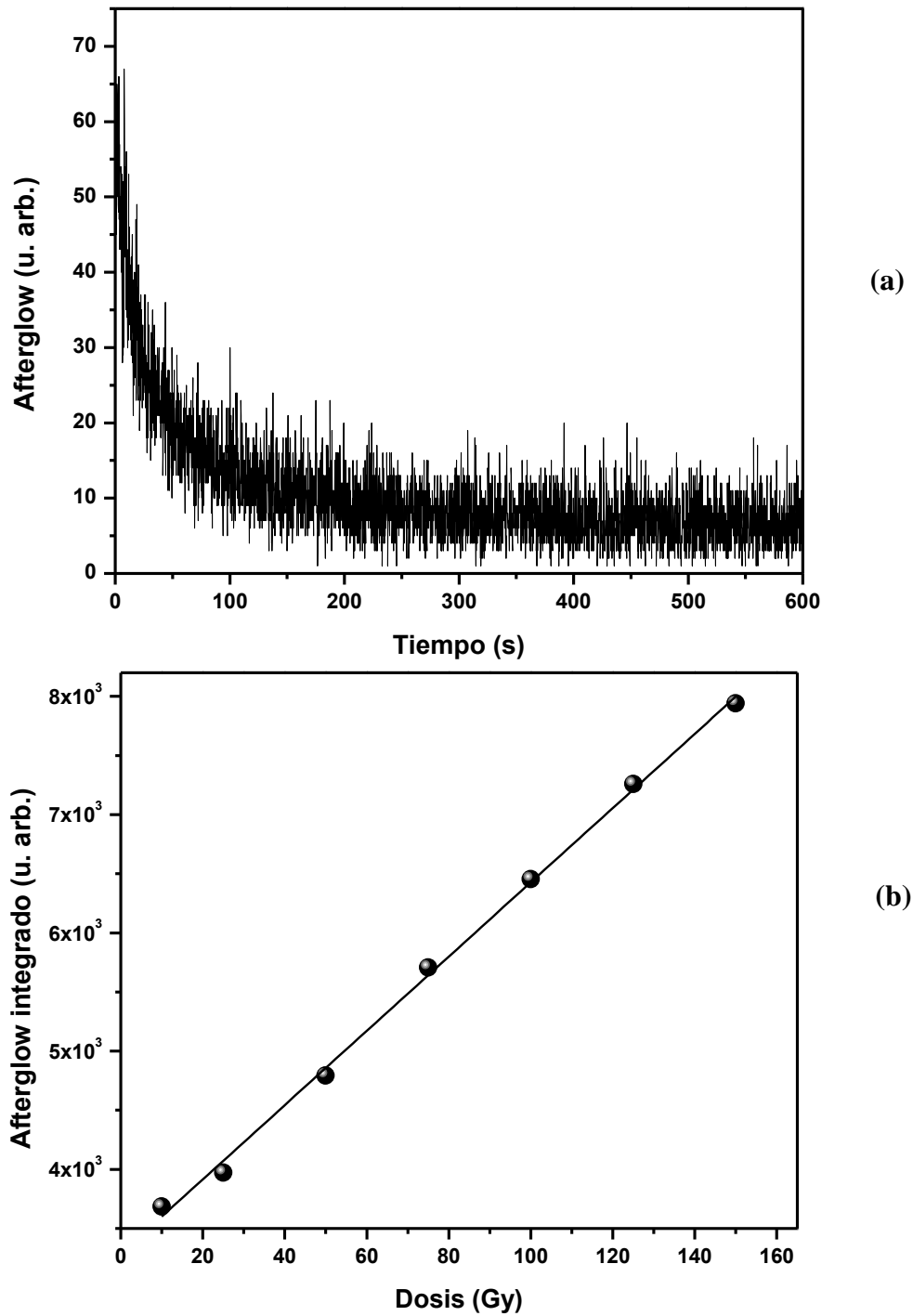


Figura 32. (a) Luminiscencia persistente de una muestra tratada térmicamente a 950 °C, al ser irradiada a una dosis 100 Gy. (b) Dependencia de la intensidad de luminiscencia persistente con respecto a la dosis de irradiación en el intervalo de dosis de 10 a 150 Gy. Los puntos en (b) se obtienen integrando el área bajo la curva de (a).

observarse un comportamiento similar al de la muestra tratada térmicamente a 900 °C. Sin embargo en este caso la señal de AG se extingue alrededor de los 150 segundos después de haber quitado la fuente de excitación. La figura 32 (b), exhibe la dependencia de la intensidad de AG con respecto a la dosis de irradiación en el mismo rango de dosis evaluado para las muestras anteriores, mostrando un incremento lineal de la intensidad al aumentar la dosis, sin mostrar indicios de saturación.

En los tres casos, la señal de AG es poco intensa, mostrando un decaimiento muy pronunciado, por lo tanto, una disminución de la señal de AG en intervalos de tiempo muy cortos. La muestra sinterizada a 950 °C, presenta una mejor respuesta de AG con respecto a la dosis en comparación con las demás muestras. Dada la respuesta lineal y tomando en cuenta la sensibilidad, pudiera valer la pena un estudio posterior para evaluar la posibilidad de aplicar las muestras tratadas térmicamente a 900 y 950 °C para dosimetría no termoluminiscente basada en el fenómeno de luminiscencia persistente.

Dosis mínima detectable.

Se calculó la dosis mínima detectable (D_{MD}) para cada fósforo de ZnO obtenido, utilizando el procedimiento mencionado anteriormente en los aspectos teóricos.

D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 850 °C. La muestra fue irradiada a una dosis de 100 Gy de partículas beta. En la tabla 1 se muestra la lectura de 10 muestras. En la columna dos, se presenta la lectura de fondo previa a la irradiación de la muestra, mientras que en la columna tres se muestra las lecturas obtenidas después de que la muestra fue irradiada y la columna cuatro nos da la información de las lecturas netas obtenidas de la muestra irradiada.

El valor promedio de las 10 lecturas es $\bar{M} = 215451.8$, con una desviación estándar de $\sigma = 7381.82$.

El Factor de calibración es:

$$\Phi_c = \frac{100}{215451.8} = 4.64 \times 10^{-4} \text{ Gy/unidades del lector de TL,}$$

con un error de:

Tabla 1. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 850 °C.

N° de medición	M_0 (Lectura de fondo)	M_i (lectura después irradiación)	$M_i - M_{0i}$
1	247594	475358	227764
2	258728.5	465239.5	206511
3	263361	467792.5	204431.5
4	255894	466492	210598
5	251880	468063.5	216183.5
6	252135	464585.5	212450.5
7	254810.5	476446	221635.5
8	260713.5	484286.5	223573
9	272936	488766	215830
10	277431.5	492972.5	215541
\bar{M}	259548.4		215451.8
σ	9475.54		7381.82

$$\frac{\Delta\Phi_c}{\Phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = 29.187$$

y,

$$\Delta\Phi_c = 29.187 \times 4.64 \times 10^{-4} = 0.0135 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

Finalmente tenemos:

$$\Delta\Phi_c = 4.64 \times 10^{-4} \pm 0.0135 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

$$D_{MD} = 3(9475.54) \times (4.64 \times 10^{-4}) = 13.2 \text{ Gy.}$$

D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 900 °C. La muestra fue irradiada a una dosis de 75 Gy. En la tabla 2 se muestra la lectura de 10 muestras. En este caso, el valor promedio de las 10 lecturas es $\bar{M} = 867966.85$, con una desviación estándar de $\sigma = 9942.35$.

El Factor de calibración es:

$$\Phi_c = \frac{75}{867966.85} = 8.64 \times 10^{-5} \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

Con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_c}{\Phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = 87.3$$

y,

$$\Delta\Phi_c = 87.3 \times 8.64 \times 10^{-5} = 0.0075 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

Finalmente tenemos:

$$\Delta\Phi_c = 8.64 \times 10^{-5} \pm 0.0075 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

$$D_{MD} = 3(7085,24) \times (8.64 \times 10^{-5}) = 1.84 \text{ Gy.}$$

D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 950 °C. La muestra fue irradiada a una dosis de 75 Gy de partículas beta. El valor promedio de las 10 lecturas es $\bar{M} = 1408914$, con una desviación estándar de $\sigma = 4117.34$.

Con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_c}{\Phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = 342.2$$

y,

Tabla 2. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 900 °C.

N° de medición	M_0 (Lectura de fondo)	M_i (lectura después irradiación)	$M_i - M_{0i}$
1	337074	1.23×10^6	8.92×10^5
2	344106.5	1.22×10^6	8.73×10^5
3	352128.5	1.21×10^6	8.63×10^5
4	350698	1.22×10^6	8.65×10^5
5	356622	1.22×10^6	8.64×10^5
6	349338.5	1.22×10^6	8.67×10^5
7	352286	1.22×10^6	8.65×10^5
8	358186.5	1.22×10^6	8.58×10^5
9	360285.5	1.24×10^6	8.75×10^5
10	357466	1.22×10^6	8.58×10^5
\bar{M}	351819.15		867966.85
σ	7085.24		9942.35

Tabla 3. Datos obtenidos para el cálculo de la D_{MD} de ZnO tratado térmicamente a 950 °C.

N° de medición	M_0 (Lectura de fondo)	M_i (lectura después irradiación)	$M_i - M_{0i}$
1	199885.5	1.60×10^6	1.40×10^5
2	212349.5	1.61×10^6	1.40×10^5
3	213169	1.63×10^6	1.41×10^5
4	220691.5	1.63×10^6	1.41×10^5
5	219877	1.63×10^6	1.41×10^5
6	223179.5	1.63×10^6	1.41×10^5
7	222315.5	1.63×10^6	1.41×10^5
8	222815	1.63×10^6	1.41×10^5
9	232986	1.64×10^6	1.41×10^5
10	232541.5	1.64×10^6	1.41×10^5
\bar{M}	219981		1408914
σ	9772.96		4117.34

$$\Delta\Phi_c = 342.2 \times 5.32 \times 10^{-5} = 0.0182 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

Finalmente tenemos:

$$\Delta\Phi_c = 5.32 \times 10^{-5} \pm 0.0182 \text{ Gy/ unidades del lector de TL,}$$

$$D_{MD} = 3(9772.96) \times (5.32 \times 10^{-5}) = 1.56 \text{ Gy.}$$

Reproducibilidad.

Se evaluó la sensibilidad de los fósforos en ciclos sucesivos de irradiación lectura, con el fin de evaluar su reusabilidad. Para estos ciclos, se utilizó la misma dosis de irradiación. En la figura 33 se presentan los resultados obtenidos por los fósforos para diez ciclos de irradiación-lectura. Como puede observarse, las muestras tratadas térmicamente a 900 y 950 °C exhiben una mayor estabilidad. Es importante señalar, que para ninguno de los tres materiales obtenidos, fue necesario realizar un tratamiento térmico o procedimiento de annealing externo para eliminar la TL residual del material; debido a que una lectura de TL es suficiente para borrar la señal inducida por la radiación. Una segunda lectura, muestra que no existe TL residual.

Estabilidad.

Para evaluar la capacidad para almacenar a largo plazo la energía de radiación absorbida de los fósforos, se estudió el desvanecimiento de la TL (fading) como función del tiempo transcurrido entre irradiación y la correspondiente lectura de TL. Las muestras irradiadas se mantuvieron en oscuridad y a temperatura ambiente por periodos de hasta 96 horas. La figura 34 (a) muestra el comportamiento de la curva de brillo de una pastilla de ZnO tratada térmicamente a 850 °C, expuesta a una dosis de 100 Gy, a medida que se incrementa el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. En la figura se puede observar que existe una mayor disminución de la intensidad del máximo localizado a menor temperatura. La figura 34 (b) exhibe la curva de decaimiento de la TL integrada, en la cual observa que no se presenta una alta disminución en la intensidad de la TL después de 96 horas entre la exposición y la medición de la TL, presentándose una disminución del 22 % de la intensidad inicial.

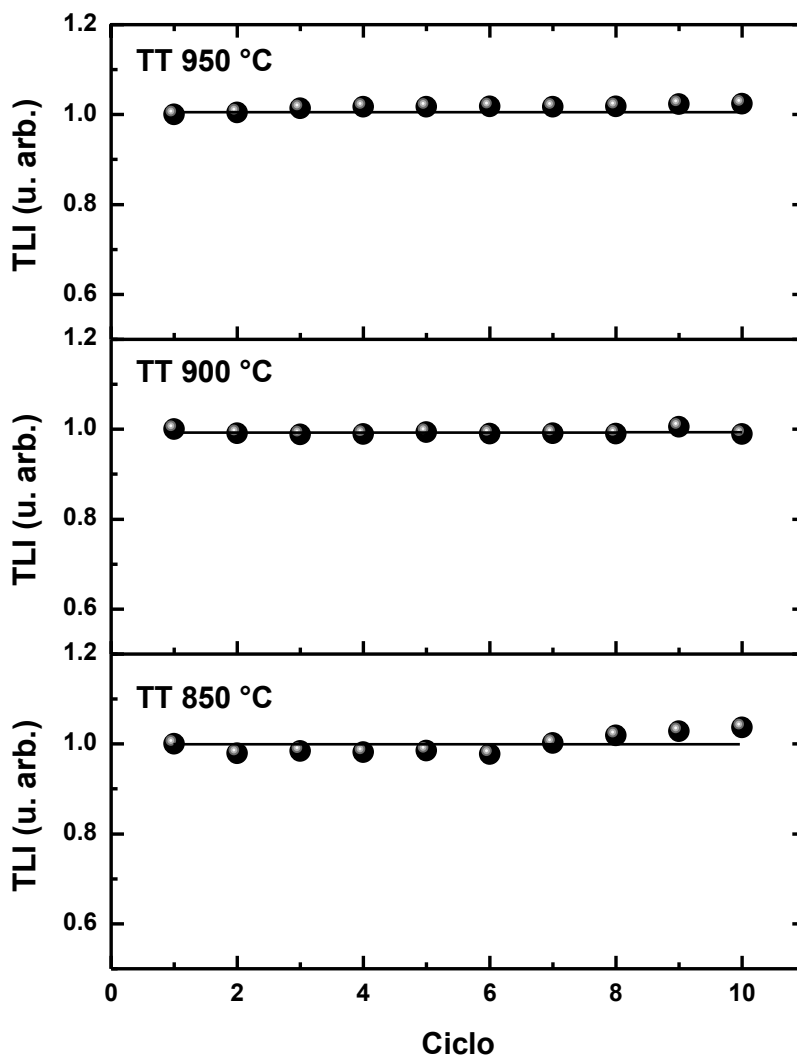


Figura 33. TL integrada medida en diez ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de muestras de ZnO tratadas térmicamente a 850, 900 y 950 °C por 24 h en aire. La muestra tratada a 850 °C se irradió a 100 Gy para cada ciclo, mientras que para las tratadas a 900 y 950 °C se utilizó una dosis de 75 Gy.

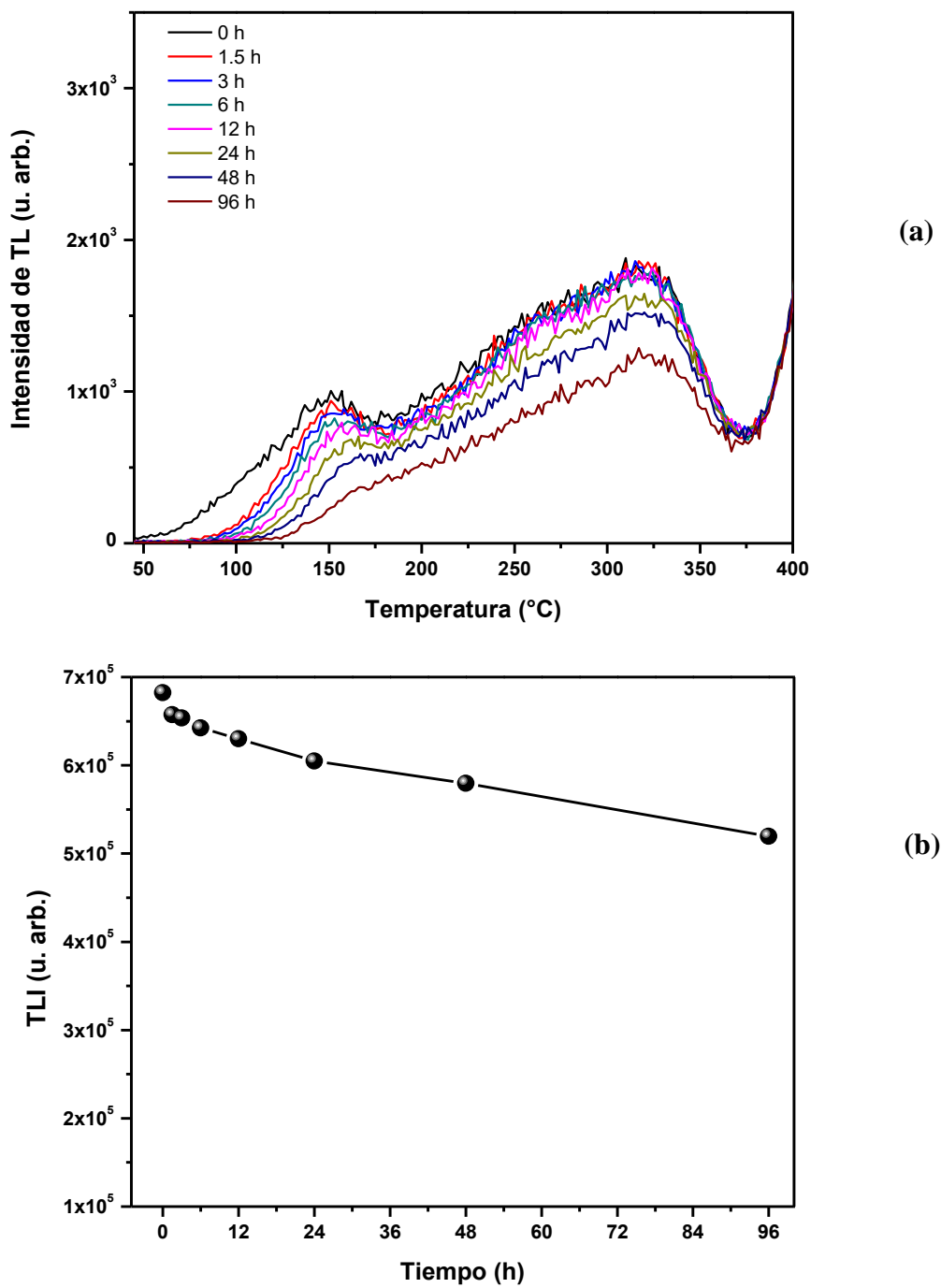


Figura 34. Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C en un periodo de 4 días.

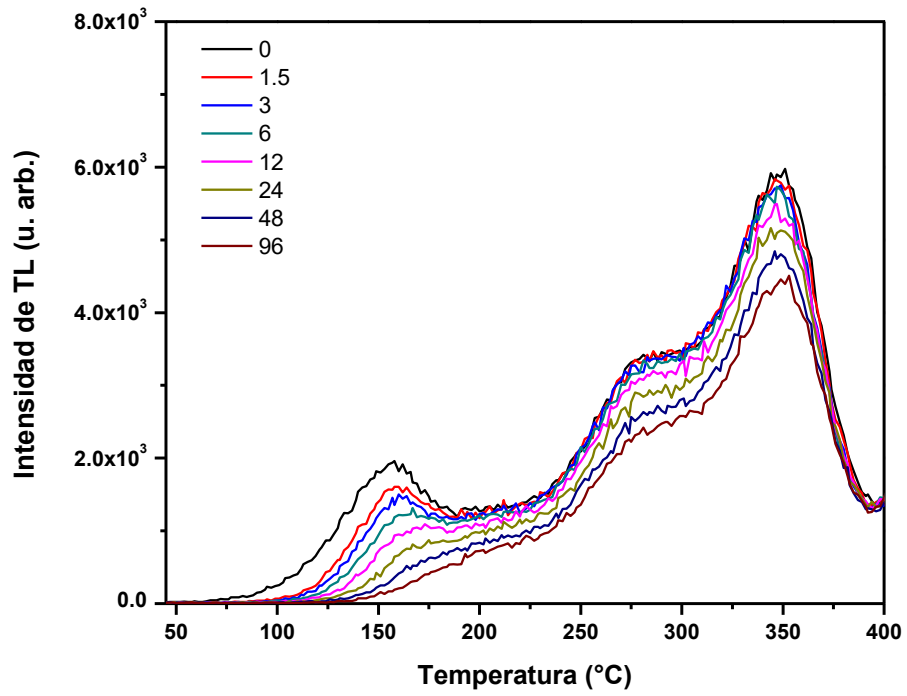
La figura 35 (a) muestra el comportamiento de la curva de brillo de una pastilla de ZnO tratada térmicamente a 900 °C, a medida que se incrementaba el tiempo entre la irradiación y la lectura de la señal de TL. En la imagen se observa una disminución casi total en pico localizado a más baja temperatura, mientras que los picos localizados a ≈ 260 y 325 °C, presentan una disminución menor de la intensidad de TL. La figura 35 (b) exhibe la curva de decaimiento de la TL integrada, en la cual se observa que no existe una alta disminución en la intensidad de la TL después de 96 horas entre la exposición y la medición de la TL, presentándose una disminución del 28% de la intensidad inicial. Además se puede observar que se presenta una estabilidad en el decaimiento de la señal, presentando una disminución de solo el 6% entre los últimos dos puntos.

En la figura 36 (a) se presenta el comportamiento de la curva de brillo de una pastilla de ZnO tratada térmicamente a 950 °C, a medida que se incrementa el tiempo entre la exposición y la lectura de la señal de TL. En la figura se observa, al igual que en la muestra tratada térmicamente a 900 °C, que el máximo localizado a más baja temperatura casi desaparece después de 96 horas, mientras que los máximos localizados a mayor temperatura presentan una disminución de la intensidad en menor porcentaje. La figura 36 (b) exhibe la curva de decaimiento de la TL integrada, donde se puede observar un decaimiento más pronunciado que para las muestras tratadas a 850 y 900 °C, presentando una disminución del 45 % de la intensidad inicial después de 96 horas transcurridas entre la exposición y la medición de la TL.

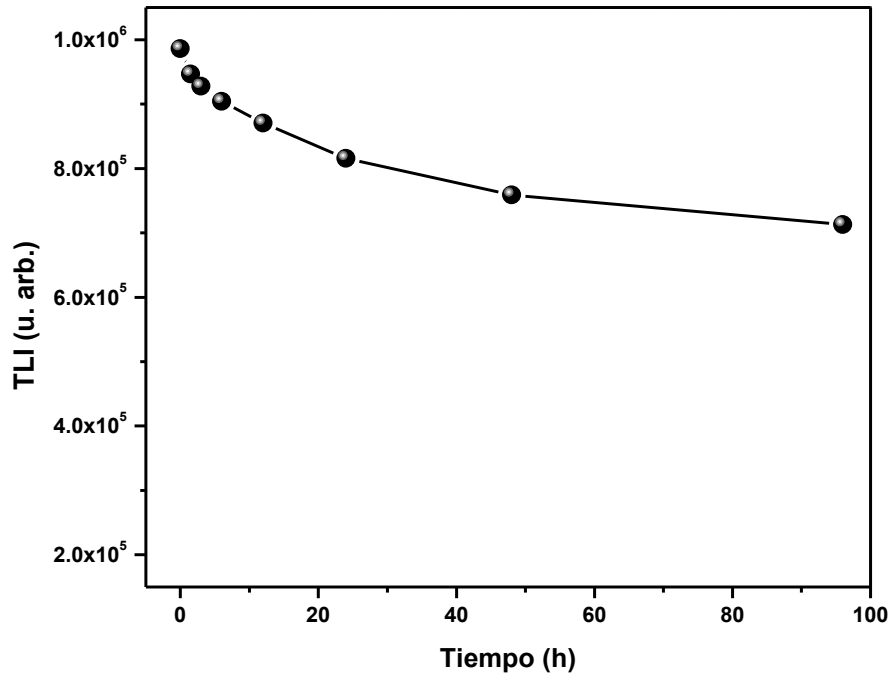
Número atómico efectivo.

Es importante conocer el número atómico efectivo (Z_{ef}) del material antes de que sea utilizado como dosímetro de radiaciones, con el objetivo de obtener una idea de la respuesta de TL esperada utilizando fuentes radiactivas de diferentes energías. Debido a lo anterior, se calculó el Z_{ef} del ZnO utilizando el método desarrollado en los aspectos teóricos.

Cálculo de Z_{ef} para el ZnO. Un mol de compuesto contiene 6.02×10^{23} componentes. Por lo tanto, 1 mol de ZnO contiene 6.02×10^{23} átomos de Zn y 6.02×10^{23} átomos de O. El número de electrones de cada tipo de átomo en un mol



(a)



(b)

Figura 35. Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C en un periodo de 4 días.

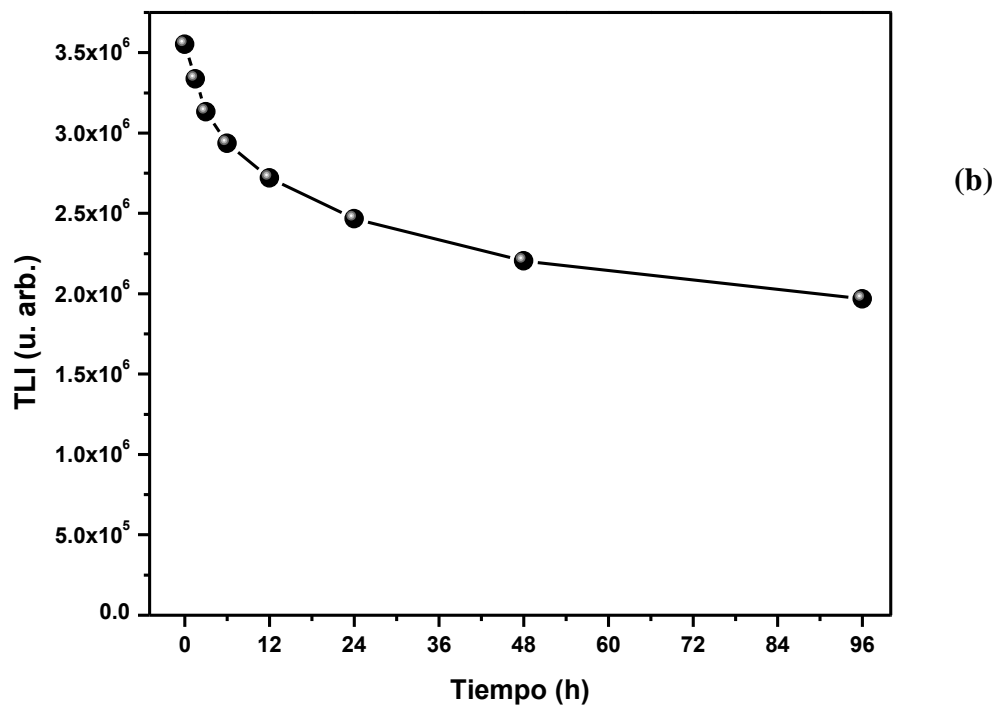
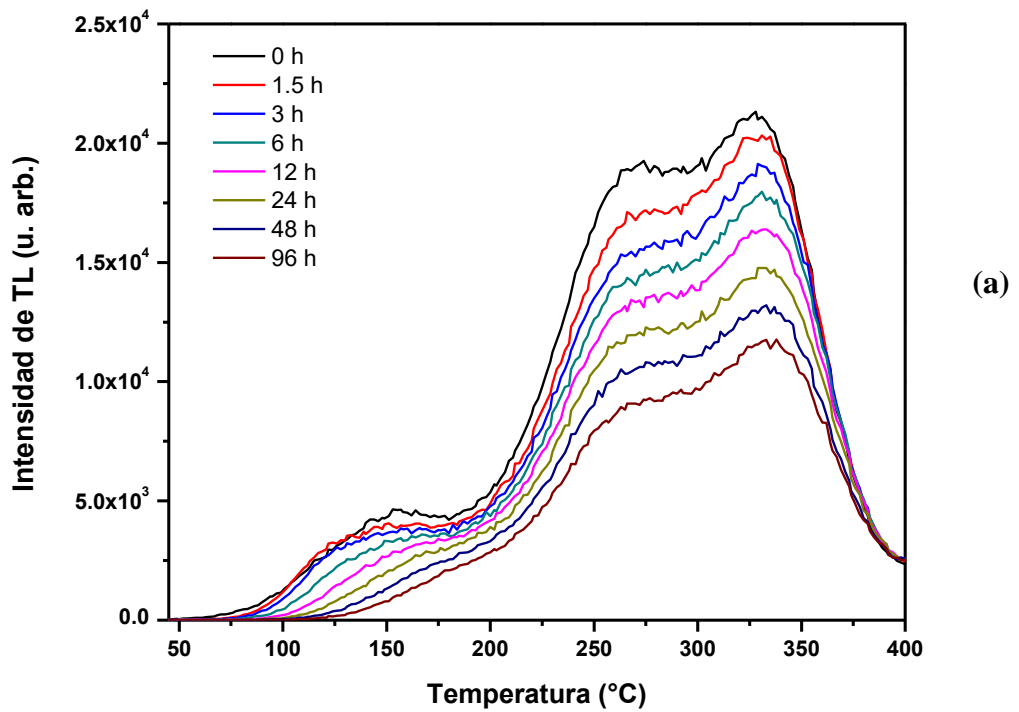


Figura 36. Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL de la muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C en un periodo de 4 días.

está dado por el número atómico del elemento multiplicado por el número de átomos:

$$n_{Zn} = 6.02 \times 10^{23} \cdot 30 = 1.806 \times 10^{25};$$

$$n_O = 6.02 \times 10^{23} \cdot 8 = 4.816 \times 10^{24}$$

La cantidad total de electrones en el ZnO es 2.288×10^{25}

El contenido parcial, a_i , son respectivamente

$$a_{Zn} = \frac{n_i(Z_i)}{\sum_i n_i(Z_i)} = \frac{1.806 \times 10^{25}}{2.288 \times 10^{25}} = 0.79$$

$$a_O = \frac{n_i(Z_i)}{\sum_i n_i(Z_i)} = \frac{4.816 \times 10^{24}}{2.288 \times 10^{25}} = 0.21$$

entonces,

$$Z_{Zn}^{2.94} = 30^{2.94} = 22015.9$$

$$Z_O^{2.94} = 8^{2.94} = 451.94$$

por lo cual

$$a_{Zn} \cdot Z_{Zn}^{2.94} = 0.79 \cdot 22015.9 = 17392.56$$

$$a_O \cdot Z_O^{2.94} = 0.21 \cdot 451.94 = 94.9$$

Finalmente tenemos.

$$\bar{Z}_{ef} = \sqrt[2.94]{a_{Zn} \cdot Z_{Zn}^{2.94} + a_O \cdot Z_O^{2.94}} = \sqrt[2.94]{0.79 \cdot 22015.9 + 0.21 \cdot 451.94}$$

$$\bar{Z}_{ef} = 27.74$$

Aunque el número atómico efectivo del ZnO es aproximadamente cuatro veces mayor que el del tejido humano, sus propiedades termoluminiscentes pueden aprovecharse para aplicaciones de irradiación de baja energía utilizando un factor de calibración adecuado.

Parámetros cinéticos.

Para llevar a cabo una caracterización completa de un nuevo material termoluminiscente se requiere del estudio de los parámetros cinéticos relacionados con los estados de atrapamiento presentes en la banda de energía prohibida del material. En el presente trabajo se utilizaron el método del levantamiento inicial y otros basados en la forma de la curva de brillo para

determinar los valores de las energías de activación (E) de los diferentes fósforos obtenidos.

Método del levantamiento inicial.

Los resultados obtenidos utilizando el método del levantamiento inicial se establecieron utilizando la ec.19, donde se considera como constante el valor de n en la región de análisis de la curva de brillo.

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos parciales post-irradiación, para borrar los picos localizados a más baja temperatura, con el fin de disminuir la influencia que estos tienen sobre los siguientes picos, y así obtener valores de E más precisos. Las figuras 37, 38 y 39, muestran las curvas de brillo obtenidas después de borrados parciales para cada uno de los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 850, 900 y 950 °C, respectivamente. En la figura 37, se puede observar que no se tienen picos bien definidos, debido a que la curva de brillo presenta una estructura compleja, además de presentar una baja sensibilidad a la dosis de radiación. Por otra parte, las figuras 38 y 39, muestran curvas de brillo mejor definidas después de los borrados parciales.

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos para cada uno de los picos presentes en los diferentes fósforos sintetizados utilizando el método de levantamiento inicial.

Métodos basados en la forma de la curva de brillo.

Los métodos basados en la forma de la curva de brillo son los más utilizados para determinar los valores de E debido a que se pueden obtener resultados confiables a partir de las curvas de brillo obtenidas experimentalmente. Los métodos utilizados para determinar E en el presente trabajo, son los métodos propuestos por Grossweiner, Lushchik, Halpering y Braner, Balarin y Chen, utilizando las ecuaciones 25, 26, 27, 31 y 37, respectivamente para cada caso. Estos métodos se basan en tres temperaturas características y una serie de parámetros que se determinan a partir de la curva de brillo (figura 7).

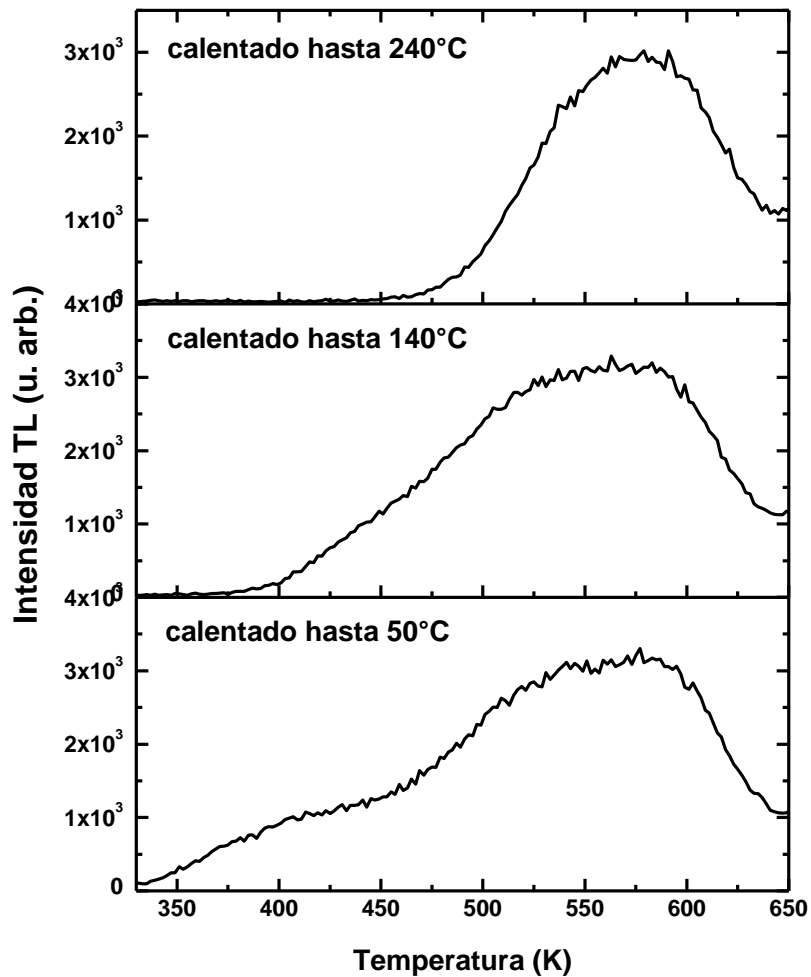


Figura 37. Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 140 y 240 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 850 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.

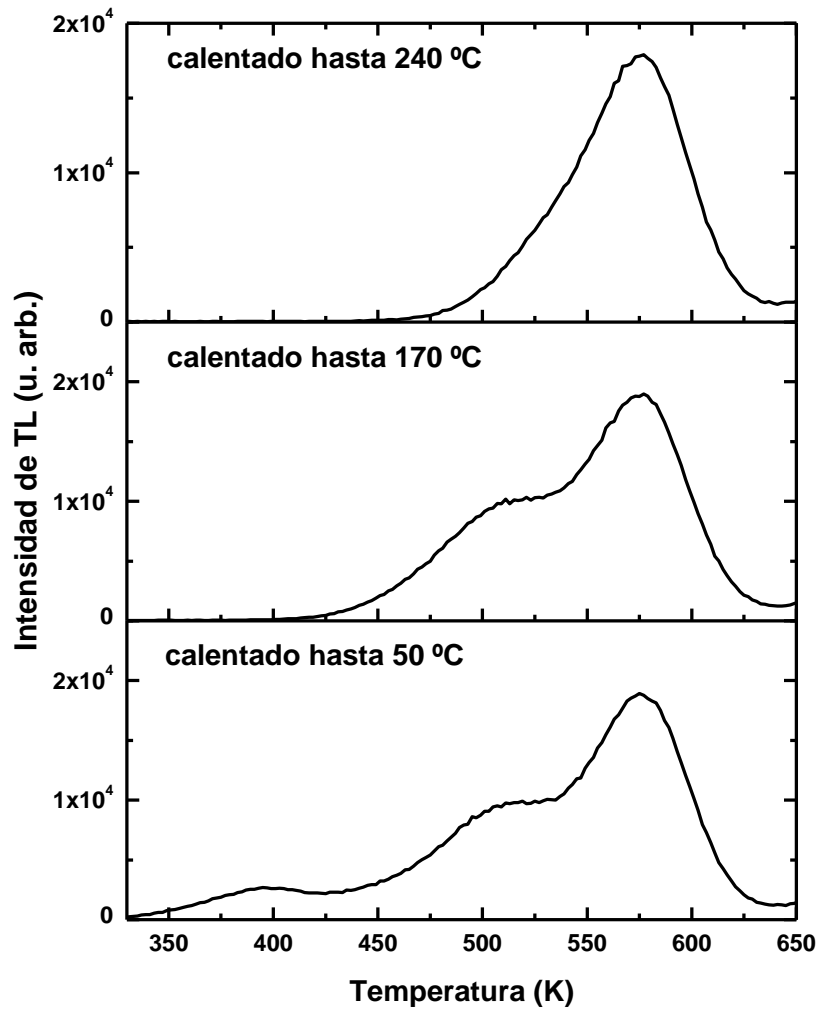


Figura 38. Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 170 y 240 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 900 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.

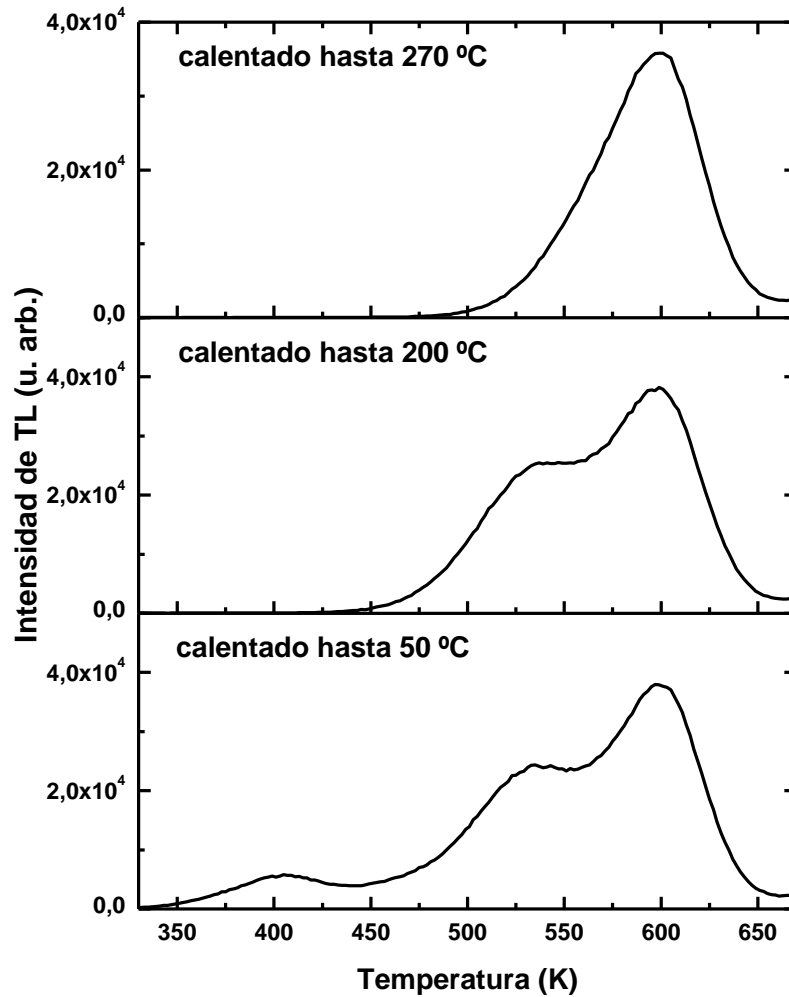


Figura 39. Curvas de brillo obtenidas después de borrados térmicos parciales post-irradiación hasta 50, 200 y 270 °C para los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 950 °C. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 75 Gy.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de los picos presentes en los diferentes fósforos sintetizados utilizando el método de levantamiento inicial.

	E (eV) 1er Pico	E (eV) 2do Pico	E (eV) 3er Pico
ZnO TT850°C	0.48	0.62	0.65
ZnO TT900°C	0.61	0.72	0.76
ZnO TT950°C	0.45	0.77	0.83

A partir de las figuras 38 y 39 se obtuvieron los parámetros requeridos para determinar los valores de E en cada uno de los casos. Los fósforos tratados térmicamente a 850 °C, presentaron una curva de brillo muy compleja, por lo que no se pudieron obtener los parámetros correspondientes, y por lo tanto, tampoco se obtuvieron los valores de las energías de activación para estas muestras. La tabla 5 muestra los parámetros obtenidos a partir de las curvas experimentales de los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C.

La tabla 6 muestra los valores de E obtenidos por los distintos métodos empleados, para el caso del ZnO tratado térmicamente a 900 y 950 °C.

Deconvolución.

En el presente trabajo se llevó a cabo el método propuesto por McKeever³, $T_M - T_{stop}$, para decidir cuántos picos utilizar para obtener la mejor deconvolución. En cada uno de los casos se utilizó una dosis de 75 Gy para llevar a cabo los experimentos de McKeever. La figura 40 muestra la gráfica $T_M - T_{stop}$ para la muestra de ZnO tratada térmicamente a 850 °C. La figura muestra la presencia de 3 picos de emisión con T_M alrededor de 145, 250 y 300 °C respectivamente. De acuerdo a la forma de la grafica, se puede suponer que para el caso de los picos localizados a 145 y 300 °C se sigue una cinética de segundo orden, mientras que el pico localizado a 250 °C sigue una cinética de primer orden.

La figura 41 muestra la grafica $T_M - T_{stop}$ para la muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C. En la figura se puede observar la presencia de 3 picos de emisión con T_M alrededor de 125, 250 y 300 °C respectivamente. En este caso, por la forma de la grafica, se puede suponer que el máximo localizado a 125 °C sigue una cinética de segundo orden, mientras que los picos localizados a mayor temperatura siguen una cinética de primer orden.

La figura 42 muestra la grafica $T_M - T_{stop}$ para la muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C. Se puede observar la presencia de 3 picos de emisión con T_M alrededor de 130, 275 y 325 °C respectivamente. De forma similar a lo presentado por la muestra tratada a 900 °C, se puede suponer que el máximo localizado a baja temperatura (130 °C) sigue una cinética de segundo orden,

Tabla 5. Parámetros obtenidos a partir de las curvas experimentales de los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C.

<i>TT 900 °C</i>							
	T_M(°C)	T₁(°C)	T₂(°C)	τ	δ	ω	μ
1er pico	395	363	-	32	-	-	-
2do pico	515	475	-	40	-	-	-
3er pico	577	539	603	38	26	64	0.406
<i>TT 950 °C</i>							
	T_M(°C)	T₁(°C)	T₂(°C)	τ	δ	ω	μ
1er pico	405	375	-	30	-	-	-
2do pico	537	501	-	36	-	-	-
3er pico	601	561	625	40	24	64	0.375

Tabla 6. Resultados obtenidos para cada uno de los picos presentes en los fósforos tratados térmicamente a 900 y 950 °C, utilizando los métodos basados en la forma de la curva de brillo.

<i>ZnO TT 900 °C</i>	E (eV)	E (eV)	E (eV)
	1er Pico	2do Pico	3er Pico
Método			
Grossweiner	0.65	0.743	0.994
Lushchik	--	--	1.07
Halperin-Braner	0.625	0.73	0.99
			1.026
Chen	--	--	0.96
Balarin	--	--	1.04
<i>ZnO TT 950 °C</i>	E (eV)	E (eV)	E (eV)
	1er Pico	2do Pico	3er Pico
Método			
Grossweiner	0.733	0.908	1.024
Lushchik	--	--	1.16
Halperin-Braner	0.714	0.903	1.02
			1.114
Chen	--	--	0.882
Balarin	--	--	1.13

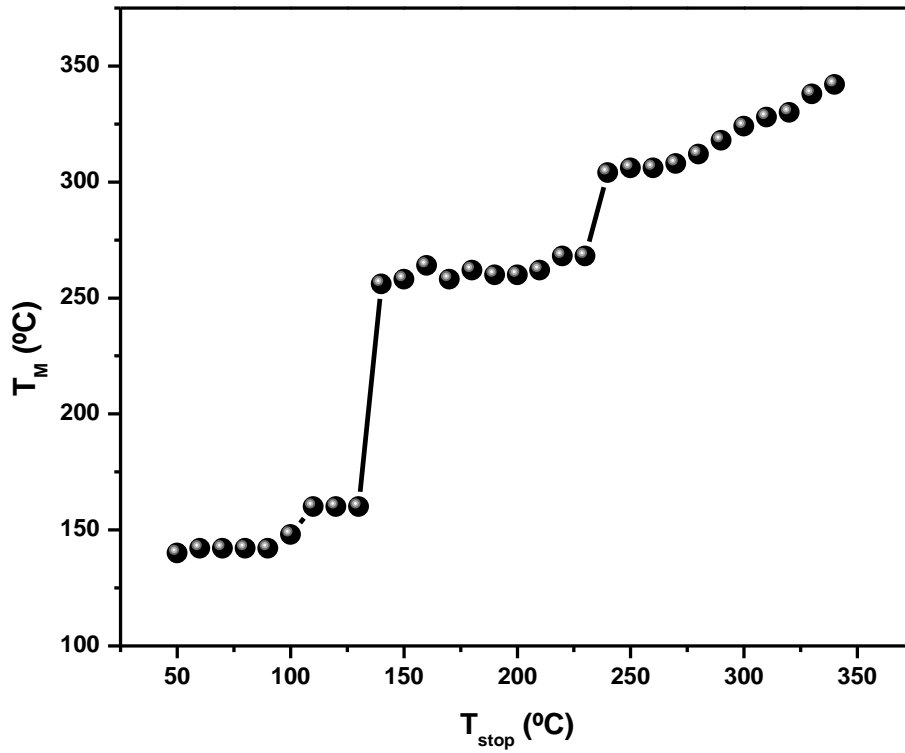


Figura 40. Gráfica $T_M - T_{\text{stop}}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente 850 $^\circ\text{C}$.

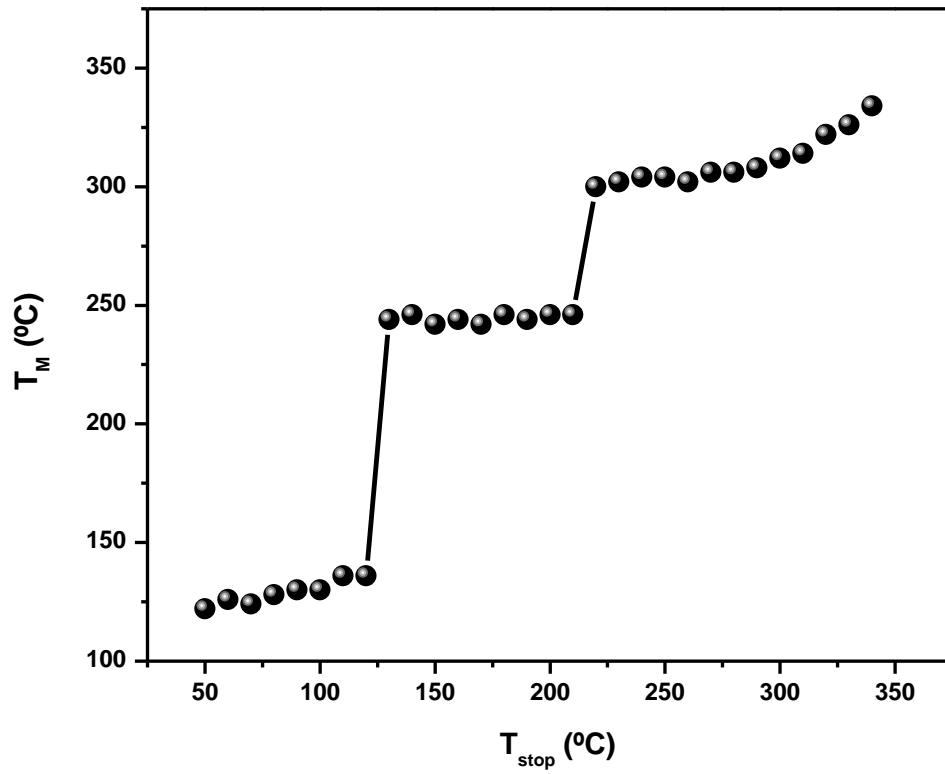


Figura 41. Gráfica $T_M - T_{\text{stop}}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente a 900 °C.

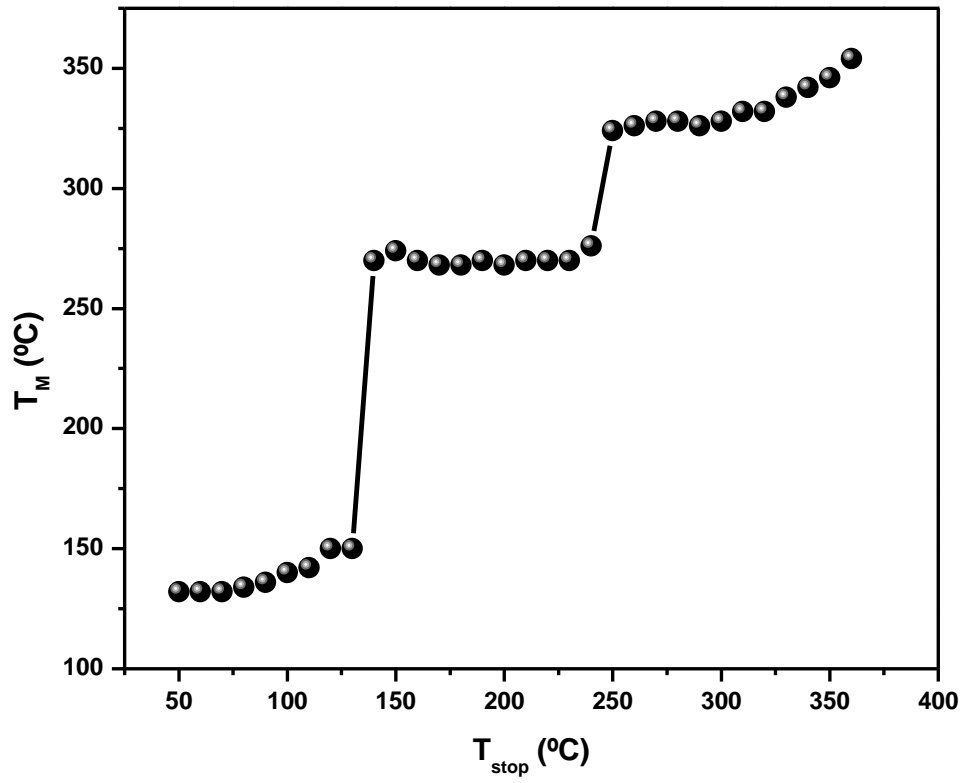


Figura 42. Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente a la muestra de ZnO tratada térmicamente a 950 °C.

mientras que los picos localizados a más alta temperatura (275 y 325 °C), siguen una cinética de primer orden.

Se llevó a cabo la deconvolución de las curvas de brillo obtenidas experimentalmente para cada uno de los fósforos de ZnO tratados térmicamente. Las ecuaciones utilizadas para realizar las deconvoluciones fueron la ecuación de Randall-Wilkins para una cinética de primer orden, y la de Garlick-Gibson para segundo orden. La figura 43 muestra las curvas de brillo, así como la deconvolución de las curvas de las muestras irradiadas a una dosis de 75 Gy. En cada uno de los casos, la mejor deconvolución se obtuvo utilizando tres picos. La figura de merito (FOM, de Figure Of Merit) fue superior al 97% para los tres casos. En la tabla 7 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos para cada material.

Por otra parte, se realizó la determinación de los parámetros cinéticos utilizando una deconvolución de las curvas de brillo basándose en la ecuación de orden general reportada por Kitis y colaboradores²⁷.

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

donde $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$, $\Delta = 2kT_m/E$ y $\Delta_m = 2kT_m/E$.

El ajuste de la curva fue realizado utilizando el programa MINUIT, donde el mejor ajuste fue evaluado por el FOM reportado por Balian y Eddy, 1997, dado por:

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

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

El análisis de las curvas de brillo para cada uno de los fósforos de ZnO tratados térmicamente a 850, 900 y 950 °C se muestra en las figuras 44 (a), (b) y (c) respectivamente. Los valores de los parámetros obtenidos para cada uno de los picos obtenidos por la deconvolución se muestran en la tabla 8.

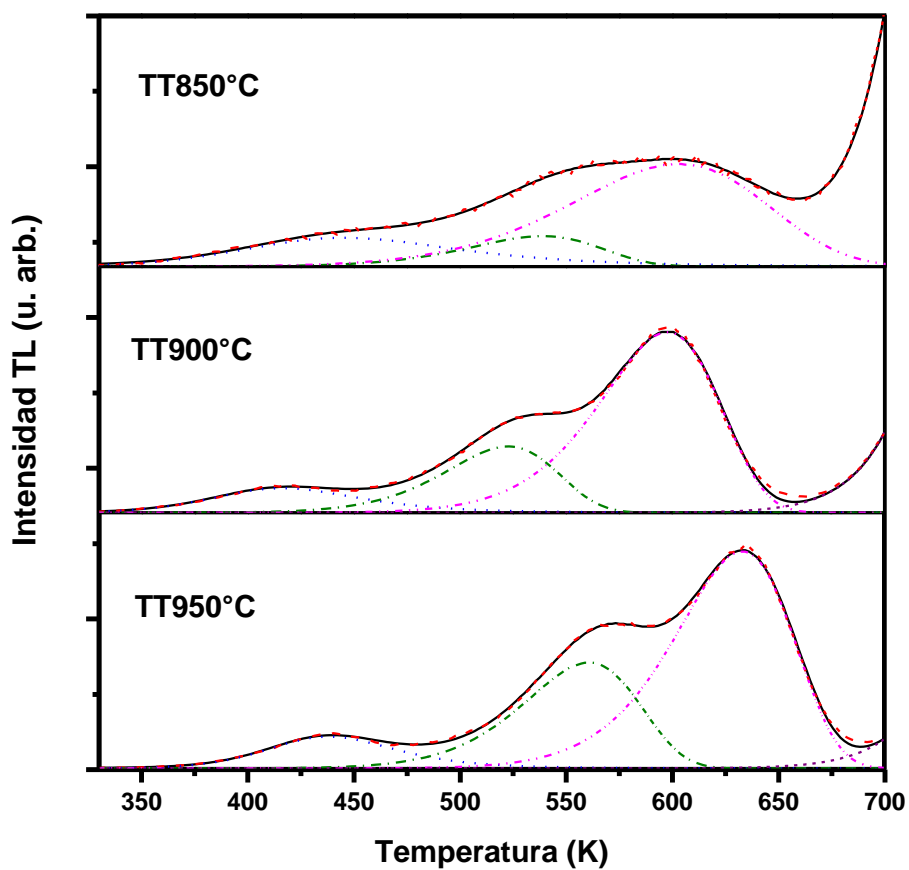


Figura 43. Deconvolución de las curvas de brillo de las muestras de ZnO tratados térmicamente a 850, 900 o 950 °C, irradiadas a una dosis de 75 Gy, con ajustes a modelos de cinética de primer o de segundo orden.

Tabla 7. Parámetros cinéticos para cada uno de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de la curvas de brillo, ajustando a cinéticas de primer o de segundo orden.

Pico N.o	Orden Cinética	Energía (eV)	Factor de frecuencia o pre-exponencial	Área (cnts)	T_{Max} (°C)	I_{Max} (cnts/s)
<i>TT850°C</i>						
1	2	0.44	1.29 x10 ⁴	3.44 x10 ⁴	175.7	2.64 x10 ²
2	1	0.77	2.53 x10 ⁶	2.14 x10 ⁴	265.1	2.74 x10 ²
3	1	0.64	2.27 x10 ⁴	1.06 x10 ⁵	328.5	9.42 x10 ²
<i>TT900°C</i>						
1	2	0.58	1.87 x10 ⁶	1.03 x10 ⁵	145.2	1.13 x10 ³
2	1	0.86	3.37 x10 ⁷	2.04 x10 ⁵	249.3	3.04 x10 ³
3	1	1.05	1.37 x10 ⁸	5.95 x10 ⁵	324.4	8.28 x10 ³
<i>TT950°C</i>						
1	2	0.75	9.54 x10 ⁷	2.09 x10 ⁵	166.5	2.62 x10 ³
2	1	0.95	6.46 x10 ⁷	6.11 x10 ⁵	287.5	8.75 x10 ³
3	1	1.21	7.32 x10 ⁸	1.27 x10 ⁶	359.9	1.79 x10 ⁴

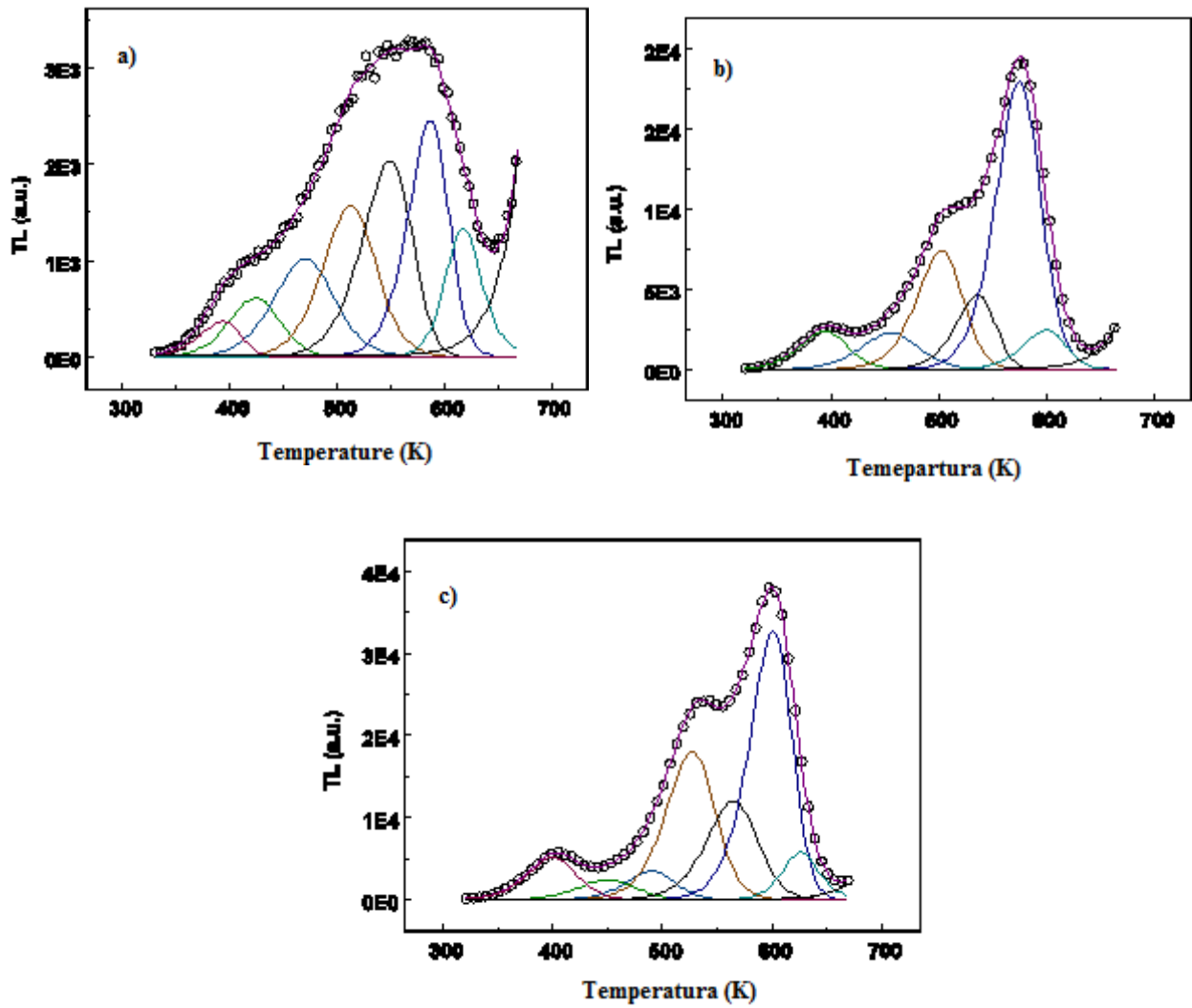


Figura 43. Deconvolución de las curvas de brillo de las muestras de ZnO tratadas térmicamente a 850, 900 o 950 °C, irradiadas a una dosis de 75 Gy, utilizando la ecuación para una cinética de orden general.

En la figura 44 (a) se puede observar que la mejor deconvolución se obtuvo ajustando a siete picos, los cuales van aumentando en intensidad, además de que se encuentran en intervalos de temperatura pequeños. De acuerdo a los resultados obtenidos de los parámetros a partir de la deconvolución de la curva de brillo, se puede decir que los picos obtenidos presentan cinéticas de un orden intermedio (entre 1.4 y 1.6), además de que se observa una diferencia de energías de activación muy pequeñas entre los diferentes picos obtenidos en el ajuste. En la figura 44 (b) se observa que la mejor deconvolución se obtuvo ajustando a seis picos. A partir de los resultados de los parámetros obtenidos por medio de la deconvolución de la curva de brillo, se observa que los picos siguen una cinética de orden intermedio (entre 1.3 y 1.5). En la figura 44 (c) se observa que la mejor deconvolución de la curva de brillo se obtuvo ajustando a 7 picos. En este caso, a partir de los resultados de los parámetros obtenidos, se observa que los picos siguen una cinética de un orden intermedio (entre 1.26 y 1.4).

Los resultados obtenidos a partir de las deconvoluciones, ajustando a cinéticas de primer y segundo orden y ajustando a una cinética de orden general son compatibles, ya que las posiciones de los picos de la deconvolución utilizando cinética de orden uno o dos coinciden con la posición de los picos más intensos que se obtienen utilizando una cinética de orden general (tabla 9).

Tabla 8. Parámetros cinéticos para cada uno de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de la curvas de brillo, considerando una cinética de orden general.

Pico No	T _{Max} (K)	Energía (eV)	Orden de Cinética (b)	Factor de frecuencia o pre-exponencial (s ⁻¹)
<i>TT 850°C</i>				
1	427±6	0.91±0.1	1.42±0.15	
2	463±7	1.1±0.2	1.5±0.2	
3	506.5±5	1.11±0.03	1.47±0.04	(1.02±1.7) x10 ¹⁰
4	546.4±3	1.27±0.05	1.42±0.03	(2.4±2) x10 ¹⁰
5	585.5±1	1.6±0.03	1.41±0.02	(2.1±1.1) x10 ¹²
6	616.7±2	2.32±0.2	1.87±0.15	(2.1±3) x10 ¹⁹
<i>TT 900°C</i>				
1	394.6±2	0.71±0.03	1.4±0.2	
2	455±2	0.8±0.03	1.5±0.2	
3	502±3	1.217±0.04	1.38±0.05	(±) x10 ¹¹
4	537±2.2	1.368±0.1	1.3±0.13	(±.1) x10 ¹²
5	576±0.4	1.67±0.03	1.41±0.04	(2.78±1.7) x10 ¹³
6	602±1.5	1.75±0.016	1.31±0.02	(2.14±0.6) x10 ¹³
<i>TT 950°C</i>				
1	399±3	0.72±0.2	1.4±0.1	
2	448.5±3	0.89±0.1	1.2±0.1	(5±8) x10 ⁹
3	490±1	1.1±0.12	1.39±0.12	(1.4±0.7) x10 ¹⁰
4	527.5±0.6	1.275±0.03	1.39±0.04	(1.03±1) x10 ¹¹
5	564.1±2	1.458±0.1	1.3±0.1	(2±2.1) x10 ¹²
6	599.8±0.6	1.757±0.056	1.265±0.03	(4.5±2.8) x10 ¹³
7	625±1.5	2.6±0.25	1.84±0.15	(1.5±1.4) x10 ²¹

Tabla 9. Comparación de las temperaturas de los máximos de emisión obtenidos a partir de la deconvolución ajustando a cinéticas de primer y segundo orden y los máximos de emisión más intensos de la deconvolución ajustando a una cinética de orden general.

Muestra	T_{Max} (°C)	
	Deconvolucion Cinética 1 y 2	Deconvolucion Cinética orden Gral
ZnO TT 850 °C	175.7	190±7
	265.1	273.4±3
	328.5	312.5±1
ZnO TT 900 °C	145.2	121.6±2
	249.3	229±3
	324.4	303±0.4
ZnO TT 950 °C	166.5	126±3
	287.5	254.5±0.6
	359.9	327.8±0.6

CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos termoluminiscentes de ZnO (zincita) usando un método químico de precipitación controlada y tratamiento térmico en atmósfera de aire a temperaturas de 850, 900 o 950 °C durante 24 h. Los resultados de microscopía electrónica de barrido indicaron que las muestras tratadas térmicamente a distintas temperaturas presentan morfologías y tamaños de partícula similares. El rendimiento de la reacción utilizada en este trabajo es 8 veces mayor que el de la reacción reportada previamente por nuestro grupo de investigación.

En todos los casos, las curvas de brillo características muestran emisión en un amplio intervalo de temperaturas, con máximos localizados en posiciones consideradas adecuadas para su uso en dosimetría termoluminiscente (DTL), y la respuesta termoluminiscente en función de la dosis exhibe un comportamiento lineal en el intervalo de 10 a 200 Gy de irradiación con partículas beta. Los resultados anteriores indican que los materiales sintetizados tienen el potencial para ser utilizados en dosimetría clínica y en dosimetría de dosis altas (mayores de 10^2 Gy). Con una calibración adecuada, el rango de aplicación puede extenderse hasta 6 kGy, ya que hasta estos niveles de dosis se observan indicios de saturación.

La sensibilidad de la respuesta termoluminiscente se incrementa notablemente al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 850 a 900 °C, lo que puede relacionarse con un aumento en la población de defectos involucrados en la termoluminiscencia (TL).

La sensibilidad de los fósforos tratados térmicamente a 900 o 950 °C es similar. Sin embargo las muestras tratadas a 900 °C exhiben mayor estabilidad en pruebas de reusabilidad en ciclos repetidos de irradiación-lectura, así como un menor desvanecimiento de la TL al almacenar muestras irradiadas en condiciones ambientales, y una mínima dosis detectable de 1.8 Gy.

Los fósforos obtenidos no requieren de ningún tipo de tratamiento térmico externo, debido a que una lectura de TL es suficiente para eliminar la señal de TL inducida por la irradiación. Este resultado es de gran relevancia

debido a que existen algunos dosímetros termoluminiscentes que requieren de tratamientos térmicos complejos pre-irradiación, esto con el objetivo de borrar la señal de TL residual del material y obtener materiales reproducibles.

Todos los fósforos estudiados presentaron luminiscencia persistente, sin embargo, las muestras tratadas térmicamente a 900 y 950 °C presentaron mayor sensibilidad. Las muestras tratadas térmicamente a 950 °C presentaron una respuesta de luminiscencia persistente lineal con la dosis, por lo que podrían utilizarse en dosimetría no termoluminiscente de tiempo real.

Los cálculos de los parámetros cinéticos de los fósforos sintetizados, utilizando el método del levantamiento inicial y otros basados en la forma de la curva de brillo, muestran valores de energías de activación de los estados de atrapamiento similares a los valores que se obtuvieron utilizando métodos de deconvolución computacionales de las curvas de brillo con ajustes a modelos de cinética de primer o de segundo orden.

La deconvolución de los curvas de brillo considerando una cinética de orden general, muestra que están compuestas por la superposición de al menos seis picos individuales con cinéticas de orden intermedio, entre 1.2 y 1.8. Los resultados obtenidos en ambas deconvoluciones son compatibles, ya que las posiciones de los picos de la deconvolución utilizando cinética de orden uno o dos coinciden con la posición de los picos más intensos que se obtienen utilizando una cinética de orden general.

PERSPECTIVAS

Para investigaciones futuras, se propone estudiar el efecto de la incorporación de diferentes tipos de dopantes sobre las propiedades termoluminiscentes de ZnO.

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

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

Utilizar técnicas complementarias a la TL que permitan proponer mecanismos para explicar las propiedades termoluminiscentes y de OSL de ZnO.

BIBLIOGRAFÍA

1. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. *ZnO – Nanostructures, defects and devices*. Materials Today. Vol. 10. No 5. (40-48). 2007.
2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S., Morkoç H. *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*. Journal of Applied Physics. Vol. 98. (041301) 2005.
3. Norton D. P., Heo Y. W., Ivill M. P., Ip K., Pearton S. J., Chisholm M. F., Steiner T. *ZnO: Growth, Doping and Processing*. Materials Today. (34-40). 2004.
4. Coskun K., Look D. C., Farlow G. C., Sizelove J. R. *Radiation hardness of ZnO at low temperatures*. Semiconductor Science and Technology. Vol. 19. (752-754). 2004.
5. Ortega Aramburu X., Jorba Bisbal J. *Radiaciones Ionizantes. Utilización y Riesgos I*. Ediciones UPC. 2^{da} Edición Barcelona, España. 1994.
6. Azorín Nieto J. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*. Ediciones Técnico Científicas SA de CV. Primera Edición. México. 1990.
7. McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. World Scientific. New Jersey. Primera Edición. 1985.
8. Cruz-Vazquez C., Bernal R., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Barboza-Flores M. *Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors expose to beta radiation*. Optical Materials. Vol. 27. (1235-1239). 2005.
9. Cruz-Vazquez C., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Chernov V., Bernal R. *Thermally and optically Stimulated Luminescence of New ZnO Nanophosphors exposed to beta particle irradiation*. Radiation Effects and Defects in Solids. Vol 162. (1-7). 2007.
10. Furetta C., Weng P. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific. Primera Edición. Singapore. 1998.
11. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer. Primera Edición. Alemania. 2005.

12. Furetta C. *Handbook of Thermoluminescence*. World Scientific. Singapore. Primera Edición. 2003.
13. Bøtter-Jensen L. *Development of Optically Stimulated Luminescence Technique using Natural Minerals and Ceramics, and their Applications to Retrospective Dosimetry*. Risø National Laboratory, Roskilde. 2000.
14. Pagonis V., Kitis G., Furetta C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. Springer. Primera Edición. Singapore. 2006.
15. Cameron J. *Radiation Dosimetry*. Environmental Health Perspectives. Vol. 91. (45-48). 1991.
16. Ranogajec-Komor M. *Thermoluminescence Personal and Medical Dosimetry*.
17. McKeever S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and uses*. Nuclear Technology Publishing. Primera Edición. Inglaterra. 1995.
18. Vispute R.D., Hullavarad S. S., Pugel D.E., Kulkarni V. N., Dhar S., Takeuchi I., Venkatesan T. *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics. Part 4*. Springer. Primera Edición. EUA. 2005.
19. Klingshirn C. *ZnO: Materials, Physics and Applications*. Chemical Physics Chemistry. Vol. 8. (782-803). 2007.
20. Wang F., Zhao C., Yuan S. *Synthesis and Photoluminescence of quasi-arrayed ZnMgO nanorods*. Journal of Physics D. Applied Physics. Vol. 42. (115411). 2009.
21. De Muer D. Maenhout-Van der Vorst W. *Thermoluminescence of ZnO Powder*. Physica. Vol. 39(1). (123-132). 1968.
22. Seitz M. A., Pinter W. F., W. M. Hirthe. *Thermoluminescence of ZnO*. Materials Research Bulletin. Vol. 6. (275-282). 1971.
23. Pal U., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M. *Effect of Yb doping on the Afterglow and Thermoluminescence Properties of ZnO Nanophosphors*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol 8. (6513-6518). 2008
24. Manam J., Das S., Isaac A. *Preparation, Characterization and thermally Stimulated Luminescence of ZnO Nanophosphor*. Indian Journal of Physics. Vol. 83(10). (1407-1419). 2009.

25. Borbón Nuñez H. A. Tesis de Licenciatura en Químico Biólogo. *Síntesis y Caracterización Termoluminiscente de Nuevos Fósforos de ZnO*. Universidad de Sonora. 2008.
26. Cruz-Vázquez C., Rocha-Alonzo F., Burruel-Ibarra S.E., Barboza-Flores M., Bernal R., Inoue M. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. Vol. 79. (1941). 2004.
27. Kitis G., Gomez-Ros J., Tuyn J.W.M. *Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first second and general order kinetics*. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 31. (2636-2641). 1999.

PUBLICACIONES

H. A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, G. Kitis, C. Furetta, H. Grijalva-Monteverde, R. Bernal. **Thermoluminescence Properties of Sintered ZnO**, the article has been sent for publication in Journal of Physics D: Applied Physics.