

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

**Propiedades de Luminiscencia Térmicamente Estimulada de
Nanofósforos de Óxido de Zinc Obtenidos Mediante el Método de
Síntesis por Solución en Combustión Basado en Glicina**



TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Q. B. C. FLOR MARÍA ESCOBAR OCHOA

Hermosillo, Sonora.

Junio del 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Flor María Escobar Ochoa han dictaminado:

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

Dr. Víctor Ramón Orante Barrón
Presidente

Dra. Catalina Cruz Vázquez
Secretaria

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano
Vocal

Dr. Pedro Salas Castillo
Vocal Externo

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Suplente

DEDICATORIA

A mi hijo Gael, a mi esposo Gerardo y a mis padres Alejandrina y Luis.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, por las facilidades, las instalaciones y recursos otorgados para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado para mis estudios.

A mi director de tesis, Dr. Victor Ramón Orante Barrón, por compartir sus conocimientos, mostrando siempre entera disponibilidad y gran paciencia, por su tiempo invertido en mí y por su indispensable orientación durante el desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial a los miembros de mi comité evaluador: Dra. Catalina Cruz Vázquez, Dr. Rodolfo Bernal Hernández, Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano, Dr. Pedro Salas Castillo por su desinteresado trabajo de revisión y atinadas recomendaciones.

A los integrantes del GIMM por su apoyo, ayuda y amistad durante este tiempo, a la Dra. Silvia Burruel por el apoyo con las imágenes de SEM.

A todos mis compañeros del posgrado, por brindarme su apoyo y gran amistad; Especialmente a Gaby Montaña, Rafael Murrieta, Luis Borbón, Jorge Urrea, Mily Aguilar, Jorge Iríqui y Judas Vargas. A mi nano-amigo M. C. Roberto Carrillo por compartir su conocimiento, por orientarme y ayudarme siempre a resolver dudas.

A toda mi familia que tanto amo y tanto me ha apoyado: Mi esposo Gerardo e hijo Gael; Mis papás, Alejandrina y Luis; Hermanos, Liliana, Adrian y Chely y a mis sobrinos, América y Axel.

A mis amigos y compadres por estar siempre a mi lado.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xi
RESUMEN	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	5
1.1.1. Objetivo General	5
1.1.2. Objetivos Particulares	5
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	6
2.1. Método de Síntesis en Combustión	6
2.1.1 Síntesis de solución en combustión	8
2.1.1.1. Coeficiente Estequiométrico Elemental	11
2.1.1.2. Papel de los Combustibles en la Síntesis por Solución en Combustión	12
2.2. Aspectos Físicos Fundamentales de la Termoluminiscencia	17
2.2.1. Procesos Luminiscentes	17
2.2.2. Trampas y centros de recombinación	20
2.2.3. Modelos Termoluminiscentes	24
2.2.3.1. Modelo de Randall-Wilkins	24
2.2.3.2. Modelo de Garlick-Gibson	29

2.3. Dosimetría de Radiaciones	32
2.4. Propiedades del Óxido de Zinc	36
2.4.1. Termoluminiscencia del Óxido de Zinc	37
3. EXPERIMENTAL	44
3.1. Materiales	44
3.2. Métodos	44
3.2.1. Obtención de polvo de ZnO mediante el método de SCS	44
3.2.2. Secado al Vacío	46
3.2.3. Preparación de las Muestras Sintetizadas	46
3.2.4. Tratamiento térmico	46
3.2.5. Caracterización	46
3.2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido	46
3.2.5.2. Difracción de Rayos X	47
3.2.5.3. Luminiscencia Térmicamente Estimulada	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5. CONCLUSIONES	71
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXOS:	78
PUBLICACIÓN RELACIONADA CON ESTE TRABAJO DE TESIS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la irradiación; β es la razón de calentamiento; t es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia.	18
2	Curva de brillo termoluminiscente de TLD-100 expuesto previamente a radiación beta. Se empleó una razón de calentamiento de 2 K/s. A cada pico le corresponde una trampa bien definida.	20
3	Transiciones electrónicas comunes en semiconductores y aislantes cristalinos: (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa.	22
4	Transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) para el modelo simple de <i>una trampa / un centro de recombinación</i> de TL.	29
5	La curva I muestra el pico de TL que se obtiene graficando la ec. (15), que se obtiene en el modelo de Randall y Wilkins, y la curva II es la gráfica que se obtiene de la ec. (21), para cinética de segundo orden (modelo de Garlick y Gibson). En la curva I, el factor de frecuencia es $s = 10^{10} \text{ s}^{-1}$. En la curva II, el factor pre-exponencial es $s' = 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. En ambos casos, se consideró una energía de activación $E = 0.4 \text{ eV}$. Ambas curvas fueron normalizadas a una intensidad máxima de uno.	33
6	(a) Curvas de brillo de una pastilla de ZnO expuesta a radiación β en rango de dosis de 0.15 a 10.5 kGy. (b) TL integrada en función de la dosis.	39

Figura		Página
7	Curvas de brillo de TL obtenidas después de irradiación con partículas beta a las dosis indicadas. (a) ZnO sin dopar y (b) ZnO dopado con Yb.	40
8	Dependencia del área de pico con la dosis. (a) ZnO sin dopar y (b) ZnO dopado con Yb.	41
9	(a) Curvas de brillo termoluminiscente de ZnO-CdSO ₄ después de estar expuesto a radiación beta en el rango de dosis de 50 a 300 Gy. (b) TL Integrada en función del intervalo de tiempo transcurrido entre irradiación y la correspondiente lectura de TL.	42
10	Curva de brillo TL de nanocristales de ZnO sintetizados por SCS e irradiados con rayos gamma.	43
11	(a) Curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer a 200 Gy de radiación beta fósforos tratados térmicamente de ZnO obtenidos por SCS, variando el coeficiente estequiométrico elemental Φ_e al emplear tres diferentes proporciones molares oxidante:combustible. (b) TL integrada en función del valor de Φ_e .	49
12	Patrón de difracción de rayos X de los polvos obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.75$. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de <i>óxido de zinc, zincita</i> (PDF # 036-1251).	51
13	Difracción de rayos X de los polvos obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.75$ tratados térmicamente. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de <i>óxido de zinc, zincita</i> (PDF # 036-1251).	51
14	Imagen de SEM de ZnO tratado térmicamente, obtenido por SCS con $\Phi_e = 1.75$.	52
15	Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de nanofósforos de ZnO con $\Phi_e = 1.75$ previamente expuestos a radiación beta en el intervalo de dosis de 12.5 a 400 Gy	54

Figura		Página
16	Respuesta a la dosis de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$.	55
17	Evolución de las curvas de brillo obtenidas al exponer previamente los nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$ a 50 Gy de radiación beta al incrementar el tiempo transcurrido entre cada irradiación y la lectura correspondiente de TL.	56
18	TL integrada normalizada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y la lectura correspondiente de TL de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$	57
19	TL integrada normalizada en función de número de ciclo de irradiación-lectura de TL de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$.	58
20	Gráfica de T_M en función de T_{stop} de polvo de ZnO obtenido con $\Phi_e = 1.75$.	59
21	Imágenes de SEM de polvos obtenidos por SCS con los valores de (a) $\Phi_e = 1.50$, (b) $\Phi_e = 1.70$, (c) $\Phi_e = 1.75$ (d) $\Phi_e = 1.80$ y (e) $\Phi_e = 2.00$. Los polvos fueron secados en vacío durante 3 h.	62
22	Patrones de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con los valores de (a) $\Phi_e = 1.50$, (b) $\Phi_e = 1.70$, (c) $\Phi_e = 1.75$, (d) $\Phi_e = 1.80$ (e) $\Phi_e = 2.00$. Los polvos fueron secados en vacío durante 3 h. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de <i>óxido de zinc, zincita</i> (PDF # 036-1251).	63
23	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e = 1.50$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.	64
24	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e = 1.70$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.	65

Figura		Página
25	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e=1.75$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente	66
26	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e=1.80$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.	66
27	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS bajo la condición de $\Phi_e=1.75$, (a) sin secado en vacío y (b) con secado en vacío durante 3 h.	67
28	Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e=2.00$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.	68
29	(a) Curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer a 200 Gy de radiación beta fósforos de ZnO obtenidos por SCS y secados en vacío, variando el coeficiente estequiométrico elemental Φ_e al emplear cinco diferentes proporciones molares oxidante:combustible. (b) TL Integrada en función al valor de Φ_e .	70

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Combustibles comúnmente utilizados en la síntesis por solución en combustión	14
2	Peso en gramos de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ para preparar soluciones para combustión con valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80$ y 2.00 .	45

RESÚMEN

En este trabajo se llevó a cabo, por primera vez, la síntesis de nuevos nanofósforos de ZnO por medio de la técnica de síntesis por solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés) basado en glicina como combustible, utilizando mezclas no estequiométricas de nitrato de zinc- glicina. Los materiales obtenidos de la reacción fueron tratados térmicamente a una temperatura de 900 °C durante 2 horas en aire. Se confirmó la obtención de ZnO puro mediante difracción de rayos X.

En una caracterización inicial, las curvas de brillo termoluminiscente con mayor intensidad y con picos de brillo localizados a temperaturas más altas, es decir picos más estables, resultaron de los polvos de ZnO que fueron sometidos a secado sin vacío, en comparación con los que fueron sometidos a secado en vacío. La mejor condición de síntesis fue utilizando una mezcla nitrato de zinc- glicina para un valor de coeficiente estequiométrico elemental de 1.75.

Los nanofósforos de ZnO obtenidos en este trabajo resultaron con notables propiedades termoluminiscentes al ser expuestos previamente a radiación beta, como lo demuestra la respuesta a la dosis sin evidencia a la saturación, una tendencia lineal en el intervalo de dosis de 12.5 a 200 Gy, el valor de la señal total de TL con tendencia a ser constante después de llevar a cabo ciclos consecutivos de irradiación-TL, así como el comportamiento asintótico del desvanecimiento termoluminiscente. Las características termoluminiscentes mencionadas del nanofósforo de ZnO obtenido son evidencia experimental para

proponerlo como material promisorio para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente de altas dosis, tales como médicas (radioterapia) e industriales (irradiación de alimentos).

La deconvolución experimental de la curva de brillo de los nanofósforos de ZnO indicó que la curva se compone de 4 picos de brillo principales, dos de primer orden y dos de segundo orden.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, que tiene una banda de energía prohibida de 3.37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 MeV. El ZnO en años recientes ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas. Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido investigadas ampliamente, llegando a ser considerado en la actualidad un material optoelectrónico con cualidades promisorias para utilizarse en numerosas aplicaciones tecnológicas: sensores de gas en forma de películas delgadas, varistores, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares¹.

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca. En condiciones ambientales normales la fase más estable es la wurzita. El ZnO presenta una notable resistencia a la radiación, además de ser inerte y estable a condiciones ambientales, no es tóxico y es insoluble en agua. A pesar de estas características, en la literatura no se encuentra mucha información relacionada con la potencial aplicación del ZnO en dosimetría termoluminiscente. La falta de interés para ZnO como material dosimétrico se debe principalmente a sus otras importantes aplicaciones que van desde el área de la optoelectrónica, hasta aplicaciones médicas².

La detección precisa de los niveles de radiación en las áreas donde se utilizan fuentes radioactivas, como la industria y la medicina, es de vital importancia debido a la gran cantidad de efectos nocivos a la salud que éstas producen. Puesto que no es posible percibir la radiación ionizante directamente

con los sentidos, se comprende que los métodos para su detección y monitoreo juegan un papel fundamental. Generalmente es muy complicado, debido a que se requiere tomar mediciones de la dosis absorbida de forma directa por técnicas como la calorimetría por ejemplo. El campo de la dosimetría de radiaciones requiere de técnicas más confiables y precisas para la medición de dosis absorbidas^{3,4}.

La técnica de luminiscencia térmicamente estimulada, comúnmente llamada termoluminiscencia (TL), es ampliamente aceptada como una técnica útil y confiable para el estudio de defectos en materiales aislantes y semiconductores, pero la aplicación más exitosa y más ampliamente difundida de la TL es en el campo de la dosimetría de radiaciones, es decir, para detectar y cuantificar dosis de radiación, como son las radiaciones nucleares⁵.

Un material determinado puede o no ser de utilidad en dosimetría de radiaciones dependiendo de la clase de radiación que se pretende medir y del rango de valores de dosis de interés. Por ejemplo, si el propósito es detectar y medir dosis muy bajas, entonces se requiere de un material dosimétrico con una alta sensibilidad; es decir, que presente una intensidad de TL fácilmente detectable aún siendo expuesto a dosis pequeñas⁶

Desde los trabajos pioneros de TL, ha quedado establecido que ésta es particularmente sensible a las impurezas presentes dentro del material. En la mayoría de los casos es desconocida la función desempeñada por las impurezas, pero su presencia es considerada esencial para que ocurra la TL. En términos generales, se cree que las impurezas dan lugar a niveles de energía localizados

dentro de la banda de energía prohibida o *band gap*, y que son cruciales para el proceso de TL⁶.

Los materiales termoluminiscentes son típicamente aislantes (MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, etc.) o semiconductores (ZnO, ZnS, etc.) en los cuales la exposición a radiación ionizante puede crear estados metaestables, caracterizados por una concentración de cargas (electrones y huecos) atrapados en niveles de energía localizados introducidos por defectos en la red cristalina. Estas cargas pueden liberarse de los estados de atrapamiento y emitir luz en el proceso de estimulación térmica posterior a la irradiación. A una determinada temperatura, 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 grafica llamada curva de emisión termoluminiscente, o curva de brillo, en la que se muestra la intensidad de luz emitida por el fosforo, en función de la temperatura. La curva de brillo es característica de cada material⁶.

La síntesis de fósforos óxidos ha sido propuesta por una gran variedad de rutas tales como: precipitación alcalina con hidróxido, pirólisis en aerosol, sol-gel, síntesis por medio de precursores orgánicos, síntesis hidrotérmica, entre otros. Sin embargo, estos métodos requieren de varias técnicas sofisticadas y procedimientos tardados, los cuales representan obstáculos para la reproducibilidad, costo y confiabilidad del producto final⁷. Una posible solución a los problemas antes mencionados es la síntesis por solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés), la cual es un proceso de producción particularmente sencillo, seguro y rápido, además de ser ahorrador de tiempo y

energía. Este proceso puede ser utilizado para producir polvos de óxidos cerámicos cristalinos, homogéneos y de alta pureza^{7,8}.

La síntesis de solución en combustión es también conocida como síntesis de auto-propagación de alta temperatura o síntesis sin horno. Es una técnica que hace uso de reacciones químicas de óxido-reducción (*redox*) altamente exotérmicas entre metales y no metales, es decir, una reacción de metátesis entre sales metálicas que funcionan como agentes oxidantes y compuestos orgánicos los cuales actúan como los agentes reductores. La combustión incluye la presencia de una flama, así como reacciones explosivas en algunos casos⁸.

El método de combustión ha sido utilizado exitosamente en la preparación de óxidos tecnológicamente útiles (refractarios, semiconductores, dieléctricos, materiales magnéticos, aislantes, catalizadores, fósforos, sensores, etc.), así como carburos, boruros, siliciuros, nitruros, etc⁸.

En el presente trabajo se obtuvieron nuevos nanofósforos de ZnO por medio de la técnica de síntesis por solución en combustión a partir de nitrato de zinc como agente oxidante y glicina como combustible. Los polvos obtenidos se trataron térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire con el propósito de mejorar su cristalinidad, propiedades mecánicas y luminiscentes.

La caracterización luminiscente de los fósforos obtenidos, previamente irradiados con partículas beta, se llevó a cabo por medio de luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia, con el propósito de evaluar su potencial uso en el desarrollo de dosímetros de radiación ionizante.

Con el propósito de determinar la pureza de fase y observar la morfología de los nanopolvos obtenidos se realizaron mediciones de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

Sintetizar por medio de la técnica síntesis de solución en combustión nuevos fósforos de Óxido de Zinc. Evaluar su potencial aplicación como dosímetros de radiaciones, al caracterizarlos por termoluminiscencia siendo previamente irradiados con partículas beta.

1.1.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar óxido de zinc por el método de solución en combustión basado en glicina, utilizando distintas proporciones de nitrato de zinc-glicina, es decir, variando los valores del coeficiente estequiométrico elemental (Φ_e).
- Llevar a cabo la caracterización dosimétrica del óxido de zinc, cuya síntesis presente las mejores características de termoluminiscencia, la cual consiste en obtener la respuesta a la dosis, el desvanecimiento o *fading* de la señal y pruebas de reusabilidad en ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL
- Llevar a cabo la caracterización estructural de los polvos obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Método de Síntesis en Combustión

La síntesis en combustión (CS, por sus siglas en inglés) conocida también como síntesis de auto-propagación de alta temperatura (SHS, por sus siglas en inglés), hace uso de reacciones químicas de óxido-reducción (*redox*) altamente exotérmicas entre metales y no metales. Los metales actúan como agentes oxidantes y los no metales, que generalmente son compuestos orgánicos actúan como agentes reductores⁹. El calor necesario para iniciar dicha reacción es generado de manera interna, sin embargo, éste también puede ser suministrado por una fuente externa. La combustión ocurre cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción molar fija¹⁰.

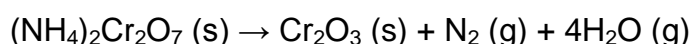
El proceso de combustión puede llevarse a cabo de distintas formas:

- Reacción con flama: La combustión ocurre en fase gaseosa y se alcanzan temperaturas mayores a 1000 °C.
- Reacción sin flama: La combustión ocurre en fase sólida y gaseosa obteniéndose temperaturas menores a 1000 °C.
- Reacción explosiva: La combustión alcanza altas presiones y temperaturas¹⁰.

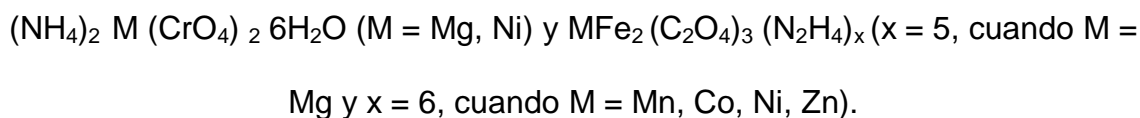
El método SHS es eficaz, sencillo y de bajo costo para la producción de diversos materiales tecnológicamente útiles, ha sido empleado exitosamente en la

preparación de boruros, carburos, carbonitruros, calcogenuros, hidruros, nitruros, siliciuros, entre otros^{9,11}.

Este método implica el uso de combustibles precursores que pueden ser encendidos a bajas temperaturas (<500 °C) para iniciar reacciones exotérmicas con producción de gases, las cuales se auto-propagan y producen partículas voluminosas de óxidos. Compuestos similares a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que contienen tanto grupos oxidantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) como grupos reductores (NH_4^+) cuando se encienden adecuadamente (con mezclas de KClO_3 -sacarosa- H_2SO_4 , por ejemplo) se descomponen autocatalíticamente para formar Cr_2O_3 voluminoso:



La exotermicidad de la reacción de combustión se debe a la oxidación de (NH_4^+) a N_2 y H_2O por el ion dicromato de que a su vez se reduce a Cr^{3+} . La combustión no presenta flama y es acompañada por la emanación de gases, resultando un polvo fino y voluminoso. Una serie de óxidos simples y complejos, como cromitas, espinela, ferritas y cobaltitas han sido preparados por este método utilizando como precursores:



Aunque el método es simple y atractivo, tiene sus limitaciones:

1. La exotermicidad de los precursores suele no ser suficientemente alta como para mantener la combustión y es necesaria una fuente de calor externa para la finalización de la descomposición.

2. La preparación de los precursores es complicada y requiere varios días.
3. Los rendimientos suelen ser bajos (alrededor del 20 % del precursor)¹⁰.

El método SHS fue utilizado para sintetizar materiales no óxidos, en el caso de los óxidos metálicos no resultó adecuado para la preparación de materiales nanocristalinos, debido a las altas temperaturas empleadas (> 2000 K). Además, al ser un método de estado sólido, no fue posible obtener pureza de fase ni control en el tamaño de partícula^{9,11}.

2.1.1. Síntesis de solución en combustión

En comparación con reacciones de estado sólido, generalmente involucradas en el método de SHS, los métodos químicos húmedos pueden producir materiales homogéneos a temperaturas relativamente más bajas debido a la escala molecular de la mezcla de los precursores en la solución¹³. El método de solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés) es una técnica importante de síntesis química húmeda que fue propuesta por primera vez por J. J. Kingsley y K. C. Patil⁹. Este método tiene la ventaja de formar de mezclas eutécticas las cuales promueven la disminución de la temperatura de reacción alcanzando una temperatura alta instantánea. Esta característica exclusiva lo hace muy adecuado para la síntesis eficiente de materiales de alta temperatura^{11,14}.

El método de SCS es una alternativa versátil, sencilla y eficaz que permite la síntesis efectiva de una gran variedad de nanomateriales. En este método la solución de nitrato de metal y combustible se homogeniza mecánicamente, es precalentada a temperaturas moderadas (150 - 200 °C), causando la evaporación del exceso de agua. Cuando se alcanza una temperatura crítica, la solución se

autoenciende y la temperatura se incrementa de manera muy rápida (a una razón de hasta 10^4 °C/s). La energía química liberada en la reacción puede calentar el sistema de hasta una temperatura superior a 1500 °C sin la necesidad de calor externo¹¹. El residuo o la ceniza que emerge después de que se completa la combustión es el óxido metálico¹⁰. La técnica de SCS permite la adición de pequeñas cantidades de impurezas, tales como iones de Cr, Ce, Eu, entre otros (por lo general en forma de nitratos de metal), en la mezcla inicial de manera homogénea. Dichas impurezas permiten controlar las propiedades de luminiscencia de los materiales cerámicos resultantes¹³.

Este método de síntesis tiene un número de ventajas sobre otros métodos convencionales de síntesis, entre las que se incluyen:

- Es un proceso simple y rápido que utiliza equipo relativamente sencillo.
- Posee la facilidad para obtener materiales policristalinos de alta pureza.
- La composición, estructura, homogeneidad y estequiometría de los productos puede ser controlada.
- La formación de productos de alta pureza está asegurada por este método.
- La alta exotermicidad de la reacción entre nitratos y combustibles permite la incorporación de una cantidad deseada de impurezas o dopantes para preparar materiales industrialmente útiles tales como óxidos magnéticos, pigmentos y fósforos, así como cupratos de alta temperatura crítica y catalizadores.
- Es posible la estabilización de fases metaestables.

- Es posible la formación de productos de cualquier tamaño (micro o nanométrico) y forma (desde esférico a hexagonal).
- El método involucra bajos costos de preparación comparado con los métodos cerámicos convencionales.
- La distribución uniforme de los dopantes tiene lugar en todo el material huésped debido al mezclado atómico de los reactivos en la solución inicial.

Recientemente se ha llevado a cabo la síntesis de nanomateriales por el método de solución en combustión, con las siguientes características:

- Se han utilizado precursores como acetatos metálicos y glicina, para la preparación de óxidos de tamaño nanométrico por combustión controlada.
- Se evita el uso de combustibles a base de hidrazina, debido a su carácter carcinógeno.
- La combustión puede iniciarse por medio de microondas, lo cual permite productos uniformes con una distribución de tamaños estrecha¹⁵.

El método SCS ofrece una ruta de obtención de materiales cerámicos dopados en menos tiempo que la ruta tradicional de estado sólido y los métodos de crecimiento cristalino. Facilita la investigación del efecto de distintos dopantes en las propiedades de luminiscencia de compuestos específicos. La síntesis de materiales luminiscentes y catalizadores ocupan el primer lugar en cuanto a compuestos sintetizados por solución en combustión^{9,11}.

2.1.1.1. Coeficiente Estequiométrico Elemental

La mezcla combustible-oxidante se expresa en términos de razón de la mezcla, razón de equivalencia (Φ) o coeficiente estequiométrico elemental (Φ_e). Barrere, en 1960, definió el carácter de la mezcla en cuanto al combustible según la razón de equivalencia (Φ). En 1968, Bakhman introduce el concepto de coeficiente estequiométrico elemental (Φ_e), en el que tiene en cuenta la relación entre el combustible y el oxidante intramolecular. Debido a que el método de Bakhman para calcular Φ_e era bastante tedioso e involucraba el balance y solución de ecuaciones químicas, en 1981, Jain y colaboradores propusieron un método sencillo de cálculo para este coeficiente, el cual proporciona los mismos resultados que los reportados por Bakhman^{16,17,18}.

La proporción molar oxidante/combustible ($f = O/C$) requerida para una mezcla estequiométrica se determina sumando el total de valencias que se oxidan y se reducen en el oxidante y se divide entre la suma total de valencias que se oxidan y se reducen en los combustibles^{17,18}.

$$f = \frac{\sum(\text{Coeficiente de los elementos oxidantes en la fórmula específica})X(\text{valencia})}{C(-1)\sum(\text{Coeficiente de los elementos reductores en la fórmula específica})X(\text{valencia})} \quad (1)$$

Después, se calcula el valor de Φ_e :

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{Todos los elementos oxidantes en cada uno de los oxidantes y un combustible}}{(-1)\sum \text{Elementos reductores en cada uno de los oxidantes y un combustible}} \quad (2)$$

Considerando la valencia que presentan los elementos en los gases desprendidos como productos de la combustión (CO_2 , H_2O , N_2), es decir, C^{4+} , H^{+1} ,

O⁻² y N⁰. Se dice que una mezcla es estequiométrica cuando $\Phi_e = 1$, es deficiente en combustible cuando $\Phi_e > 1$ y rica en combustible cuando $\Phi_e < 1$. Además, está reportado que las mezclas estequiométricas son aquellas que producen un máximo de energía en sistemas de propulsión¹⁷.

2.1.1.2. Papel de los Combustibles en la Síntesis por Solución en Combustión

Se ha reportado que la urea es un combustible ideal para la síntesis por combustión de óxidos de alta temperatura como la alúmina o los aluminatos de metales alcalinotérreos. Sin embargo, fue necesario emplear combustibles alternos para preparar óxidos que eran inestables a temperaturas superiores a 1000 °C, como por ejemplo, los aluminatos de los metales de transición. Tomando en cuenta lo anterior, se encontró que los combustibles basados en hidracina como la carbohidrazida (CH), oxalildihidrazida (ODH) y la dihidrazidamalónica (MDH), eran adecuados. Estos tres compuestos presentan temperaturas de ignición bajas y son combustibles debido a la presencia del enlace N-N que se descompone exotérmicamente a N₂ (N≡N). En la Tabla 1 se enlistan los principales combustibles investigados y utilizados en la síntesis por solución en combustión¹¹.

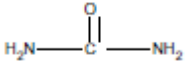
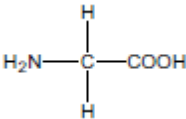
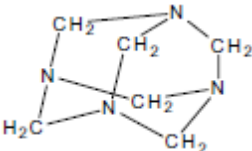
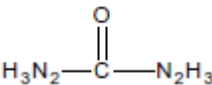
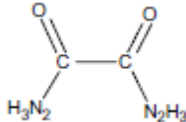
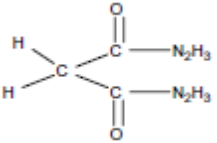
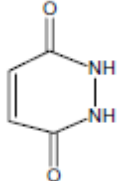
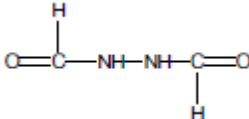
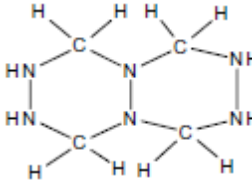
En general, todos los combustibles sirven para los siguientes propósitos:

- Son una fuente de carbono e hidrógeno, elementos que al momento de la combustión forman moléculas de gases simples como dióxido de carbono y agua, además de liberar calor.

- Estos combustibles forman complejos con los iones metálicos, lo cual facilita el mezclado homogéneo de los cationes presentes en la solución.
- Estas moléculas se degradan en diferentes componentes, los cuales a su vez se descomponen para producir combustibles gaseosos como ácido isocianico (HNCO) y amoníaco (NH₃), los cuales se encienden en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x)¹¹.

El proceso glicina-nitrato es una de las variantes más empleadas de la síntesis por solución en combustión, el cual consiste en utilizar nitratos metálicos como precursores metálicos y glicina como agente reductor. La glicina es un aminoácido barato, del cual se conoce que actúa como un agente acomplejante para un gran número de iones metálicos debido a que contiene un grupo carboxilo en un extremo y un grupo amino en el otro. Los aminoácidos se convierten en zwitteriones cuando están disueltos en agua con ambas cargas, positiva y negativa, presentes en la misma molécula; este carácter zwitteriónico de la molécula de glicina la hace capaz de formar complejos con los iones metálicos de varios tamaños, lo cual ayuda a prevenir la precipitación selectiva y a mantener la composición homogénea de los constituyentes de material deseado. Además, la glicina también sirve como combustible durante la reacción de combustión, siendo ésta oxidada por los iones nitrato. Por último, la combustión en este tipo de procesos produce, además del producto deseado, la emisión de productos gaseosos como N₂, H₂O, y CO₂^{19, 20}.

Tabla 1. Combustibles comúnmente utilizados en la síntesis por solución en combustión¹¹.

Combustible	Fórmula	Valencia reductora	Estructura
Urea (U)	CH ₄ N ₂ O	+6	
Glicina (GLY)	C ₂ H ₅ NO ₂	+9	
Hexametilentetramina (HMT)	C ₆ H ₁₂ N ₄	+36	
Carbohidrazida (CH)	CH ₆ N ₄ O	+8	
Dihidrazida de ácido oxálico (ODH)	C ₂ H ₆ N ₄ O ₂	+10	
Dihidrazida de ácido malónico (MDH)	C ₃ H ₈ N ₄ O ₂	+16	
Hidrazidamaléica (MH)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	+16	
Diformilhidrazida (DFH)	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	+8	
Tetraformaltriazina (TFTA)	C ₄ H ₁₂ N ₆	+28	

Los compuestos sencillos como urea y glicina están reconocidos como combustibles potenciales; en cambio, los compuestos que contienen enlaces N-N en sus estructuras asisten la combustión de una manera mucho mejor. Algunos criterios importantes que califican a un combustible ideal son:

- Deben de ser solubles en agua.
- Su temperatura de ignición debe ser baja (<500 °C).
- Deben de ser compatibles con los nitratos metálicos, la combustión debe de ser controlada y tranquila y no debe de dar lugar a una explosión.
- No debe producirse ninguna masa residual, a excepción del óxido en cuestión.
- Debe de ser un compuesto disponible o, en su caso, fácil de preparar¹¹.

Una reacción de síntesis por combustión se ve influenciada por el tipo de combustible y por la proporción combustible-oxidante. La temperatura exotérmica de la reacción *redox* (T_{ad}) varía desde 1000 °C a 1500 °C, dependiendo del combustible utilizado y del tipo de ión metálico involucrado. La naturaleza de la combustión puede diferir, desde una combustión con flama a una reacción sin flama. Las reacciones con flama se atribuyen a la generación de productos gaseosos como óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a los nitratos metálicos y a gases como HNCO , NH_3 , CO , etcétera, generados por combustibles como la urea¹¹.

Un detalle interesante de este tipo de reacciones es que algunos combustibles son específicos para una clase de óxidos en particular. Por ejemplo, la urea es específica para la síntesis de alúmina y óxidos relacionados. De una

manera similar, la carbohidrazida es específica para la zirconia y óxidos relacionados; oxalildihidrazida para Fe_2O_3 y ferritas; tetraformaltrisazina para óxidos de titanio y la glicina para óxidos de cromo. Esta especificidad del combustible parece estar relacionada con la formación de complejos metal-ligando, la termodinámica de la reacción así como de la estabilidad térmica del óxido formado¹¹.

Teóricamente, cualquier mezcla *redox*, una vez encendida, experimenta una combustión. Todos los nitratos metálicos durante la pirólisis producen el óxido metálico correspondiente. La temperatura de descomposición de los nitratos metálicos es reducida por la adición de un combustible. Por lo tanto, la elección del combustible es crítica para determinar la exotermicidad de la reacción *redox* entre el nitrato metálico y éste. Dependiendo del tipo de combustible, esta reacción puede ser una combustión que arda lentamente, con flama o explosiva. Por ejemplo, la reacción entre el nitrato de aluminio y la urea es una reacción exotérmica ($T_{ad} \sim 1500$ °C) pero no explosiva; mientras que la reacción de un nitrato de algún metal de transición con urea es violenta. Cambiando el combustible de urea a carbohidrazida o glicina, la combustión es mucho más controlada debido a la formación de complejos entre los iones metálicos y algún ligante como carbohidrazida¹¹.

Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura

inferior a la de descomposición del combustible²¹. En el caso donde los precursores no son nitratos, por ejemplo en la síntesis de Mo_5Si_3 , la reacción es autosustentable debido a la formación de mezclas eutécticas que promueven la disminución de la temperatura de reacción¹⁴.

2.2. Aspectos Físicos Fundamentales de la Termoluminiscencia

2.2.1. Procesos Luminiscentes

La luminiscencia es la emisión de luz de un material llamado fósforo. Esta emisión, la cual no incluye radiación del cuerpo negro, es la liberación de energía almacenada dentro del sólido al excitar previamente su sistema electrónico con radiación ultravioleta (UV), visible, infrarroja (IR) y radiación ionizante (α , β , γ , rayos X). La longitud de onda de emisión es mayor respecto a la longitud de onda de la radiación de excitación (Ley de Stokes)²².

En la figura 1 se observa que la fluorescencia es una emisión luminiscente que tiene lugar simultáneamente con la absorción de radiación y se detiene al quitar la fuente de excitación⁶.

La fosforescencia, por otro lado, se caracteriza por el retardo que existe entre la absorción de radiación y el tiempo $t_{\text{máx}}$ en que se alcanza la intensidad máxima de la emisión. La fosforescencia continúa algún tiempo después de quitar la fuente de excitación. Si el tiempo de retardo τ_c es del orden de 1 s, es fácil

clasificar la emisión como fosforescencia. Sin embargo, para retardos de tiempo más corto es más difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia⁶.

La fosforescencia se subdivide en dos tipos principales, (Garlick & Wilkins, 1945; Randall & Wilkins, 1945) de periodo corto ($\tau_c < 10^{-4}$ s) y de periodo largo ($\tau_c > 10^{-4}$ s). Desde un punto de vista práctico, la única manera clara de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia es estudiar el efecto de la temperatura en el decaimiento de la luminiscencia. La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que el decaimiento de la fosforescencia exhibe una fuerte dependencia con la temperatura. La luminiscencia que se observa en la fosforescencia al terminar la excitación se conoce como luminiscencia persistente⁶.

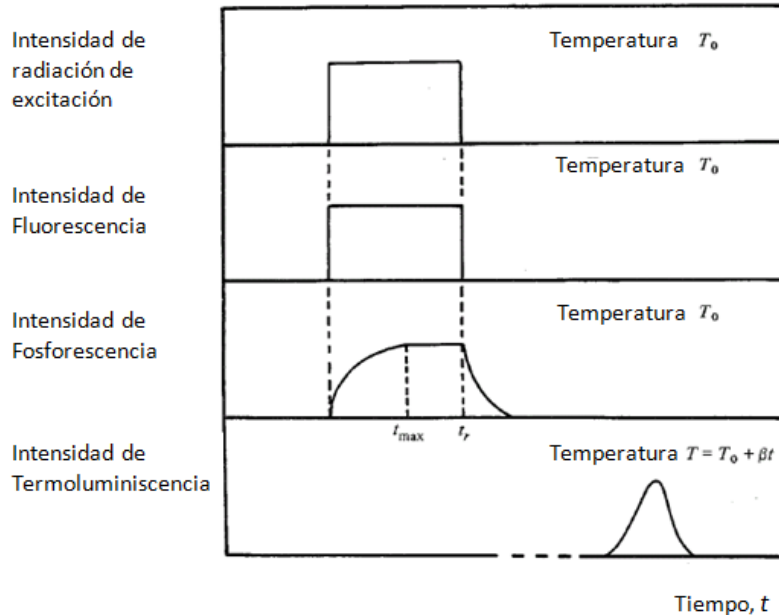


Figura 1. Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la irradiación; β es la razón de calentamiento; t es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia⁶

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando es calentado. La TL no se debe confundir con la luz emitida espontáneamente de una sustancia cuando es calentada hasta la incandescencia. La termoluminiscencia es la emisión térmicamente estimulada de luz seguida de una absorción previa de energía del material al ser irradiado. En experimentos típicos de TL, el sólido es irradiado a una temperatura en que la intensidad de la fosforescencia es baja, y después se calienta a un rango de temperaturas donde la intensidad de la fosforescencia es alta⁶.

Una característica particular de la termoluminiscencia es que, una vez calentado el material para excitar la emisión de luz, éste no puede emitir termoluminiscencia al enfriar y recalentar el material simplemente. Para que se presente de nuevo el fenómeno termoluminiscente el material se tiene que exponer nuevamente a la radiación para posteriormente calentarlo y así se produzca la emisión de luz⁶.

Si la intensidad de luz se grafica como función de la temperatura (o el tiempo), la gráfica resultante se llama curva de brillo (figura 2). Las curvas de brillo tienen uno o más máximos llamados picos de brillo y son función de varios niveles de energía llamados trampas. Los fósforos termoluminiscentes eficientes tienen una concentración alta de trampas de electrones y huecos, las cuales son defectos estructurales e impurezas en el material⁶.

La termoluminiscencia es una propiedad extensiva ya que depende de la masa, en este caso, del fósforo. La sensibilidad relativa explica lo anterior, ésta se define como la intensidad de la emisión termoluminiscente por unidad de dosis

absorbida de radiación por unidad de masa del fósforo. Así, si dos fósforos (uno de interés y otro de referencia, por ejemplo el TLD-100) de masas iguales son irradiados con la misma dosis exactamente, la muestra de la cual se obtiene la emisión termoluminiscente más intensa se dice que es la más sensible. Es decir, si se varía la masa del fósforo de interés, lo mismo sucede con su sensibilidad relativa ya que la intensidad de la emisión termoluminiscente cambia²².

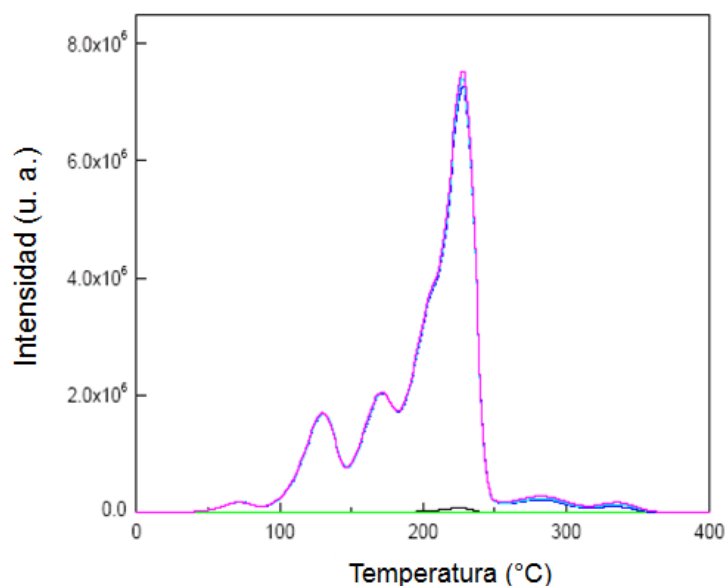


Figura 2. Curva de brillo termoluminiscente de TLD-100 expuesto previamente a radiación beta. Se empleó una razón de calentamiento de 2 K/s. A cada pico le corresponde una trampa bien definida⁶.

2.2.2. Trampas y centros de recombinación

Una característica esencial de todos los procesos luminiscentes son las alteraciones poblacionales las cuales son implementadas por transiciones

electrónicas de un estado de energía a otro. Varios tipos de transiciones se muestran en la figura 3⁶.

La transición (a) es la excitación de un electrón de valencia hacia la banda de conducción, estado en el cual posee la energía suficiente para moverse libremente a través de la red. La transición (a) corresponde al proceso de ionización y es el resultado de la absorción de energía desde una fuente externa, por ejemplo, la radiación. Por cada electrón libre en la banda de conducción se deja un hueco libre en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco pueden viajar a través del cristal y se localizan posteriormente en centros de defectos⁶.

Lo anterior resulta del atrapamiento de electrones (transición (b)) y/o huecos (transición (e)). Los electrones y huecos localizados pueden ser liberados de sus trampas por excitación térmica u óptica (transiciones (c) y (f)). Una segunda opción abierta para los electrones y huecos libres es que pueden recombinarse con un portador de carga de signo opuesto, ya sea directa (transición (h)), o indirectamente recombinándose con un portador previamente atrapado (transiciones (d) y (g)). Si cualquiera de estos mecanismos de recombinación es acompañado por la emisión de luz, entonces son luminiscentes⁶.

Los niveles de energía localizados pueden actuar ya sea como trampas o como centros de recombinación, y resulta pertinente determinar qué distingue a un centro de recombinación de una trampa. La clasificación utilizada para distinguir entre los dos tipos está basada en las probabilidades relativas de recombinación y excitación térmica. Para el centro de atrapamiento de electrones

de la figura 3, si la transición (c) es más probable que la transición (d), entonces el centro se clasifica como una trampa, y viceversa, si la transición (d) es más probable que la transición (c), entonces el nivel de energía corresponde a un centro de recombinación. De manera similar para el centro de hueco y las transiciones (g) y (f)⁶.

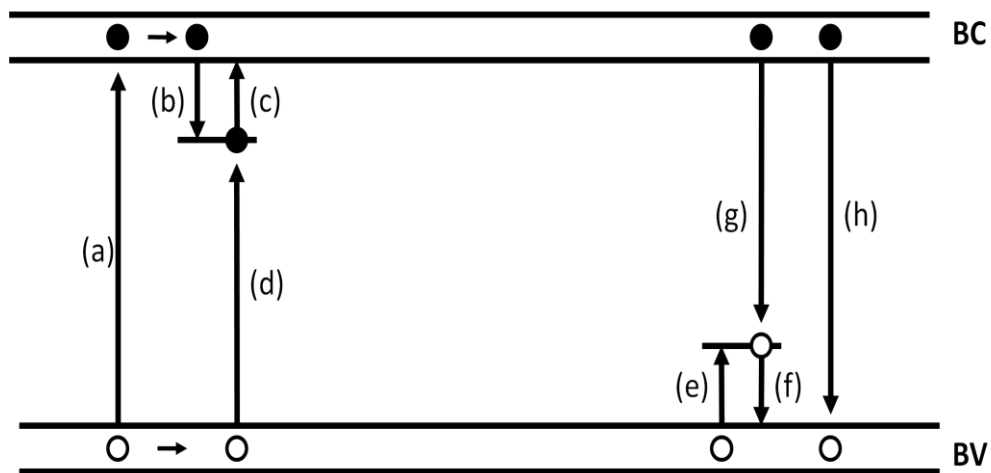


Figura 3. Transiciones electrónicas comunes en semiconductores y aislantes cristalinos: (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa⁶.

La profundidad de un nivel de energía localizado se refiere a la diferencia de energía entre el nivel localizado y la banda deslocalizada asociada (banda de conducción para electrones; banda de valencia para huecos). Se tiene un nivel de demarcación para electrones, D_e , y uno correspondiente a los huecos, D_h .

La distinción entre una trampa y un centro de recombinación no es dependiente solamente de la profundidad de centro. De la definición de nivel de demarcación es posible escribir:

$$s_e \exp(-D_e / kT) = n_r A_r^n \quad (3)$$

para electrones, y

$$s_h \exp(-D_h / kT) = p_r A_r^p \quad (4)$$

para huecos. En estas ecuaciones, el lado izquierdo representa la probabilidad por unidad de tiempo de excitación de electrones o huecos atrapados; s_e y s_h son denominados los factores pre-exponenciales⁶.

El factor pre-exponencial s es conocido como la frecuencia de “intento de escape” y es interpretada como el número de veces por segundo ν que un electrón interactúa con la red, multiplicado por una probabilidad de transición κ , multiplicado por un término en el cual se incluye el cambio de entropía ΔS asociado con la transición de la trampa hacia la banda deslocalizada lo anterior, se tiene que s se puede escribir como²³:

$$s = \nu \kappa e^{\frac{\Delta S}{k}} \quad (5)$$

Por lo tanto se puede esperar que s tenga un valor similar a la frecuencia vibracional de la red ($10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$). El factor de frecuencia puede ser igualado a la sección eficaz de captura σ del estado metaestable de la siguiente manera:

$$s = N_s \nu \sigma \quad (6)$$

Donde N_s es la densidad de estados efectiva en la banda deslocalizada, y v es la velocidad térmica del portador libre²³.

El lado derecho de las ecuaciones representa la probabilidad por unidad de tiempo de recombinación de un portador de carga atrapado con un portador de carga de signo opuesto. Aquí n_r y p_r son las densidades de una carga atrapada, y A_r^n y A_r^p son los coeficientes de transición de recombinación (volumen/unidad de tiempo) para electrones y huecos respectivamente. Los lados izquierdos de las ecuaciones anteriores proporcionan las probabilidades de las transiciones (c) y (f) en la figura 3 y los lados derechos proporcionan las probabilidades de las transiciones (d) y (g). Adirovitch (1956) igualó los coeficientes de transición A_r^n y A_r^p a los productos $v\sigma_r^n$ y $v\sigma_r^p$, respectivamente. Donde v es la velocidad térmica de los portadores de carga en las bandas de conducción o valencia y σ_r^n y σ_r^p son las secciones eficaces para la captura de cargas libres (electrones o huecos) por cargas atrapadas (huecos o electrones). Así, para una concentración dada de carga atrapada, el valor de sección eficaz de captura es el que determina la probabilidad de recombinación⁶.

2.2.3. Modelos Termoluminiscentes

2.2.3.1. Modelo de Randall-Wilkins

En 1945 Randall y Wilkins propusieron un modelo matemático para describir cada pico en una curva de brillo. Este modelo supone que sólo existe un tipo de trampa y considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de ésta

pueda ser capturado de nuevo. Esta suposición recibe el nombre de cinética de primer orden²⁴.

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

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

Donde k es la constante de Boltzmann (J/K), T es la temperatura absoluta (K) y s es el factor de frecuencia (s^{-1})²⁴.

El tiempo promedio, τ , que el electrón permanece en el estado metaestable a temperatura T esta dado por:

$$\tau = p^{-1} \quad (8)$$

Si n es el número de electrones atrapados por unidad de volumen en el material, y se mantiene la temperatura constante, la rapidez de escape de los electrones viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (9)$$

Si se sustituye la ecuación (7) en la ecuación (9) y se integra considerando la temperatura constante:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_0^t s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (10)$$

y finalmente,

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

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

Tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- La irradiación del fósforo se lleva a cabo a una temperatura suficientemente baja, de manera que no haya liberación de electrones.
- El calentamiento se realiza a una razón de calentamiento constante.
- Se sigue una cinética de primer orden y se considera un sólo tipo de profundidad de trampa.

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

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad (12)$$

Donde c es una constante que puede ser considerada igual a la unidad.

Sustituyendo las ecuaciones (7) y (11) en la ecuación (12) obtenemos:

$$I(t) = n_0 s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-s t \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (13)$$

La ecuación (7) describe la intensidad de la fosforescencia como función del tiempo a temperatura T constante.

Si en vez de suponer una temperatura constante, se considera que el fósforo previamente irradiado se calienta usando una razón lineal de calentamiento $\beta = dT/dt$, en la ecuación (10), tenemos:

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

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

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

Sustituyendo las ecuaciones (7) y (14) en la ecuación (12) obtenemos:

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

Esta última expresión puede ser evaluada y da como resultado una curva en forma de campana asimétrica, con un máximo de intensidad a una temperatura característica (T_M).

Si se obtiene el logaritmo natural de la ecuación (15), después se deriva respecto a la temperatura y se iguala a cero, obtenemos:

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

lo cual nos lleva a la siguiente expresión:

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

Del análisis de esta última ecuación pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- Para una razón de calentamiento constante, T_M se desplaza a temperaturas más altas conforme se incrementa el valor de E o disminuye el valor de s .
- Para una trampa dada (con E y s constantes), T_M se desplaza a temperaturas más altas conforme aumenta la razón de calentamiento.
- T_M es independiente de n_0 y, por lo tanto, de la dosis²⁴.

La figura 4 muestra las transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) en el modelo simple de una *trampa / un centro de recombinación de TL*, para el caso de los electrones como portadores de carga libres. E es la profundidad de trampa o energía de activación, N (cm^{-3}) es la concentración total de trampas, A ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) es la probabilidad reatrapamiento, n (cm^{-3}) es la concentración de electrones atrapados, m (cm^{-3}) es la concentración

de centros de recombinación activos y A_m ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) es la probabilidad de recombinación.

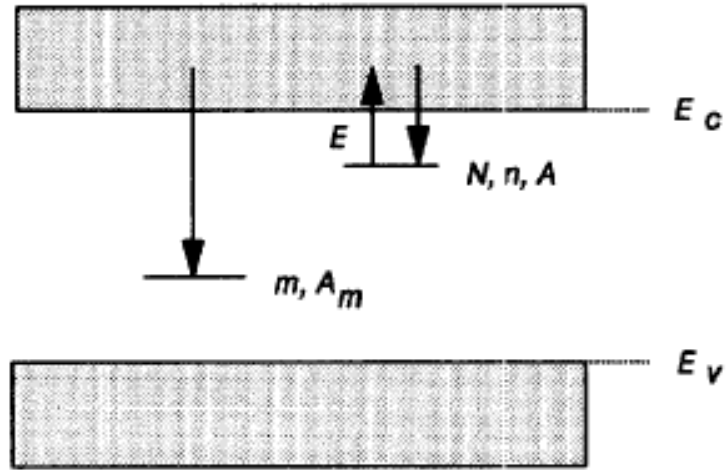


Figura 4. Transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) para el modelo simple de *una trampa / un centro de recombinación* de TL²³.

2.2.3.2. Modelo de Garlick-Gibson

En 1948 Garlick y Gibson consideraron el caso de que un portador de carga liberado por estimulación térmica desde un estado de atrapamiento con profundidad de trampa E tiene la misma probabilidad de ser reatrapado que de recombinarse con un centro luminiscente. El término cinética de segundo orden se utiliza para describir esta situación. De tal manera que:

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

Donde el término constante $s' = s/N$ se conoce como factor pre-exponencial, tiene dimensiones de cm^3s^{-1} y N (cm^{-3}) es la concentración de trampas²⁴.

Integrando la ecuación (17) considerando una temperatura constante T , obtenemos:

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

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

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

De esta manera, la intensidad de la luminiscencia isotérmica $I(t)$ viene dada por la siguiente expresión:

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

Si consideramos una razón de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$ en la ecuación (17) tenemos:

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

Integrando la ecuación anterior, obtenemos el número de electrones atrapados en función de la temperatura, $n(T)$:

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

Sustituyendo la ecuación (20) en la ecuación (17) es posible determinar la intensidad de la luminiscencia en función de la temperatura, $I(T)$, lo cual constituye la curva de brillo termoluminiscente:

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

Las ecuaciones (15) y (21) son las funciones que describen las curvas de TL para cinética de primer y segundo orden, respectivamente. La ecuación (21) es más simétrica que la ecuación (15) debido al retraso de la luminiscencia causado por el reatrapamiento²⁴.

Aplicando el criterio de la primera derivada al logaritmo natural de la expresión anterior, obtenemos:

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

Reacomodando términos:

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

Finalmente:

$$\frac{1}{2} \left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] = s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (22)$$

De la ecuación (22) es posible notar que, a diferencia del modelo de Randall-Wilkins, en el caso de una cinética de segundo orden la posición del máximo, T_M , depende de n_0 y, por lo tanto, de la dosis de radiación. Además, T_M muestra un incremento de 1 % en comparación a la posición del máximo para una cinética de primer orden, debido al proceso de reatrapamiento que retrasa la liberación de los electrones²⁴.

El efecto práctico del orden de la cinética sobre la forma del pico de brillo se ilustra en la figura 5, en donde se comparan dos curvas de brillo, en las cuales se encuentra involucrado un solo tipo de trampa. En el caso de la cinética de segundo orden, la temperatura a la cual se sitúa el máximo de la curva de brillo (T_M) crece en el orden de 1 % mayor respecto a la T_M del pico de brillo de primer orden²⁴.

2.3. Dosimetría de Radiaciones

La dosimetría de radiaciones puede definirse como la ciencia encargada de la medición de la energía absorbida por un material particular, proveniente de una fuente conocida o desconocida de radiación ionizante. Las mediciones cuantitativas de las dosis de radiación permiten establecer una relación entre la dosis y los cambios físicos, químicos y biológicos inducidos por ésta^{4,25}.

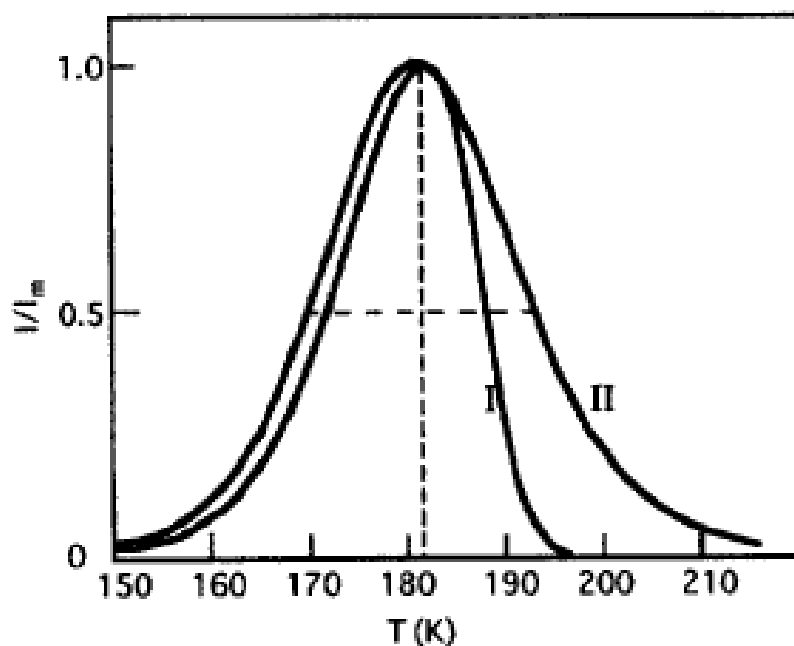


Figura 5. La curva I muestra el pico de TL que se obtiene graficando la ec. (15), que se obtiene en el modelo de Randall y Wilkins, y la curva II es la gráfica que se obtiene de la ec. (21), para cinética de segundo orden (modelo de Garlick y Gibson). En la curva I, el factor de frecuencia es $s = 10^{10} \text{ s}^{-1}$. En la curva II, el factor pre-exponencial es $s' = 10^{-11} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. En ambos casos, se consideró una energía de activación $E = 0.4 \text{ eV}$. Ambas curvas fueron normalizadas a una intensidad máxima de uno²⁴.

La dosis absorbida de radiación se define como la cantidad de energía impartida por la radiación por unidad de masa expuesta a ella. La unidad de medición en el Sistema Internacional es el Gray (Gy), equivalente a 1 J/kg . Otro tipo de medición relacionada es la dosis equivalente la cual no depende solamente de la dosis absorbida sino de la intensidad de la ionización causada por la radiación. La unidad de dosis equivalente es el Sievert (Sv)²⁶.

El rápido crecimiento del uso benéfico de las radiaciones ionizantes en la medicina, la industria, en la producción de energía, la agricultura, etcétera, ha llevado a los profesionales de estas áreas a protegerse de los efectos adversos de las radiaciones dañinas. Debido a que las radiaciones ionizantes son imperceptibles para el ser humano y, al no haber órganos especialmente sensibles a ellas, la única interacción detectable podría ser por calentamiento. Sin embargo, la deposición de energía que realizan es de una magnitud extraordinariamente baja, absolutamente imperceptible. Ello marca la necesidad de construir artefactos para detectar su presencia²⁶.

El punto de inicio para la protección radiológica es el conocimiento exacto de la dosis de irradiación. Lo anterior nos lleva a la tarea de monitorear al personal ocupacionalmente expuesto a la radiación ionizante, al control y medición de las dosis utilizadas en aplicaciones médicas, así como al monitoreo medioambiental. Una solución para llevar a cabo este control, son los dosímetros pasivos de estado sólido, entre los cuales los más utilizados son los dosímetros termoluminiscentes (TLD)²⁷.

La dosimetría termoluminiscente está basada en el fenómeno de TL, que como se mencionó anteriormente, depende del almacenamiento de energía por parte de un material que ha sido previamente expuesto a radiación ionizante y de la cantidad de luz emitida por éste al ser calentado. La cantidad de luz emitida es cuantificada y utilizada para determinar la cantidad de radiación absorbida²⁸.

Para que un material pueda ser considerado como un potencial dosímetro termoluminiscente es necesario que cumpla con algunas características respecto

a la aplicación específica que se le va a dar. En general, las propiedades más deseables de un fósforo termoluminiscente son:

- Una alta concentración de trampas y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada al proceso de recombinación.
- Una buena estabilidad de almacenamiento de las trampas cargadas, en función del tiempo de almacenamiento del dosímetro a temperatura ambiente.
- Que presente una curva de brillo simple que permita la interpretación de las lecturas de la manera más sencilla posible. En caso de tener una curva de brillo compleja, que el pico dosimétrico esté bien definido en relación a los otros picos de la curva.
- Un espectro de emisión de TL para el cual el sistema detector presente una buena respuesta, siendo las longitudes de onda más deseables aquellas que se encuentren en el intervalo de 300 a 500 nm.
- El pico principal debe localizarse en el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 °C y 250 °C.
- Debe presentar una buena resistencia contra los factores ambientales como luz, humedad, solventes orgánicos y gases, entre otros.
- El material termoluminiscente no debe sufrir daño por radiación en el intervalo de dosis en el cual se va a utilizar.
- La respuesta del material termoluminiscente debe tener una baja dependencia de la energía de la radiación.
- Debe presentar una respuesta lineal en un amplio rango de dosis.
- El material no debe ser tóxico.

- La respuesta de TL debe ser independiente de la razón de dosis y del ángulo de incidencia de la radiación.
- El límite de detección mínimo debe ser lo más bajo posible.
- Debe tener un bajo nivel de auto-irradiación debido a los radionúclidos presentes de manera natural en el TLD²⁹.

Un fósforo que cumpla con todas las características mencionadas sería un material ideal, sin embargo no hay ningún fósforo termoluminiscente que cumpla con todas ellas, lo cual es una gran limitante para la elección del material adecuado para una aplicación específica. Sin embargo, un material que tenga una buena respuesta para algunas de estas propiedades puede ser utilizado como TLD. Entre las características principales que se evalúan en un TLD están: la respuesta a la dosis, la respuesta a la energía, reproducibilidad y estabilidad²⁹

2.4. Propiedades del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, el cual tiene una banda de energía prohibida de 3.37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 MeV. Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido investigadas ampliamente, llegando a ser considerado en la actualidad un material optoelectrónico con cualidades promisorias para utilizarse en numerosas aplicaciones tecnológicas: sensores de gas en forma de películas delgadas, varistores, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares¹.

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca. En condiciones ambientales normales la fase más estable es la wurzita, la estructura de blenda de zinc puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) puede obtenerse a presiones relativamente altas¹.

En la literatura se pueden encontrar distintos métodos para preparar ZnO ya sea en forma de película delgada o polvo, entre los que se incluyen *sputtering*, depósito por vapor químico, sol-gel, crecimiento en solución acuosa o alcohólica, depósito pulsado por láser, electrodeposición, entre otras. Debido a la alta disponibilidad para sintetizar ZnO con alto grado de pureza se convierte en un material accesible para sus aplicaciones debido a los bajos costos de producción que implicaría².

Las propiedades del ZnO varían de forma drástica al incorporar impurezas de diferentes elementos, que cumplen la función de dopantes. Las propiedades eléctricas del ZnO, pueden variar de aislante a conductor dependiendo del dopante que se utilice².

2.4.1. Luminiscencia Estimulada de ZnO

El ZnO presenta una notable resistencia a la radiación, además de ser inerte y estable a condiciones ambientales, no es tóxico y es insoluble en agua. A pesar de estas características, en la literatura no se encuentra mucha información relacionada con la potencial aplicación del ZnO en dosimetría termoluminiscente. La falta de interés para ZnO como material dosimétrico se debe principalmente a

sus otras importantes aplicaciones, así como las relacionadas con el campo de la medicina².

En la literatura se pueden encontrar algunos reportes sobre las propiedades termoluminiscentes de polvos de ZnO puro y dopado al ser irradiado con radiación beta (β), *gamma* (γ), radiación ultravioleta (UV) o rayos X y preparados mediante diferentes métodos de síntesis:

En 1968, De Muer *et al.* Estudiaron las propiedades termoluminiscentes de polvo de ZnO con y sin tratamiento térmico a 950 °C durante 1 h. El polvo de ZnO tratado térmicamente mostró una curva de brillo compleja entre -180 °C y -70 °C, irradiando con UV. La deconvolución de la curva reveló cinco picos con máximos localizados, respectivamente, en: -161 °C, -144 °C, -129 °C, -117 °C y -101 °C³⁰.

En 1971, Seitz *et al.* reportaron termoluminiscencia de ZnO comercial al ser irradiado con luz UV y visible. Al irradiar con luz UV obtuvo una curva de brillo compleja cuyo máximo se localizó a -123 °C mientras que al irradiar con luz visible observó un pico definido a -91 °C³¹.

En 1984, Diwan *et al.* reportaron la TL de polvos de ZnO:Cu La utilizando radiación UV y γ . Se observaron dos picos máximos localizados a 69 °C y 287 °C al irradiar durante 1 minuto con UV; y un pico principal a 327 °C con un hombro a 177 °C, al exponer la muestra a radiación γ de una fuente de ⁶⁰Co. Diwan *et al.* atribuyen estos picos termoluminiscentes a la presencia del elemento La como impureza³².

En 2005, Cruz-Vázquez *et al.* reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nuevos nanofósforos de ZnO al ser expuestas a radiación β . Observaron dos picos de emisión termoluminiscente con características atractivas para usarse en dosimetría de radiaciones de altas dosis, uno de mayor intensidad alrededor de 220 °C y otro de menor intensidad a 140 °C. La TL integrada en función de la dosis mostró un comportamiento lineal en el rango de 25 Gy a 300 Gy y sublineal para dosis mayores (Figura 6)³³. La deconvolución de las curvas de brillo revela el traslape de cuatro picos que siguen la cinética de segundo orden. Las primeras caracterizaciones de la TL de estas muestras al ser expuestas a partículas beta, han revelado que poseen características apropiadas para considerar su aplicación en dosimetría de radiaciones³⁴.

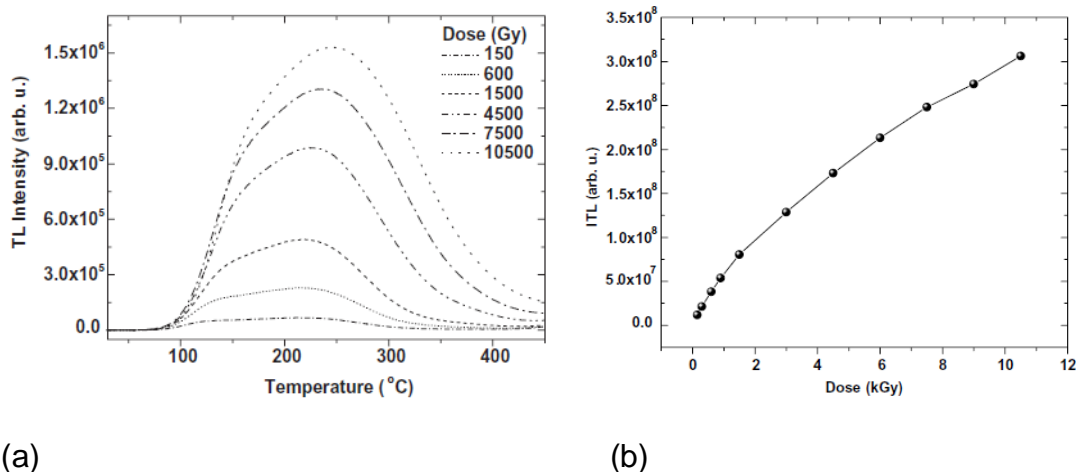


Figura 6. (a) Curvas de brillo de una pastilla de ZnO expuesta a radiación β en rango de dosis de 0.15 a 10.5 kGy. (b) TL integrada en función de la dosis³³.

En 2006, Pal *et al.* llevaron a cabo un estudio de las propiedades termoluminiscentes de polvos de ZnO y ZnO:Yb, al ser expuestos a radiación β . Las curvas de brillo reportadas presentan dos picos con máximos localizados a

145 °C y 217 °C para el caso del ZnO puro y para el caso del ZnO:Yb un solo pico a 205 °C. La curva de brillo del ZnO se observó más intensa respecto a la curva de brillo del ZnO:Yb (Figura 7). En ambos fósforos, se reportó un comportamiento dosimétrico lineal en el rango de dosis de 0 a 100 Gy (Figura 8)³⁵.

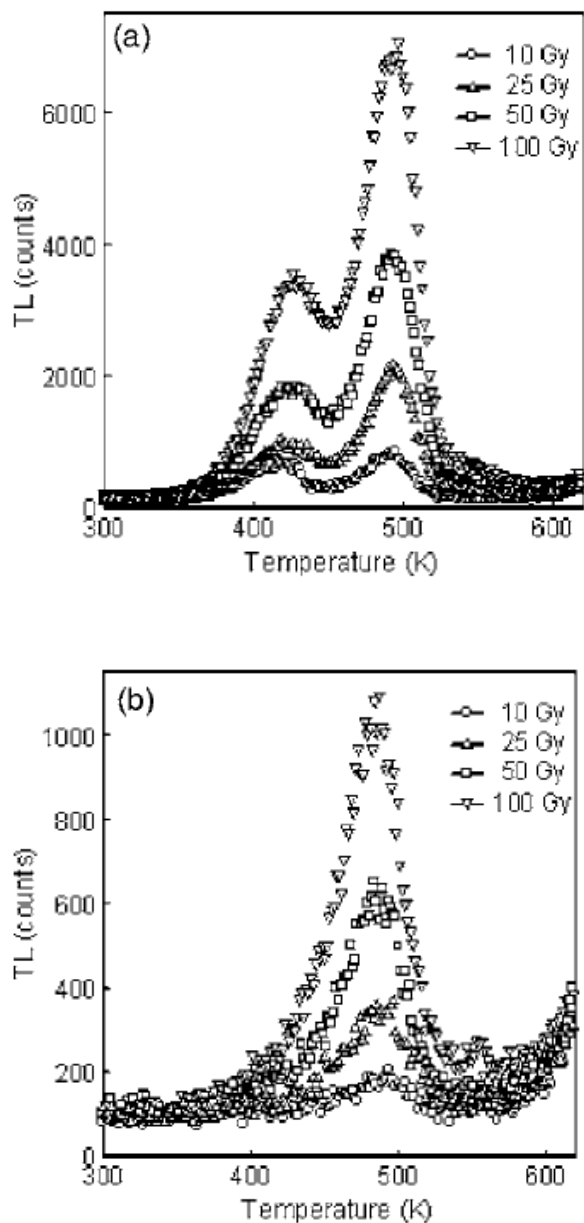


Figura 7. Curvas de brillo de TL obtenidas después de irradiación con partículas beta a las dosis indicadas. (a) ZnO sin dopar y (b) ZnO dopado con Yb³⁵.

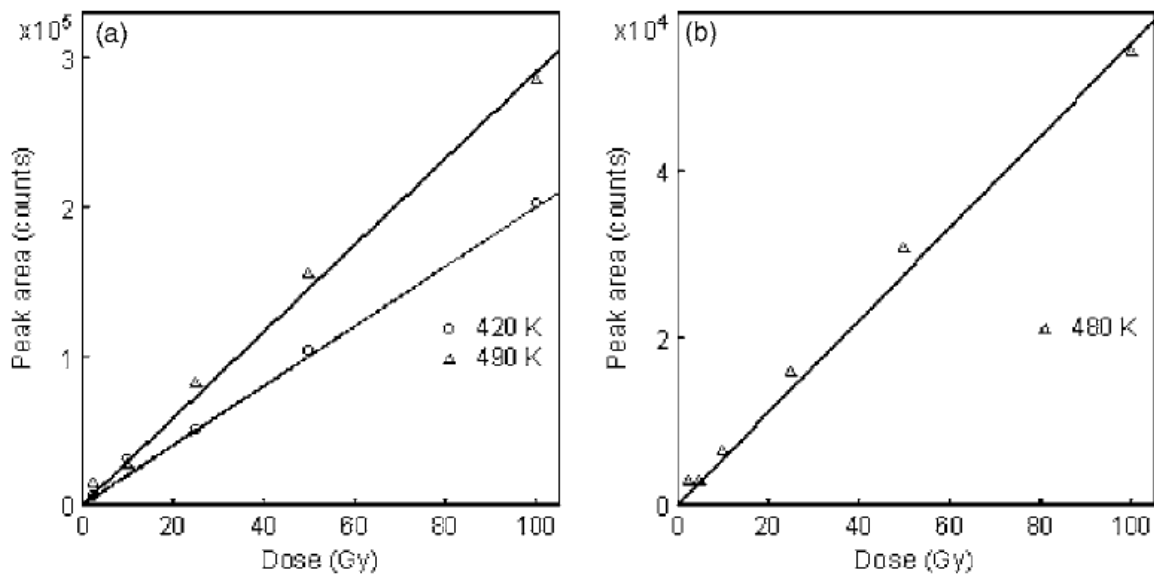
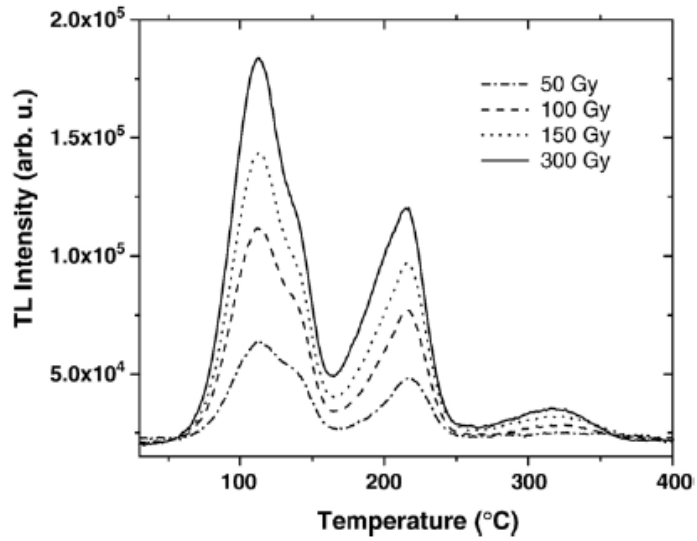


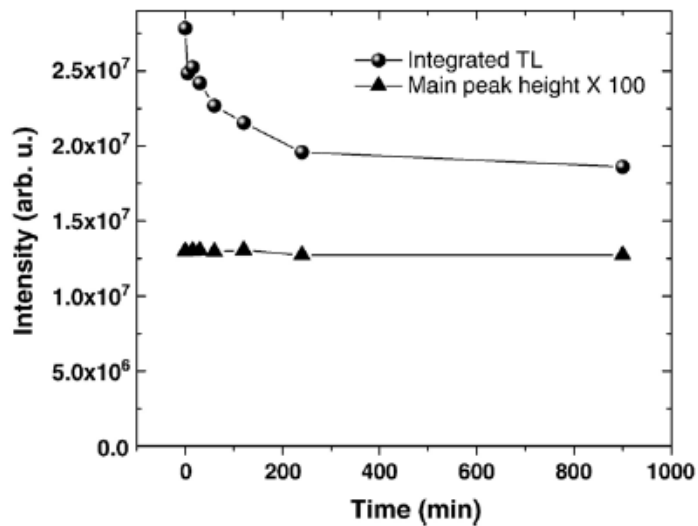
Figura 8. Dependencia del área de pico con la dosis. (a) ZnO sin dopar y (b) ZnO dopado con Yb³⁵.

En 2007, Cruz-Vázquez *et al.* reportaron la caracterización termoluminiscente de ZnO-CdSO₄ expuesto a radiación β . La respuesta de TL mostró un comportamiento lineal respecto a dosis de radiación en el rango de 25 a 300 Gy. La curva de brillo exhibió dos máximos centrados en 112 °C y 216 °C. Este último pico presentó una notable estabilidad a temperatura ambiente (Figura 9)³⁶.

En 2009, Manam *et al.* reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de nanofósforos de ZnO irradiados con rayos X. La curva de brillo reportada presenta dos máximos localizados a 116 y 207 °C. Los fósforos reportados presentan una respuesta lineal a la dosis en el intervalo de 200 mGy a 1200 mGy. Se reportaron también los parámetros luminiscentes³⁷.



(a)



(b)

Figura 9. (a) Curvas de brillo termoluminiscente de ZnO-CdSO₄ después de estar expuesto a radiación beta en el rango de dosis de 50 a 300 Gy. (b) TL Integrada en función del intervalo de tiempo transcurrido entre irradiación y la correspondiente lectura de TL³⁶.

En 2011, Reddy *et al.* reportaron la síntesis y caracterización termoluminiscente de polvos nanocristalinos de ZnO mediante el método de solución en combustión. Las curvas de brillo de TL de las nanopartículas de ZnO irradiadas con γ exhiben sólo un pico de brillo ancho a $\sim 343^\circ\text{C}$. Se observó que la intensidad del pico de brillo se incrementa con el aumento de la dosis de gamma sin cambio en la forma de la curva de brillo en un rango de dosis de 10 a 50 Gy. Estas dos propiedades características tales como el incremento de la intensidad de TL con el aumento de la dosis de gamma y la estructura sencilla de la curva de brillo son indicativas de que las nanopartículas de ZnO sintetizadas podrían ser utilizadas como un buen dosímetro de TL para aplicaciones a temperaturas altas (Figura 10)²

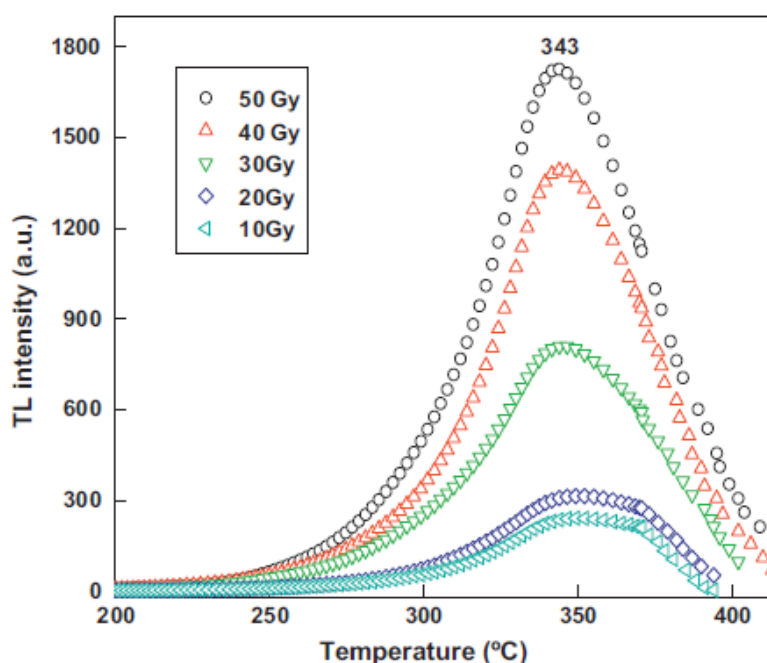


Figura 10. Curva de brillo TL de nanocristales de ZnO sintetizados por SCS e irradiados con rayos gamma².

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

La sección experimental de este trabajo se llevó a cabo utilizando los siguientes reactivos:

1. Agua deionizada con un valor de conductividad iónica de $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$.
2. Nitrato de zinc hexahidratado $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, marca Sigma Aldrich, grado de la American Chemical Society (ACS), pureza de 99.00%.
3. Glicina $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$, marca SIGMA, grado de la ACS, pureza 99.00%.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntesis de ZnO mediante el método de SCS

Se prepararon soluciones de nitrato de zinc hexahidratado $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, como oxidante y glicina $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ como combustible, en distintas proporciones molares con el fin de obtener valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80, \text{ y } 2.00$ (tabla 2). La solución se agitó magnéticamente durante 30 minutos a 360 revoluciones por minuto (RPM). Se detuvo la agitación magnética, se extrajo el agitador de la solución y posteriormente se colocó ésta en una placa de calentamiento a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ dentro de una campana de extracción durante 1 hora para evaporar el exceso de

agua. Se aumentó la temperatura a 500 °C hasta que la solución alcanzó la combustión con la aparición de una flama y/o emisión de gases de CO₂, NH₃ y H₂O.

Tabla 2. Peso en gramos de Zn (NO₃)₂ · 6H₂O y NH₂CH₂COOH para preparar soluciones para combustión con valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80$ y 2.00 .

Valor de Φ_e	Zn(NO₃)₂ · 6H₂O	NH₂CH₂COOH
1.50 (<i>sin secado en vacío</i>)	3.7174 g	0.5445 g
1.50	3.7174 g	0.5445 g
1.70	3.7174 g	0.4453 g
1.75 (<i>sin secado en vacío</i>)	3.7174 g	0.4248 g
1.75	3.7174 g	0.4248 g
1.80	3.7174 g	0.4058 g
2.00 (<i>sin secado en vacío</i>)	3.7174 g	0.3407 g
2.0	3.7174 g	0.3407 g

3.2.2. Secado en Vacío

Se obtuvieron polvos con diferentes condiciones de Φ_e que posterior a su síntesis se secaron en un proceso asistido por vacío (tabla 2). Dicho proceso se llevó a cabo durante 3 h.

3.2.3. Preparación de las Muestras Sintetizadas

Los polvos obtenidos por SCS se molieron utilizando un mortero de ágata hasta que presentaron una consistencia homogénea y fina.

3.2.4. Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos en aire de todas las muestras en forma de polvo obtenidas por SCS en este trabajo se llevaron a cabo dentro de un horno *Thermolyne 1300* a una temperatura de 900 °C durante 2 horas, con posterior enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente dentro del horno.

3.2.5. Caracterización

Los fósforos en forma de polvo obtenidos en este proyecto de tesis fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

3.2.5.1. Microscopia Electrónica de Barrido

Las imágenes de microscopia fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL JSM-5410LV*, equipado con un detector para espectroscopia de energía dispersiva (EED).

3.2.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X, fueron obtenidos por medio de un difractómetro de rayos X de polvos marca *Bruker D8 Advance*, equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

3.2.5.3. Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL)

Se pesaron 0.06 g del total de cada polvo tratado térmicamente sintetizado por el método de solución en combustión, para ser caracterizadas por TL. Las curvas de emisión termoluminiscente se obtuvieron en un equipo marca *Risø TL/OSL* modelo *TL-DA-20*, equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr con una actividad de 40 mCi. Las irradiaciones se llevaron a cabo a una razón de dosis de 5 Gy/min a temperatura ambiente ($\approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$). Las mediciones de TL se realizaron en atmósfera de N_2 , con una razón de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ desde la temperatura ambiente hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales en forma de polvo obtenidos por SCS bajo diferentes condiciones de Φ_e , y con posterior tratamiento térmico, fueron estables en condiciones medioambientales sin mostrar higroscopicidad. Dichos polvos resultaron de color blanco, su homogenización en el mortero de ágata se llevó a cabo sin dificultad alguna.

Inicialmente se llevaron a cabo mediciones de TL de los polvos que se obtuvieron por SCS sin someterse al proceso de secado en vacío previo al tratamiento térmico, con el fin de determinar cuál fue el polvo sintetizado bajo la mejor condición de Φ_e y llevar a cabo su caracterización estructural y de dosimetría termoluminiscente.

La figura 11(a) muestra las curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer previamente a 200 Gy de radiación beta polvos de ZnO tratados térmicamente a 900 °C durante 2 horas, obtenidos por SCS con diferentes valores de Φ_e . Se puede observar que la curva de brillo del polvo sintetizado con el valor de $\Phi_e = 1.75$ es la que presenta los máximos más intensos situados a ~ 153 °C y ~ 330 °C, en comparación con la curva de los polvos sintetizados con valores de $\Phi_e = 1.50$ y 2.00. Al obtener respuestas de TL de diferente intensidad al variar el parámetro Φ_e se puede afirmar que la TL como propiedad puede ser modulada al variar la proporción molar oxidante:combustible en la solución inicial de nitrato de zinc y glicina. En la figura 11(b) se muestra la TL integrada en función del valor de Φ_e , es decir, el área bajo la curva de cada termograma obtenido mostrado en la figura 11(a). Se puede observar que el polvo sintetizado bajo la condición de $\Phi_e =$

1.75 tiene el valor más alto de señal total de TL en comparación con las otras dos condiciones de Φ_e .

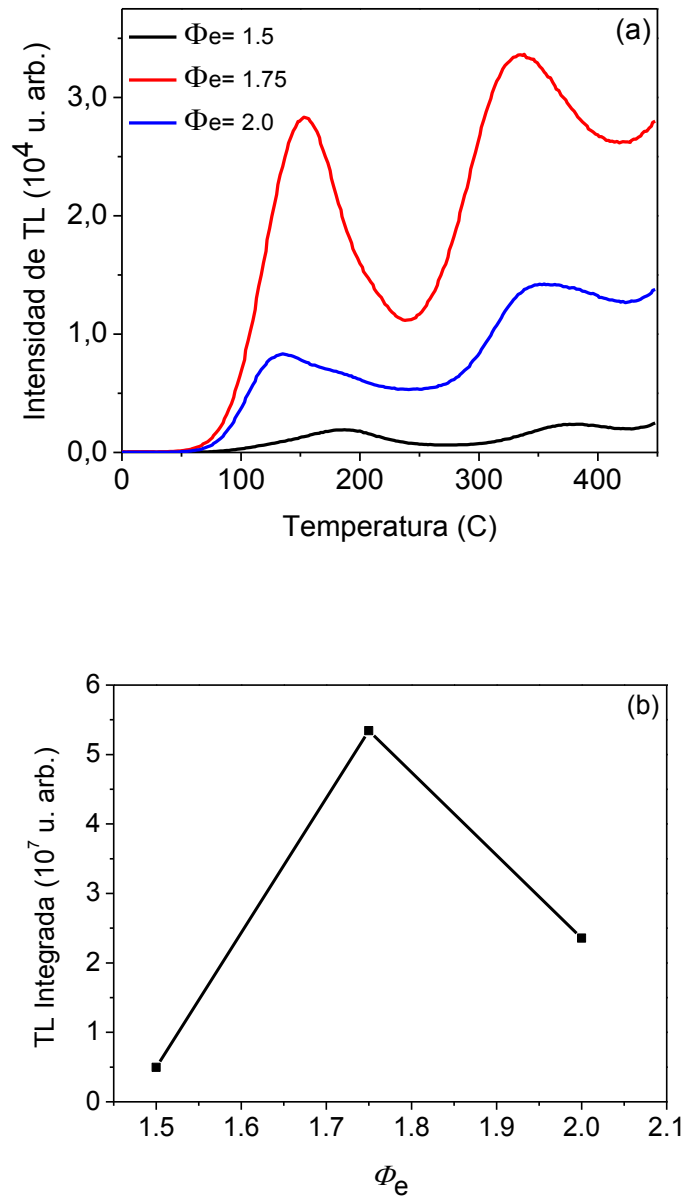


Figura 11. (a) Curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer a 200 Gy de radiación beta fósforos tratados térmicamente de ZnO obtenidos por SCS, variando el coeficiente estequiométrico elemental Φ_e al emplear tres diferentes proporciones molares oxidante:combustible. (b) TL integrada en función del valor de Φ_e .

Debido a que los polvos sintetizados bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$ mostraron la mejor curva de brillo de TL, se procedió a caracterizarlos estructuralmente y por dosimetría termoluminiscente, los resultados se muestran a continuación:

La figura 12 muestra el patrón difracción de rayos X del polvo no estequiométrico obtenido por SCS con $\Phi_e = 1.75$ sin tratamiento térmico, con el fin de verificar que se obtuvo ZnO desde el mismo proceso de solución en combustión. Se puede observar que las líneas rojas verticales, correspondientes a la fase cristalina de zincita, coinciden con los picos de difracción experimentales, lo que indica la presencia de la fase hexagonal de ZnO en los polvos sintetizados. El resto de los picos de difracción no pudieron ser identificados ya que no hubo coincidencia con alguna fase cristalina contenida en la base de datos de los archivos de difracción de polvos (PDF, por sus siglas en inglés). Estos picos no identificados es posible que se deban a la presencia de impurezas remanentes de la combustión tales como compuestos de zinc en forma de nitrato, carbonato y/o complejos tipo oxo e hidroxido, así como de compuestos orgánicos procedentes de los reactantes.

Como se puede observar en la figura 13, el patrón de difracción de rayos X obtenido de las muestras en forma de polvo obtenidas por SCS con $\Phi_e = 1.75$ y tratadas térmicamente consiste en picos agudos y bien definidos, lo que indica una alta cristalinidad en el material así como pureza de fase. El patrón de difracción experimental corresponde al de óxido de zinc hexagonal o zincita sin presencia de nitratos, material orgánico y otras posibles impurezas remanentes.

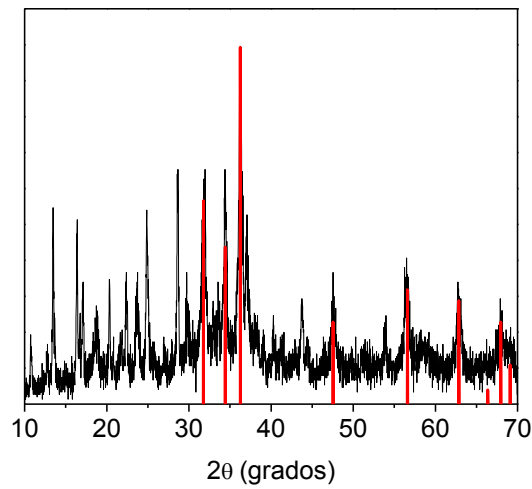


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de los polvos obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.75$. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *óxido de zinc, zincita* (PDF # 036-1251).

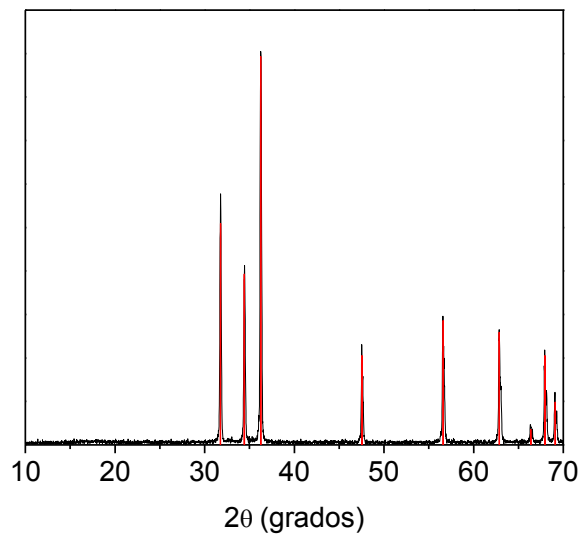


Figura 13. Difracción de rayos X de los polvos obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.75$ tratados térmicamente. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *óxido de zinc, zincita* (PDF # 036-1251).

La figura 14 muestra la imagen de microscopia de barrido electrónico de muestras de ZnO obtenido con $\Phi_e = 1.75$ y tratado térmicamente. Se observan partículas sinterizadas con tamaños en el intervalo de ~ 500 nm a ~ 2 μ m, con bordes definidos y sin porosidad visible. De acuerdo al intervalo del tamaño de las partículas observadas, se puede afirmar que este fósforo se encuentra dentro del rango nanométrico.

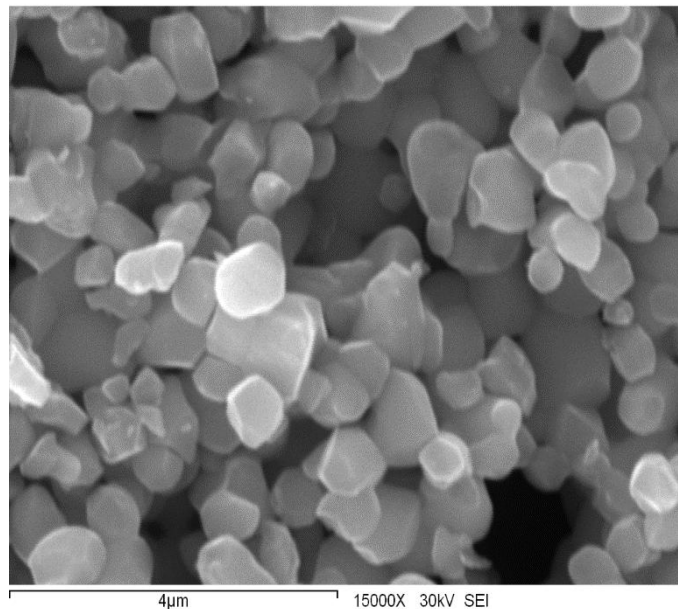


Figura 14. Imagen de SEM de ZnO tratado térmicamente, obtenido por SCS con $\Phi_e = 1.75$.

En la figura 15 se muestran las curvas de brillo termoluminiscente de nanofósforos de ZnO, obtenidos con $\Phi_e = 1.75$, al ser previamente expuestos a radiación beta en el rango de dosis de 12.5 hasta 400 Gy. Se pueden observar dos máximos, uno localizado a ~ 149 °C y otro a ~ 308 °C. Estos máximos

cambian sus posiciones hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta la dosis, una evidencia experimental de que la cinética de segundo orden predomina en los procesos de TL²², aunque se necesitan estudios detallados de deconvolución de la curva de brillo para poder comprobar dicha cinética en los procesos de atrapamiento y recombinación de los portadores de carga en la estructura de bandas del material. El máximo localizado a ~ 308 °C, debido principalmente a recombinación de electrones desde estados de atrapamiento profundos, se espera que sea un máximo estable, ya que está localizado a una temperatura mayor a 200 °C, mientras que el máximo localizado a ~ 149 °C puede ser considerado como de baja temperatura y no adecuado para dosimetría termoluminiscente, debido a la recombinación de electrones desde trampas superficiales^{6,22}. Cabe mencionar que no existe evidencia de saturación en el intervalo de dosis de 12.5 a 200 Gy.

Las curvas de brillo obtenidas para los nanofósforos de ZnO obtenido con $\Phi_e = 1.75$ son diferentes en forma e intensidad comparadas con las de ZnO sintetizado en un proceso de combustión, pero utilizando dihidrazida de oxalilo ($C_2H_6N_4O_2$) como combustible. Este trabajo fue reportado por A. Jagannatha Reddy *et al.* La curva de brillo obtenida consiste en un pico ancho individual localizado a ~ 343 °C; hay evidencia de saturación en la señal termoluminiscente a medida que la dosis aumenta en el intervalo de dosis estudiado (10 a 50 Gy)², el cual resultó más bajo que el intervalo estudiado en el presente trabajo de tesis.

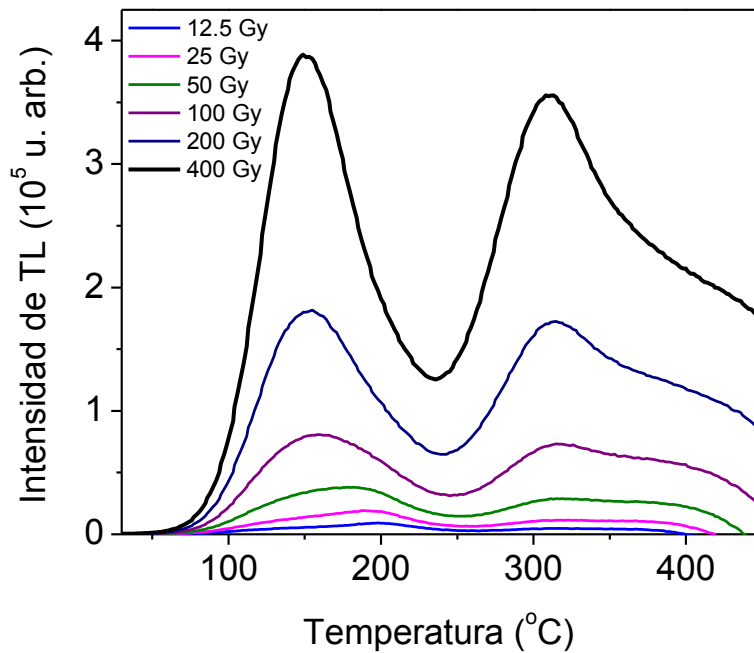


Figura 15. Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de nanofósforos de ZnO con $\Phi_e = 1.75$ previamente expuestos a radiación beta en el intervalo de dosis de 12.5 a 400 Gy.

La TL integrada en función de la dosis, es decir, la respuesta a la dosis de los nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$ se muestra en la figura 16. Cada punto en la gráfica representa la señal total o el área bajo cada curva de brillo de TL mostrada en la figura 15. Se puede observar una tendencia lineal así como proporcionalidad en el intervalo de dosis de 12.5 a 200 Gy. Hay evidencia de un comportamiento sublineal para dosis mayores a 200 Gy. Así, se necesita llevar a cabo un estudio posterior para determinar cuál es el tratamiento térmico ideal previo a la irradiación con el fin de eliminar el efecto del máximo localizado a ~ 149 °C, y por lo tanto, poder corregir la tendencia sublineal para dosis mayores a 200 Gy.

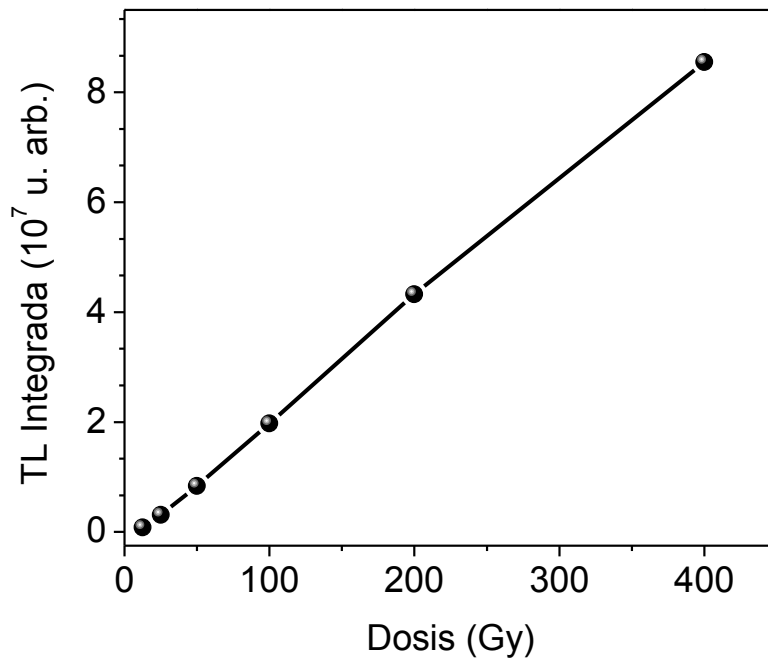


Figura 16. Respuesta a la dosis de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$.

La figura 17 muestra la evolución de las curvas de brillo obtenidas al exponer previamente los nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$ a 50 Gy de radiación beta, incrementando el tiempo transcurrido entre cada irradiación y la lectura correspondiente de TL hasta 16 horas. Se puede observar que la intensidad de TL de la componente localizada a ~ 149 °C disminuye en una proporción mayor a medida que el tiempo aumenta, comparado con el máximo en ~ 308 °C, el cual es una componente de la curva de brillo más estable ya que representa la recombinación de portadores de carga tales como electrones, previamente atrapados en estados de energía metaestables más profundos dentro del *band gap* del ZnO obtenido.

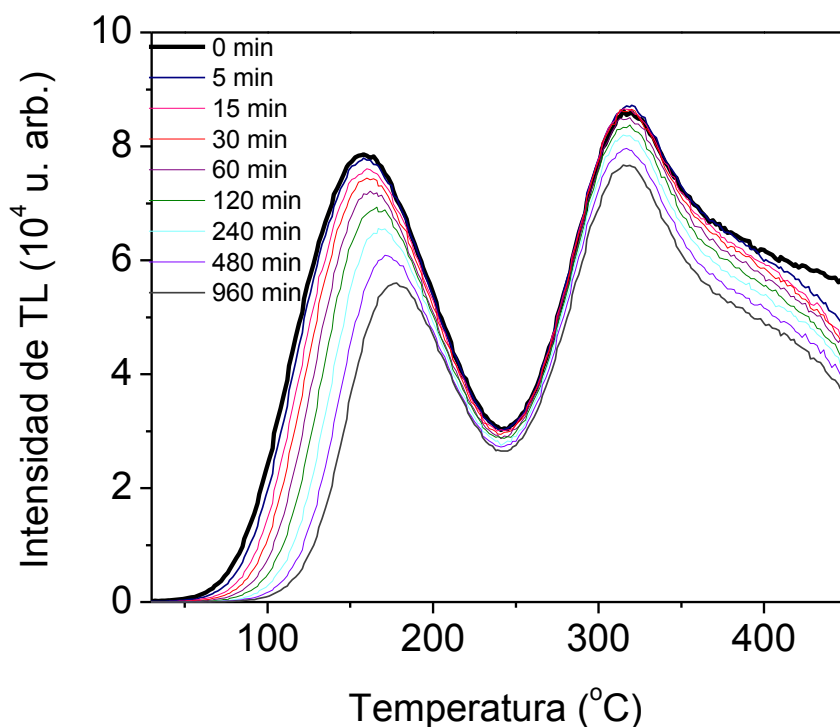


Figura 17. Evolución de las curvas de brillo obtenidas al exponer previamente los nanofósforos de ZnO obtenidos con $\phi_e = 1.75$ a 50 Gy de radiación beta al incrementar el tiempo transcurrido entre cada irradiación y la lectura correspondiente de TL.

La figura 18 muestra la señal total de TL normalizada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL correspondiente. Cada punto en la gráfica representa la TL integrada o el área por debajo de cada curva de brillo de TL mostrada en la figura 17. La señal se desvaneció 25 % después de 9 h de irradiación, con un comportamiento asintótico para tiempos mayores a 16 h. Tal comportamiento se debe principalmente a la componente localizada a ~ 308 °C, la cual puede ser adecuada para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente.

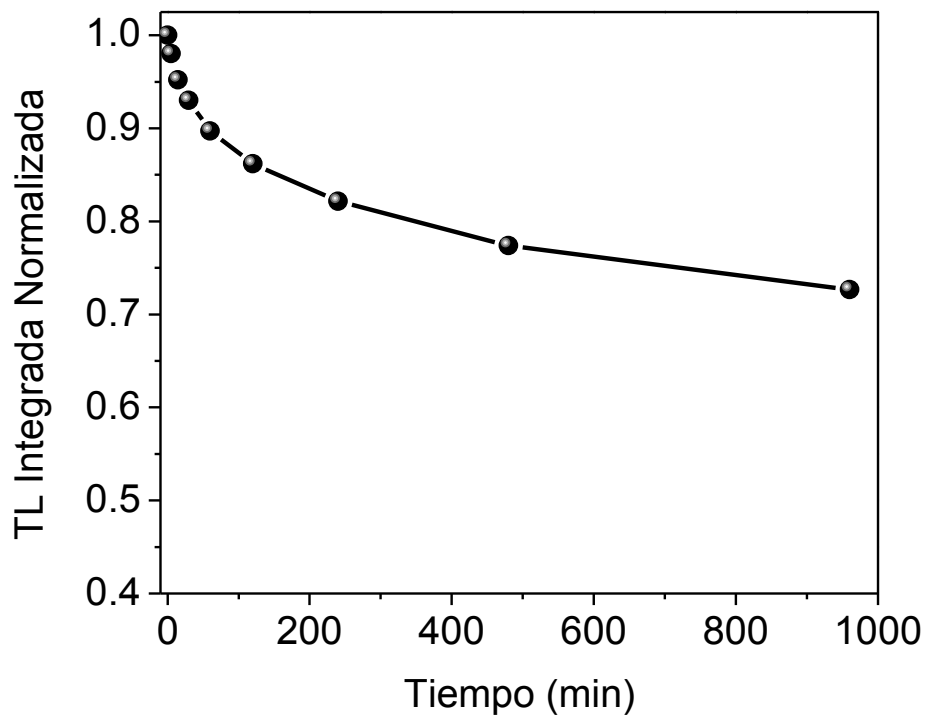


Figura 18. TL integrada normalizada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y la lectura correspondiente de TL de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$.

Con la finalidad de verificar la reusabilidad de los nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$ se llevaron a cabo 20 ciclos de irradiación-TL, obteniéndose la TL integrada en función del número de ciclo, la cual se muestra en la figura 19. Se puede observar una tendencia casi constante de la señal total de TL, lo que indica que el material no presentó cambio alguno en los defectos intrínsecos, es decir, en los estados de atrapamiento dentro del *band gap* del material.

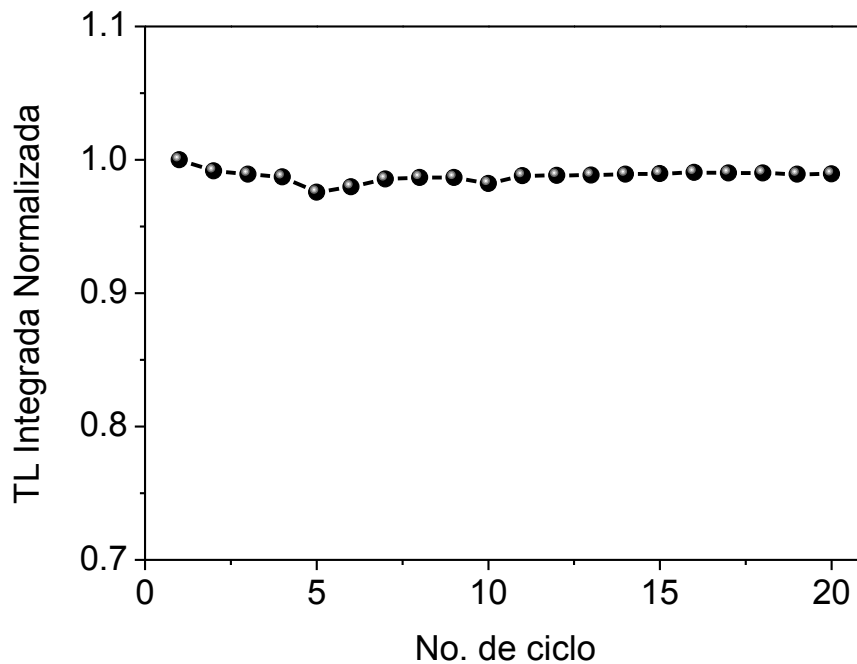


Figura 19. TL integrada normalizada en función de número de ciclo de irradiación-lectura de TL de nanofósforos de ZnO obtenidos con $\Phi_e = 1.75$.

Se llevó a cabo el experimento de tratamientos térmicos graduales propuesto por McKeever⁶, de dicho experimento se obtiene la gráfica de T_M en función de T_{stop} . Así, T_{stop} es la temperatura hasta la que se calentó el material y gradualmente va aumentando, mientras que T_M es la temperatura a la cual está localizado el primer máximo de TL obtenido al haber calentado desde temperatura ambiente hasta los 400 °C, después de calentar el material previamente a T_{stop} . Una vez obtenidas las gráficas T_M en función de T_{stop} es posible resolver la estructura de la curva de brillo en picos de brillo de TL individuales. La figura 20 presenta la gráfica de T_M vs T_{stop} de la muestra de ZnO obtenido con $\Phi_e = 1.75$. El polvo se expuso previamente a 50 Gy de radiación

beta con una razón de calentamiento (β) de 2 °C/min para la obtención de las curvas de brillo. En la figura se puede observar que la curva de brillo se puede descomponer en al menos cuatro máximos. El primero y el cuarto máximo, situados en orden de temperatura (ver numeración), revelan una cinética de primer orden (tendencia horizontal), mientras que el segundo y el tercero podría decirse que muestran una cinética de segundo orden (tendencia horizontal-escalonada). Los resultados anteriores confirman que los procesos de termoluminiscencia en el material no sólo son de primer orden como se mencionó anteriormente, cuando se describió el comportamiento de los máximos situados a ~ 149 °C y ~ 308 °C de las curvas de brillo de la figura 15, sino que hay 2 picos de brillo resueltos por este experimento, en los que el reatrapamiento predomina, es decir, procesos con una cinética de segundo orden.

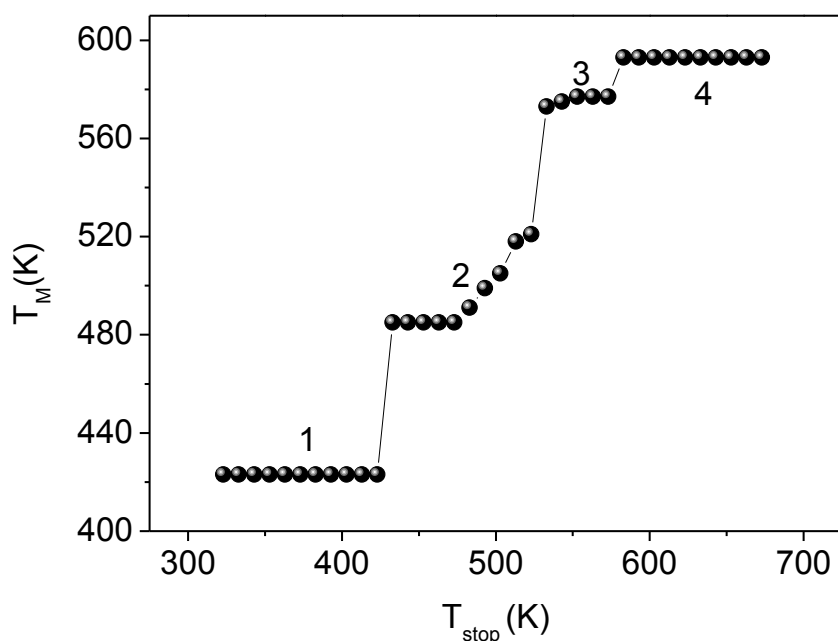


Figura 20. Gráfica de T_M en función de T_{stop} de polvo de ZnO obtenido con $\Phi_e = 1.75$.

De acuerdo a los resultados mostrados, fue posible sintetizar, por primera vez, a través de un proceso de combustión de glicina-nitrato, nanofósforos de ZnO con pureza de fase y con notables propiedades de dosimetría termoluminiscente al ser previamente expuestos a radiación beta. La respuesta a la dosis sin evidencia a la saturación, una tendencia lineal para dosis hasta de 200 Gy, el valor de la señal total de TL con tendencia a ser constante después de 20 ciclos de irradiación-TL, así como el comportamiento asintótico del desvanecimiento termoluminiscente para tiempos mayores a 16 h, son evidencia experimental adecuada para proponer los nanofósforos de ZnO en forma de polvo obtenidos con $\Phi_e = 1.75$ como materiales promisorios para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente de altas dosis, tales como médicas (radioterapia) e industriales (irradiación de alimentos)

Adicionalmente, se llevó a cabo la síntesis de polvos de ZnO mediante el mismo método de síntesis por solución en combustión, con la variante de secar mediante un proceso asistido por vacío durante 3 h los polvos obtenidos inmediatamente después de la combustión para posteriormente someterlos a tratamiento térmico a 900 °C durante 2 h en aire. Los resultados de la caracterización estructural y de luminiscencia térmicamente estimulada se muestran a continuación.

Las figuras 21(a), 21(b), 21(c), 21(d) y 21(e), muestran las imágenes de microscopia de barrido electrónico de muestras de polvos obtenidos con valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80$ y 2.00 , respectivamente y secados en vacío durante 3 h con posterior tratamiento térmico. Se observan partículas sinterizadas con

tamaños en el intervalo de ~ 500 nm a ~ 3 μm , con bordes definidas y sin porosidad visible. De acuerdo al intervalo del tamaño de las partículas observadas, se puede afirmar que estos polvos se encuentran dentro del rango nanométrico. A excepción del polvo cuya condición de $\Phi_e = 1.50$, los de polvos presentan morfologías similares, cabe señalar que el primero revela una morfología donde el sinterizado fue mejor.

Como se puede observar en la figuras 22(a), 22(b), 22(c), 22(d) y 22(e), los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras en forma de polvo obtenidas por SCS con valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80$ y 2.00 , respectivamente, y secados en vacío durante 3 h con posterior tratamiento térmico, consisten en picos agudos y bien definidos. Lo anterior indica una alta cristalinidad en los materiales así como pureza de fase. Los patrones de difracción experimentales corresponden al de óxido de zinc hexagonal o zincita (líneas verticales en rojo) sin presencia de nitratos, material orgánico y otras posibles impurezas remanentes.

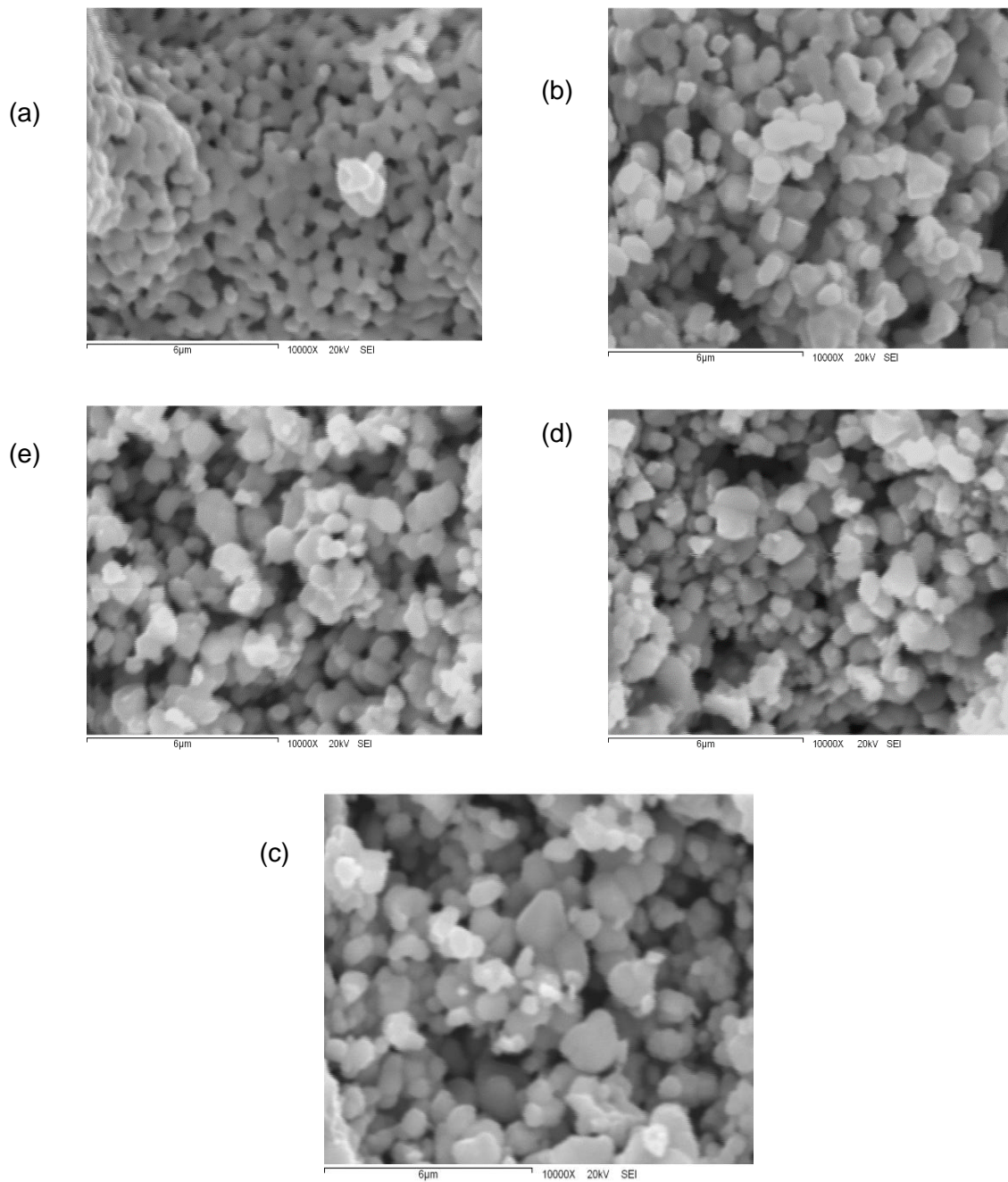


Figura 21. Imágenes de SEM de polvos obtenidos por SCS con los valores de (a) $\Phi_e = 1.50$, (b) $\Phi_e = 1.70$, (c) $\Phi_e = 1.75$ (d) $\Phi_e = 1.80$ y (e) $\Phi_e = 2.00$. Los polvos fueron secados en vacío durante 3 h

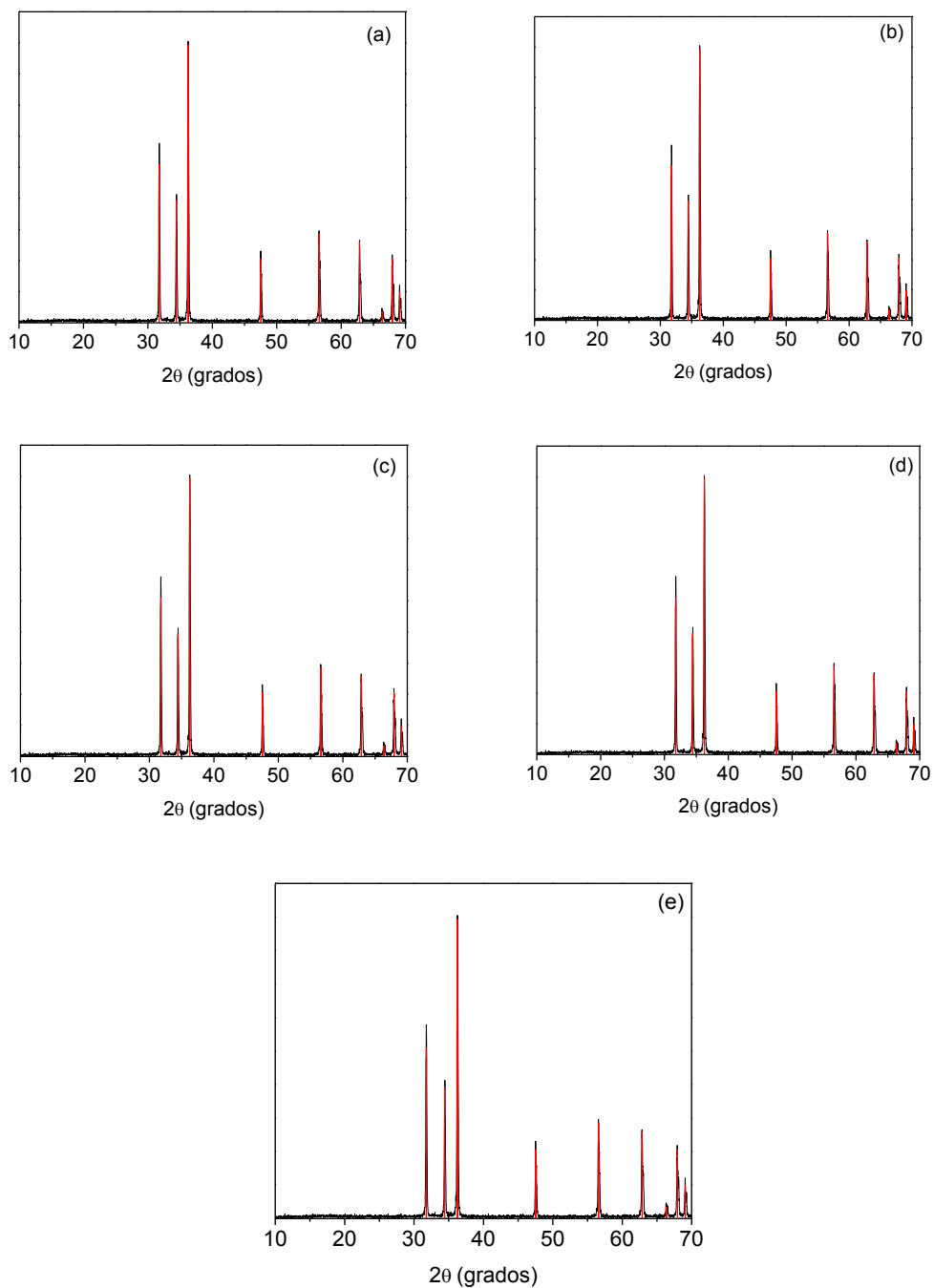


Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con los valores de (a) $\Phi_e = 1.50$, (b) $\Phi_e = 1.70$, (c) $\Phi_e = 1.75$, (d) $\Phi_e = 1.80$ (e) $\Phi_e = 2.00$. Los polvos fueron secados en vacío durante 3 h. Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *óxido de zinc, zincita* (PDF # 036-1251).

La figura 23 muestra la evolución de las curvas de brillo termoluminiscente en el rango de dosis de 50 a 400 Gy de los polvos de ZnO obtenidos por SCS, con valor de $\phi_e= 1.50$ secados al vacío y tratados térmicamente. El máximo situado a ~ 215 °C cambia ligeramente su posición hacia temperaturas menores a medida que aumenta la dosis, lo que indica que posiblemente predomina una cinética de segundo orden en los procesos termoluminiscentes involucrados.

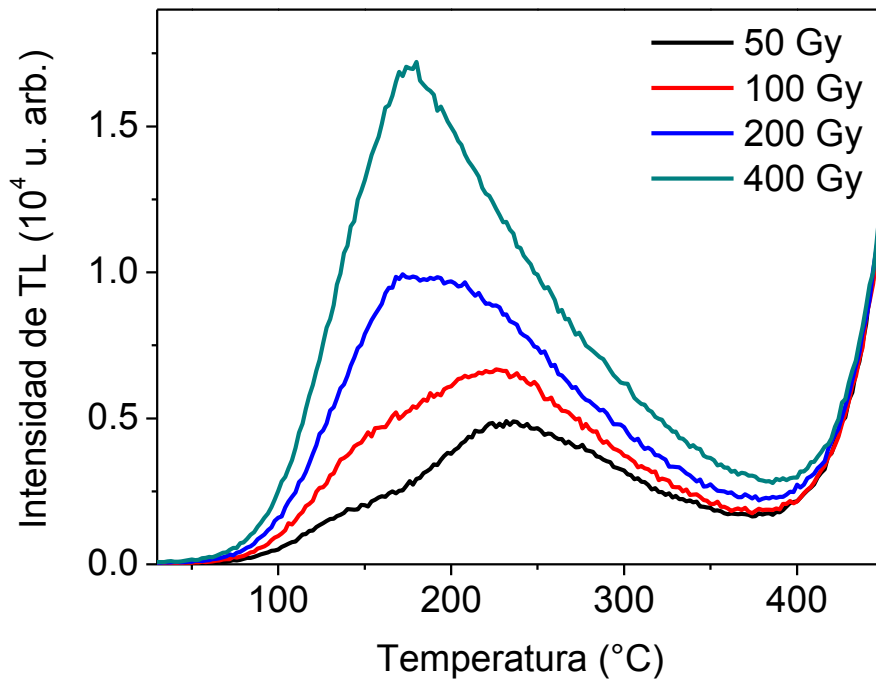


Figura 23. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\phi_e= 1.50$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.

Las curvas de brillo de ZnO para la condición de $\Phi_e = 1.70$ se muestran en la figura 24. La posición del pico situado en ~ 200 °C se desplaza a temperaturas menores conforme aumenta la dosis de radiación, lo que indica que predomina la cinética de segundo orden en los procesos termoluminiscentes.

Al igual que las curvas de brillo termoluminiscentes de los polvos de ZnO sintetizados bajo la condición de $\Phi_e = 1.70$ que se muestran en la figura 24, los polvos sintetizados con valores de $\Phi_e = 1.75$ y $\Phi_e = 1.80$ muestran comportamientos similares entre sí en el rango de dosis estudiado, dichas curvas de brillo se observan en la figuras 25 y 26.

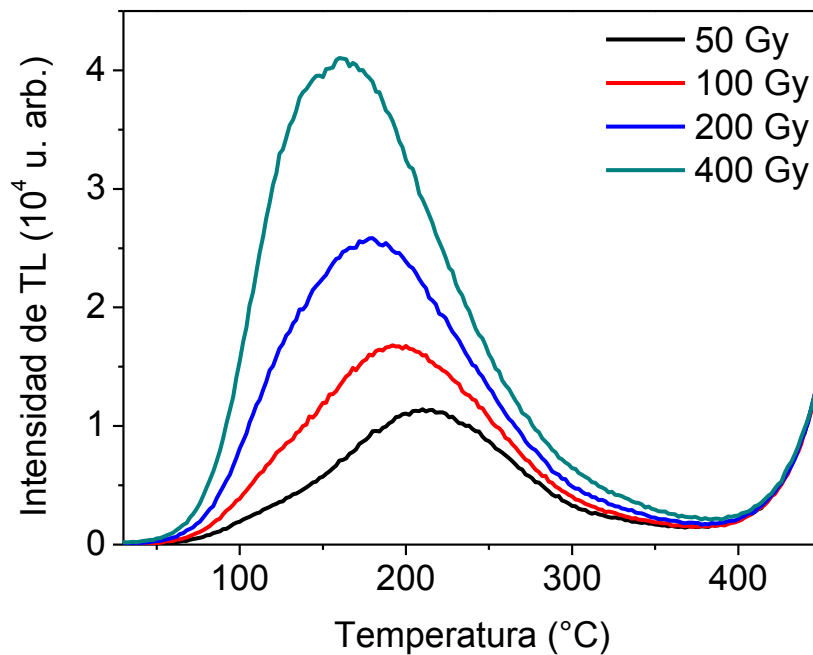


Figura 24. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e = 1.70$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.

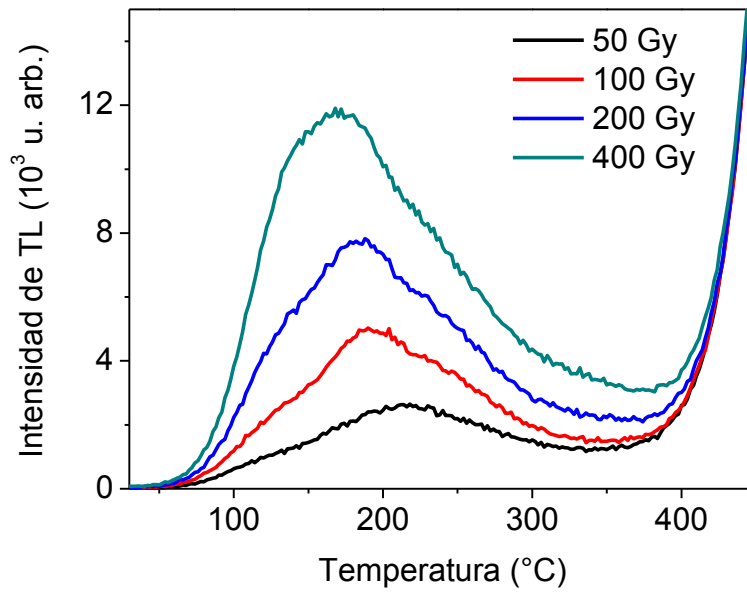


Figura 25. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\phi_e= 1.75$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.

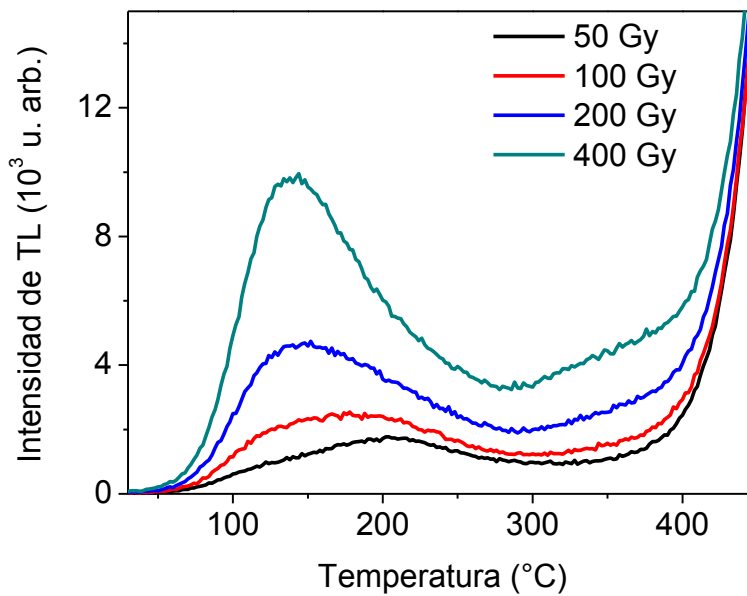


Figura 26. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\phi_e= 1.80$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.

La figura 27 muestra la comparación entre las curvas de brillo termoluminiscente al exponer previamente a 200 Gy de radiación beta polvo de ZnO obtenido bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$, sin secado en vacío y del polvo de ZnO con secado en vacío durante 3 h. Es evidente que la condición en la que no se emplea el secado en vacío resultó en una curva de brillo de TL más intensa en casi dos órdenes de magnitud, así como una componente a ~ 308 °C más estable en comparación con la componente localizada a ~ 218 °C de la curva del polvo con secado en vacío. Cabe señalar que las curvas de brillo no fueron reproducibles cuando se llevó a cabo la TL de distintos lotes de esta última condición.

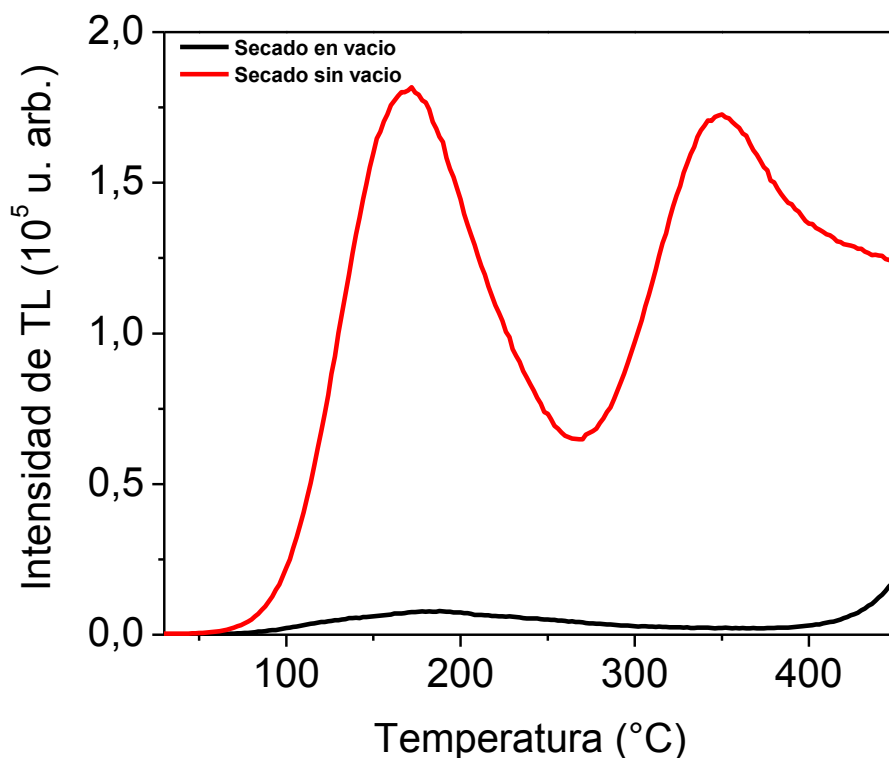


Figura 27. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$, con y sin secado en vacío durante 3 h.

En la figura 28 se muestran las curvas de brillo termoluminiscente de muestras de polvo de ZnO con valor de $\Phi_e = 2.0$ secado en vacío y tratado térmicamente después de ser expuesto a radiación beta en el intervalo de dosis de 50 hasta 400 Gy. Se observan al menos tres máximos, localizados a ~ 120 °C, ~ 250 °C y otro a ~ 350 °C. Los máximos observados no cambian sus posiciones a medida que aumenta la dosis lo que resulta una evidencia experimental de que predomina una cinética de primer orden en los procesos de TL. Se necesitan llevar a cabo más estudios tales como la deconvolución experimental y computacional de la curva de brillo con el fin de apoyar la suposición mencionada. Se espera que los máximos situados a ~ 250 °C y ~ 350 °C sean picos estables o dosimétricos, ya que se encuentran a una temperatura superior a 200 °C.

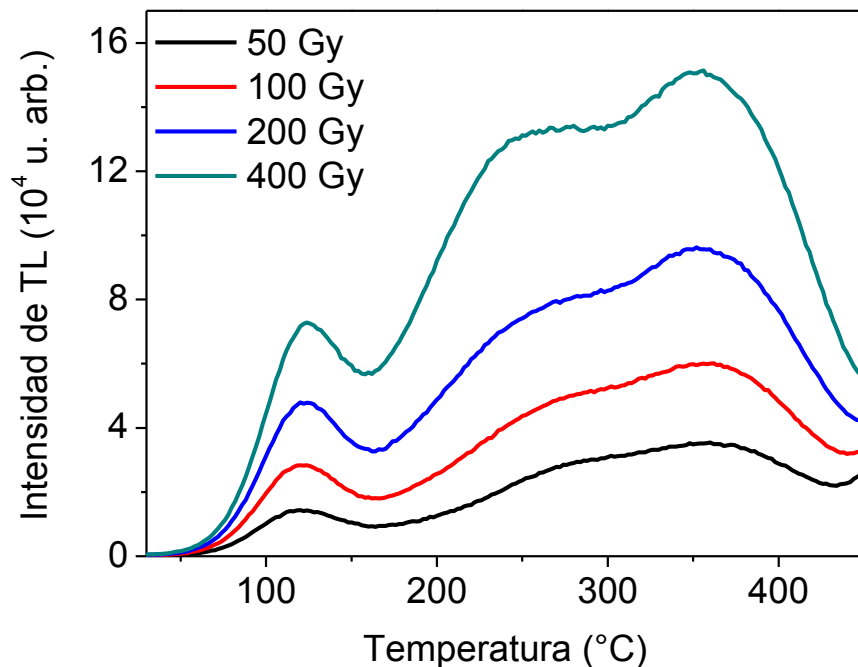


Figura 28. Curvas de brillo de ZnO obtenido por SCS con valor de $\Phi_e = 2.00$, secado en vacío durante 3 h y tratado térmicamente.

En la figura 29 (a) se muestran las curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer previamente a 200 Gy de radiación beta cinco lotes distintos de ZnO obtenidos por SCS, con valores de $\Phi_e = 1.50, 1.70, 1.75, 1.80$ y 2.00 ; secados en vacío y posteriormente tratados térmicamente.

En esta grafica resulta evidente que las curvas de brillo de los compuestos con valor de $\Phi_e = 1.50$ y 2.00 son las que presentan picos de brillo más intensos y situados a temperaturas dosimétricas. El fósforo sintetizado con $\Phi_e = 2.00$ muestra un pico más intenso comparado con el pico del compuesto con $\Phi_e = 1.50$

En la figura 29(b) se muestra la TL integrada en función del valor de Φ_e , es decir, el área bajo la curva de cada termograma obtenido mostrado en la figura 28(a) Se puede observar que el polvo sintetizado bajo la condición de $\Phi_e = 2.00$ tiene el valor más alto de señal total de TL en comparación con las otras dos condiciones de Φ_e .

Es importante mencionar que debido a que la señal de TL no fue totalmente reproducible en el caso de los lotes de los polvos de ZnO obtenidos bajo diferentes condiciones de Φ_e y secados en vacío, no se llevó a cabo la caracterización por dosimetría termoluminiscente de los mismos.

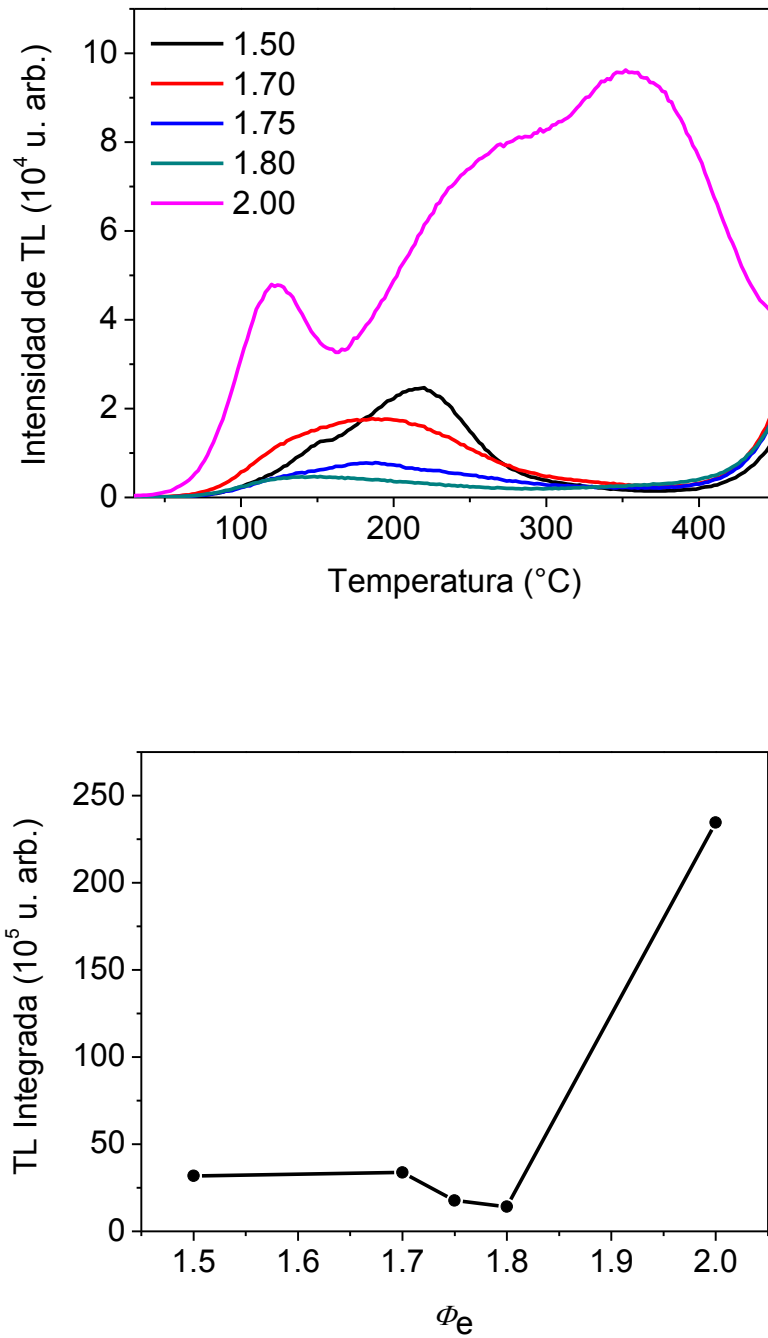


Figura 29. (a) Curvas de brillo termoluminiscente obtenidas al exponer a 200 Gy de radiación beta fósforos de ZnO obtenidos por SCS y secados en vacío, variando el coeficiente estequiométrico elemental Φ_e al emplear cinco diferentes proporciones molares oxidante:combustible. (b) TL Integrada en función al valor de Φ_e .

5. CONCLUSIONES

Fue posible obtener, por primera vez, polvos de ZnO por medio del método de solución por combustión basado en glicina como combustible, con pureza de fase en condiciones no estequiométricas ($\Phi_e > 1$) como lo indican los resultados de difracción de rayos X tanto para los polvos secados sin vacío y los que se secaron en vacío.

Al utilizar distintas condiciones de Φ_e se obtuvieron polvos de ZnO policristalinos con morfologías similares en la mayoría de los casos: partículas con bordes definidos y con tamaños dentro del rango nanométrico.

Las curvas de brillo termoluminiscente con mayor intensidad y con picos de brillo localizados a temperaturas más altas, es decir picos más estables, resultaron de los polvos de ZnO que fueron sometidos a secado sin vacío, en comparación con los que fueron sometidos a secado en vacío para valores de $\Phi_e = 1.50, 1.75$ y 2.00 .

De los polvos que se sometieron a secado sin vacío, la mejor condición de síntesis fue utilizando una mezcla nitrato de zinc-glicina para un valor de $\Phi_e = 1.75$.

Los nanofósforos de ZnO obtenidos bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$ poseen notables propiedades termoluminiscentes al ser expuestos previamente a radiación beta, como lo demuestra la respuesta a la dosis sin evidencia a la saturación, una tendencia lineal para intervalos de dosis de 12.5 a 200 Gy, el

valor de la señal total de TL con tendencia a ser constante después de 20 ciclos de irradiación-TL, La señal termoluminiscente se desvaneció 25 % después de 9 h de irradiación, con un comportamiento asintótico para tiempos mayores a 16 h permaneciendo un 75 % de la señal total.

De la caracterización por dosimetría termoluminiscente, se obtuvo evidencia experimental para proponer los nanofósforos de ZnO obtenidos bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$ como materiales promisorios para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente de altas dosis, tales como médicas (radioterapia) e industriales (irradiación de alimentos).

Las curvas de brillo termoluminiscente de los nanofósforos de ZnO obtenidos bajo la condición de $\Phi_e = 1.75$ exhibieron dos máximos principales a ~ 149 °C y ~ 308 °C, formados a su vez por cuatro picos de brillo, resultando dos de primer orden situados uno a la temperatura más baja y otro a la temperatura más alta, así como dos de segundo orden situados a temperaturas intermedias.

PERSPECTIVAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Para investigaciones futuras, se propone la síntesis de polvos de ZnO utilizando otros combustibles y a diferentes proporciones estequiométricas, con el fin de optimizar las propiedades termoluminiscentes de este material, además de mejorar su estabilidad.

Estudiar el efecto de la incorporación de diferentes tipos de dopantes lantánidos así como de litio, sobre las propiedades termoluminiscentes del ZnO obtenido por SCS.

Caracterizar los precursores y la mezcla de reacción por medio de un análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA, por sus siglas en inglés) para determinar el posible mecanismo de reacción, así como algunos parámetros termodinámicos de ésta.

Llevar a cabo la deconvolución computacional de las curvas de brillo para la mejor condición de síntesis de ZnO con el fin de determinar los parámetros cinéticos de los estados de atrapamiento involucrados en la emisión termoluminiscente, así como contrastar estos resultados con el método de calentamientos graduales de McKeever realizado en el presente trabajo.

Realizar una búsqueda sistemática de un tratamiento térmico pre-irradiación, con la finalidad de mejorar las propiedades termoluminiscentes del

material, con el fin de modificar el comportamiento sublineal del ZnO obtenido para dosis mayores a 200 Gy.

Llevar a cabo un estudio sistemático para determinar cuál es la condición de secado en vacío, tanto al evaporar la solución antes de someterla a combustión, como al eliminar el exceso de agua del polvo obtenido por SCS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F. and Steiner, T. ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today* 7 (6), 34-40 (2004).
2. Reddy A. J., Kokila M. K., Nagabhushana H., Rao J. L., Shivakamara C., Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P. S. EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowders, *ELSEVIER*, 81, 61 59-63. (2011)
3. Ortega, X.; Jorba, J. *Radiaciones Ionizantes: Utilización y Riesgos I*; Ediciones UPC: Barcelona, España, (1996).
4. Azorín, J. *Thermoluminescence Dosimetry: Theory and Applications*; Ediciones Técnico Científicas SA de CV: México, (1990).
5. Chen, R., McKeever, S. W. S. *Theory of Thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific, Singapore (1997).
6. McKeever, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press (1985).
7. Nagabhushana, K. R.; Lakshminarasappa, B. N.; Revannasiddaiah, D.; Singh, F. *Bull. Mater. Sci.* 31, 669-672. (2008).
8. Patil, K. C., Aruna, S. T. and Ekambaram, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 158-165. (1997).
9. Kingsley, J. J.; Patil, K. C. *Mater. Lett.* (1988) 6, 427-432.
10. Mimani, T. *Resonance* (2000), 5, 40-57.
11. Patil, K. C.; Hegde, M. S.; Rattan, T.; Aruna, S. T. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*; World Scientific: Singapur, (2008) 42-60.
12. De Sousa V.C., Morelli M.R. and Kiminami R.H.G.A., *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 7 (1998) 327.
13. Orante-Barrón, V. R., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Denis, G., Yukihiro, E. *G. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2010) 1278.

14. Moore, J. J.; Feng, H. J. *Progr. Mater. Sci.* (1995), 39, 243-273
15. Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T. *Curr. Opin. Solid St. M.* 2002, 6, 507-512.
16. Bakhman, N. N. *Combust. Explo. Shock* (1968), 4, 9-10.
17. Jain, S. R.; Adiga, K. C.; PaiVerneker, V. R. *Combust. Flame* (1981), 40, 71-79.
18. Shea, L. E.; McKittrick, J.; Lopez, O. A. *J. Am. Ceram. Soc.* (1996), 79, 3257-3265.
19. Toniolo, J. C.; Lima, M. D.; Takimi, A. S.; Bergmann, C. P. *Mater. Res. Bull.* 2005, 40, 561-571.
20. Zhuravlev, V. D.; Vasil'ev, V. G.; Vladimirova, E. V.; Shevchenko, V. G.; Grigorov, I. G.; Bamburov, V. G.; Beketov, A. R.; Baranov, M. V. *Glass Phys. Chem.* 2010, 36, 506-512.
21. Sandoval, D. M.; Gaona, S.; Caneiro, A. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2008, 28, 29-37.
22. Furetta, C.; G. Kitis. *Review Models in Thermoluminescence. Journal of Materials Science* (2004) 39, 2277-2294.
23. McKeever, S. W. S., Chen, R. *Luminescence Models. Radiation Measurements* (1997) 27, 625-661.
24. Furetta, C.; Weng, P. S. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*; World Scientific: Singapur, 1998.
25. Ranogajec-Komor, M. *Thermoluminescence Personal and Medical Dosimetry* en Zaidi, M. K.; Mustafaev, I. *Radiation Safety Problems in the Caspian Region* (177-190); Kluwer Academic Publishers: Países Bajos, 2004.
26. Moro Vallina, M. *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*; UNED Editorial: Madrid, 2005.

27. Ranogajec-Komor, M. *Passive Solid State Dosimeters in Environmental Monitoring* en Aycik, G. A. *New Techniques for the Detection of Nuclear and Radioactive Agents* (97-111); Springer: Países Bajos, 2009.
28. Cameron, J. *Environ. Health Persp.* 1991, 91, 45-48.
29. Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*; World Scientific: Singapur, 2003
30. De Muer D.; Maenhout-van der Vorst W. *Physica*39 (1),123 (1968).
31. Seitz, M.A.; Pinter, W.F.; Hirthe, W.M. Vol. 6, *Mat. Res. Bull.*, (1971), Pages 275–282
32. Diwan, D.; Bhushan, S.; Kathuria S.P. *Cryst. Res. Technol.*19 (9), 1265 (1984).
33. Cruz-Vázquez C., Bernal R., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Barboza-Flores M., *Opt. Mater.* 27 (2005) 1235.
34. Cruz-Vázquez C., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Chernov V., Bernal R., *Radiation Effects a Defects in Solids*, 162/10-12 (2007) 737.
35. Pal U., Melendrez R., Chernov V., Barboza-Flores M., *Appl. Phys. Lett.* 89, 183118-1 (2006).
36. Cruz-Vázquez C., Orante-Barron V.R., Grijalva-Monteverde H., Castaño V.M., Bernal R., *Mater. Lett.* 61 (2007) 1097.
37. Manam, J., Das, S., & Isaac, A Preparation, characterization and thermally stimulated luminescence of ZnO nanophosphor. *Indian Journal of Physics*, 83, (2009).1407–1419.

ANEXOS

PUBLICACION RELACIONADA CON ESTE TRABAJO DE TESIS:

1. V. R. Orante-Barrón, F. M. Escobar-Ochoa, C. Cruz-Vázquez, and R. Bernal. *Thermoluminescence of Novel Zinc Oxide Nanophosphors Obtained by Glycine-Based Solution Combustion Synthesis*. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 273571, (2015).