

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

**Propiedades Termoluminiscentes de Compuestos Tipo
Espinela Presentes en el Sistema Ternario
 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1350 °C en Aire**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta
Tomasa Candida Hernández Pérez

Hermosillo, Sonora.

Enero de 2014

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

DEDICATORIA

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

A mis hermanos, *Juan*, *Andrea*, *Gustavo*, *Julieta*, *Gloria* y *Miguel Ángel* por darme siempre ese impulso para seguir adelante.

A mi pequeño *Sebastian*, quien me enseñó que cada pieza colocada en mi vida y en forma acertada, sin importar el número de intentos, me encaminará a una dirección que al final, como un todo, el avistamiento será hermoso.

A *Juan Francisco*, por estar siempre a mi lado, por su apoyo, comprensión y el amor que me brinda en cada paso que doy en mi vida.

A una personita muy especial, *Panchita Vásquez (Machita)* por su gran apoyo y sabiduría hacía la vida.

AGRADECIMIENTOS

Al todopoderoso que todo lo puede, me llena de su amor y jamás me deja sola, *Dios*.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo a través de una beca económica y del proyecto con clave CB-2008/106041.

Expreso mi sincera gratitud a mi director de tesis, el **Dr. Francisco Brown Bojórquez** por su acertada dirección en todo este trabajo. A mi codirectora de tesis, la **Dra. Iliana Celina I. Muñoz Palma**, por su ejemplo como persona, el inmenso apoyo brindado a lo largo del tiempo, su acertada dirección en este proyecto y también por su amistad. A los miembros del comité evaluador de tesis: **Dra. Judith C. Tánori Córdova**, **Dr. Pedro Salas Castillo** y **Dr. Rodolfo Bernal Hernández** por sus valiosas aportaciones en la realización del presente trabajo. A **victor E. Alvarez Montaña**, **Hugo Borbón**, **Jorge Iríqui** y **Marlen Hernández**, por todo el apoyo recibido de su parte en los experimentos de TL. Al **Dr. Thomas M. Pitters** y al **Dr. Rodrigo Melendrez** del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, por las facilidades brindadas en la realización de algunos experimentos de TL. También agradezco a quién me facilitó el comprendimiento de la estructura de la espinela, el **Dr. Noboru Kimizuka Koshiishi**. Al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** de la Universidad de Sonora por facilitar los recursos materiales para desarrollar el presente trabajo. Gracias principalmente a mis padres por darme la vida.

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de **Tomasa Candida Hernández Pérez**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencia de Materiales** otorgado por la Universidad de Sonora.

Dr. Francisco Brown Bojórquez
Presidente

Dra. Iliana Celina I. Muñoz Palma
Secretario

Dra. Judith Celina Tánori Córdova
Sinodal

Dr. Pedro salas Castillo
Sinodal Externo

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Sinodal Suplente

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
ÍNDICE-----	iii
LISTA DE FIGURAS-----	vi
LISTA DE TABLAS-----	ix
RESUMEN-----	x
CAPÍTULO 1-----	1
1. INTRODUCCIÓN-----	1
1.1 Objetivos-----	3
1.1.1 Objetivo general-----	3
1.1.2 Objetivos particulares-----	3
CAPÍTULO 2-----	4
2. ANTECEDENTES-----	4
2.1 Química de Estado Sólido-----	4
2.1.1 Reacción de estado sólido-----	4
2.1.2 Defectos en los sólidos-----	7
2.1.2.1 Defectos puntuales-----	7
2.1.2.1.1 Defecto Schottky-----	7
2.1.2.1.2 Defecto Frenkel-----	9
2.1.2.1.3 Centros de color-----	9
2.1.3 Soluciones sólidas-----	9
2.1.3.1 Soluciones sólidas sustitucionales-----	9
2.1.3.2 Soluciones sólidas intersticiales-----	10
2.2 Estructura Cristalina de la Espinela-----	10
2.2.1 Arreglo de cationes en la estructura cristalina de la espinela-----	11
2.3 Luminiscencia-----	15
2.3.1 Propiedades luminiscentes de los componentes del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ -----	17
2.3.1.1 In_2O_3 -----	17
2.3.1.2 TiO_2 -----	18

2.3.1.3 MgO-----	22
2.3.2 Propiedades luminiscentes de los compuestos tipo espinela presentes en el sistema pseudobinario $\text{In}_2\text{MgO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ -----	26
2.3.2.1 Indato de magnesio (In_2MgO_4)-----	26
2.3.2.2 Ortotitanato de magnesio (Mg_2TiO_4)-----	26
2.3.3 Luminiscencia térmicamente estimulada-----	27
2.3.3.1 Modelo de Randall-Wilkins-----	29
2.3.3.2 Modelo de Garlick-Gibson -----	32
2.3.3.3 Características de los materiales termoluminiscentes -----	33
2.3.3.3.1 Dosis respuesta-----	33
2.3.3.3.2 Reusabilidad -----	35
2.3.3.3.3 Mínima dosis detectable-----	35
2.3.3.3.4 Estabilidad -----	35
CAPITULO 3 -----	36
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL -----	36
3.1 Reactivos-----	36
3.2 Materiales y Equipos-----	36
3.3 Metodología-----	37
3.3.1 Síntesis de compuestos tipo espinela presentes en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ -----	37
3.3.2 Caracterización-----	37
3.3.2.1 Difracción de rayos-X-----	37
3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)-----	37
3.3.2.3 Caracterización termoluminiscente-----	37
3.3.2.3.1 Respuesta a la dosis-----	39
3.3.2.3.2 Reusabilidad-----	40
3.3.2.3.3 Mínima dosis detectable-----	40
3.3.2.3.4 Estabilidad-----	40
CAPITULO 4 -----	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	42
4.1 Síntesis de Compuestos Tipo Espinela Presentes en el Sistema Ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ -----	42

4.2 Difracción de Rayos-X-----	42
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)-----	42
4.4 Caracterización termoluminiscente-----	46
4.4.1 Respuesta a la dosis-----	46
4.4.2 Reusabilidad-----	53
4.4.3 Mínima dosis detectable-----	53
4.4.4 Estabilidad-----	57
CAPITULO 5-----	60
5. CONCLUSIONES-----	60
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES-----	62
REFERENCIAS-----	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1 Mecanismos de reacción para la formación de la espinela AB_2O_4 mediante reacción de estado sólido entre AO y B_2O_3	6
2 Representación de defectos (a) Schottky, (b) Frenkel y (c) centro de color	8
3 Estructura cristalina de $MgAl_2O_4$ (espinela).....	12
4 Celda unitaria de $MgAl_2O_4$ (espinela).....	13
5 Deconvolución de la curva de brillo termoluminiscente de $Mg_2SnO_4:0.002Ti^{4+}$	15
6 Procesos de luminiscencia. (a) fluorescencia y (b) fosforescencia	17
7 Espectro de fotoluminiscencia de In_2O_3 tanto en nanoalambre como polvo, obtenidos bajo la excitación con luz de 246 nm de longitud de onda.....	18
8 (a) Intensidad TL inducida por la radiación gamma, (b) intensidad TL en función de la dosis para las muestras de TiO_2	20
9 Curvas TL obtenidas, después de la irradiación con rayos-X, de polvos nanocristalinos de TiO_2 (a) no dopados y (b) dopados con Fe, calentados a 450 y 800 °C por 3 horas.....	21
10 (a) Curva de brillo del polvo $TiO_2:Mn$ obtenida después de 2 horas de la irradiación con radiación gamma a una dosis absorbida de 10 Gy. (b) respuesta TL del polvo $TiO_2:Mn$ en función de la dosis absorbida de radiación gamma.....	23
11 Deconvolución computarizada de las curvas de brillo de nanoestructuras de (a) TiO_2 no dopado y (b) TiO_2 dopado con 8% de Yb expuestos a 300 Gy de radiación beta.....	24
12 Curva de brillo de la muestra de MgO. Razón de calentamiento 8 °C/s.....	25
13 Curva de brillo de $MgO:Tb^{3+}$.despues de distintas dosis de irradiación con partículas beta. Razón de calentamiento 5 °C s ⁻¹	25

FIGURA	PÁGINA
14 Esquema representativo del fenómeno de termoluminiscencia. BV es la banda de valencia, BC banda de conducción y E es la energía de activación.....	28
15 Temperatura $T(t)$, intensidad termoluminiscente y concentración de huecos atrapados en función del tiempo t (a), en un centro de recombinación (b), al emplear una razón de calentamiento β (c).....	30
16 Comparación esquemática de curvas de brillo TL que siguen una cinética de primer ($b = 1$) y segundo orden ($b = 2$).....	31
17 Intervalo de linealidad señal TL versus dosis de radiación. D_1 = valor mínimo, D_m = valor máximo, D_s = valor de saturación.....	34
18 Diagrama de flujo para la síntesis de compuestos tipo espinela.....	38
19 Diagrama del sistema pseudobinario muestra 1 – muestra 5, presente en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, y sus soluciones sólidas: muestra 2, 3 y 4, localizadas de forma descendente en la línea que une a la muestra 1 con la muestra 5.....	44
20 Patrón de difracción de rayos de polvos de (■) Mg_2TiO_4 y (■) In_2MgO_4 , obtenidos de la base de datos de ICDD y comparación de difractogramas de las muestras obtenidas mediante reacción de estado sólido a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. En orden descendente se encuentran las muestras (—) 1, (—) 2, (—) 3, (—) 4 y (—) 5.....	45
21 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 5 (Mg_2TiO_4) a una resolución de (a) $\times 100$ y (b) $\times 750$, sintetizado mediante reacción de estado sólido a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.....	47
22 Curvas de brillo de las muestras 1, 2, 3, 4 y 5, presentes en el sistema pseudobinario muestra 1- muestra 5, expuestas a dosis de (a) 50 y (b) 100 Gy con partículas beta	48
23 (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscentes de la muestra 3 al ser expuesta a radiación β en el intervalo de dosis de 1.33 a 341.33 Gy y (b)	

FIGURA	PÁGINA
TLI en función de la dosis, obtenida al integrar las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis mayores de 10.66 Gy.....	51
24 (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de la muestra 5, al ser expuesta a radiación β en el intervalo de dosis de 1.33 a 150 Gy. (b) termoluminiscencia integrada en función de la dosis, obtenida al integrar las curvas de brillo de (a).....	52
25 TL Integrada normalizada en función del número de ciclos de curvas de emisión TL, obtenidas al llevar a cabo 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL de las muestras (a) 3 y (b) 5.....	54
26 Evolución de las curvas de brillo de la muestra 3, obtenidas al dejar transcurrir distintos tiempos entre la irradiación y la correspondiente lectura TL. (b) Desvanecimiento de la TL integrada de la muestra 3, en función del tiempo de espera entre la exposición a la radiación y la lectura TL. Para cada caso la muestra se expuso a 50 Gy de radiación beta.....	58
27 (a) Evolución de las curvas de brillo de la muestra 5, obtenidas al dejar transcurrir distintos tiempos entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. b) Desvanecimiento de la señal TL integrada de muestra 5, en función del tiempo de espera entre la exposición a la radiación y la lectura TL. La muestra se expuso a 25 Gy de radiación beta.....	59

LISTA DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
1	Distribución de cationes en sitios tetraédricos y octaédricos en la espinela normal y en la espinela inversa.....	14
2	Dosis de irradiación con partículas β de los compuestos en distintas relaciones molares y su correspondiente nombramiento.....	39
3	Caracterización TL de las dos muestras elegidas, nombradas muestra 3 y muestra 5.....	41
4	Relaciones molares consideradas en el sistema pseudobinario $\text{In}_2\text{MgO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$, con su correspondiente valor de x en la fórmula de la solución sólida con estructura tipo espinela.....	43
5	Relación de la dosis de irradiación y tiempo de exposición con partículas β de las muestras 3 y 5, empleados en el experimento respuesta a la dosis.....	50
6	Datos de las lecturas del background y de TL de la muestra 3 (a) y 5 (b), utilizadas en el cálculo de dosis mínima detectable.....	56

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo por primera vez la síntesis de los compuestos tipo espinela: $\text{Mg}_{1.25}\text{In}_{1.5}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$, y $\text{Mg}_{1.75}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ (muestra 2, 3 y 4 respectivamente), además de los compuestos reportados previamente In_2MgO_4 y Mg_2TiO_4 (muestra 1 y 5 respectivamente), todos presentes en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$. La síntesis se efectuó a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ mediante reacción en estado sólido en aire. Los difractogramas de rayos-X revelaron que las muestras obtenidas tienen una estructura cristalina tipo espinela.

Al ser irradiados con partículas β los 5 materiales obtenidos, se encontró que las muestras 3 y 5 eran las indicadas para realizarles un estudio de sus propiedades de termoluminiscentes (TL). La muestra 3 presentó una curva de brillo simple, con un máximo localizado en $\sim 195\text{ }^\circ\text{C}$ que aumentó de intensidad conforme aumentó la dosis de radiación y mostró linealidad en el intervalo de dosis estudiado que va desde 1.33 hasta 341.33 Gy; así mismo, la muestra 3 exhibió poca variación de la señal de TL integrada en la prueba de reusabilidad en ciclos sucesivos de irradiación-lectura, así como un desvanecimiento de la señal TL del 34 % al almacenarla durante una hora en condiciones ambientales, previa exposición a radiación β . El valor de la dosis mínima detectable obtenido para la misma muestra fue de 5.64 Gy. Por otro lado, los resultados de la muestra 5 revelaron una curva compleja con el máximo localizado en $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, que aumentó de intensidad al incrementar la dosis de radiación y presentó también un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 1.33 a 150 Gy; además de esto, la muestra 5 presentó una señal variable en los primeros ciclos de reuso, mejorándose a partir del cuarto ciclo y finalmente, en la prueba de estabilidad se obtuvo una pérdida de la señal TL del 39 % tras almacenar la muestra por una hora en condiciones ambientales, previa exposición a radiación β . El valor obtenido en el cálculo de la dosis mínima detectable fue de 0.54 Gy. En ambos casos, las muestra 3 y 5, presentaron un buen comportamiento TL; sin embargo, los resultados de sus propiedades TL se podrían mejorar mediante técnicas que permitan estabilizar al material. No obstante, para el objetivo del presente trabajo y en base a los resultados obtenidos, todo indica que de los cinco materiales sintetizados el que presentó mejor propiedad TL y que puede ser candidato para ser empleado en dosimetría de radiaciones es la muestra 3.

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos antiguos, los materiales sólidos han desempeñado un papel vital en el progreso de la humanidad. En la edad de piedra, el hombre de las cavernas utilizaba piedras afiladas como armas, mientras que la edad de hierro anunciaba la aparición de los metales como principales materiales. En aquellos tiempos, las propiedades de los materiales naturalmente disponibles fueron descubiertas a prueba y error, y fueron empleados para un uso beneficioso. Hoy en día, la tecnología de la ciencia de los materiales está en una fase tan avanzada como para diseñar nuevos materiales deseados en cerámica, monocristal y formas amorfas. Este avance de la ciencia y la tecnología de los sólidos se debe principalmente al conocimiento de la relación molecular entre la estructura y las propiedades¹.

La radiación ionizante de origen natural está diseminada en todo el ambiente; los rayos cósmicos llegan a la Tierra desde el espacio exterior y la tierra misma es radiactiva. Los materiales radiactivos naturales están presentes en los alimentos, en la bebida y en el aire. Todos estamos expuestos, en mayor o menor medida, a la radiación natural, la fuente principal de exposición para la mayoría de las personas. Sin embargo, los seres humanos, los animales y las plantas han evolucionado en ese fondo de radiación natural y en general se considera que significa un riesgo intrascendente para la salud, aunque hay excepciones².

Los beneficios que recibimos cotidianamente de los usos pacíficos de la energía nuclear son diversos. Nadie está ajeno al uso de las radiografías o a la aplicación de radiofármacos para el diagnóstico o el tratamiento de pacientes, inclusive la medicina nuclear ofrece cada vez más opciones de salud al ser humano. La industria, por su parte, utiliza fuentes radiactivas que mejoran sus procesos y nos permite contar con productos de mejor calidad. Sin embargo, el trabajo y la utilización de radiaciones, su presencia en cierto tipo de actividades del hombre y el posible peligro que supone para nosotros, ya que son indetectables para los sentidos, hace necesaria la existencia de equipos destinados a medir, de alguna forma física, la presencia de la radiación y darnos una evaluación de la misma, que pueda sernos útil para conocer el posible riesgo y evitar el peligro. Así, estos detectores permiten mantener una vigilancia sobre los campos de radiación para que en todo momento, podamos cuantificar la radiación existente en una zona. Los equipos de

detección se basan en la interacción de la radiación con la materia; midiendo dicha interacción, se puede conocer la cantidad de radiación³.

La búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades termoluminiscentes que puedan emplearse en dosimetría de radiaciones, es el impulso de la realización del presente trabajo. Así, mediante los antecedentes TL de cada componente del sistema ternario, se especula que probablemente los compuestos obtenidos tendrán mejores propiedades TL que de manera individual, y eventualmente considerarlos como posibles dosímetros termoluminiscentes que podrían usarse en una amplia variedad de actividades de investigación y aplicaciones en dosimetría de la radiación ionizante.

Se ha reportado que en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$, el sistema pseudobinario entre los compuestos tipo espinela $\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ existe una solución sólida de fórmula $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) (Kimizuka N., y colaboradores⁴). Este sistema ha sido seleccionado con un interés especial basado en las propiedades termoluminiscentes de los componentes individuales del sistema ternario, además de encontrarse muy pocos estudios en la literatura que describan comportamientos TL en soluciones sólidas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Investigar las propiedades TL de compuestos tipo espinela presentes en el sistema ternario In_2O_3 : TiO_2 : MgO sintetizados a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire para permitir una evaluación de su eventual utilidad como materiales dosimétricos.

1.1.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar las espinelas de fórmula: $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5$ y 0.75), presentes en el sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - MgO , mediante reacción en estado sólido a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.
2. Llevar a cabo la caracterización estructural mediante análisis de difracción de rayos-X de las espinelas $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5$ y 0.75).
3. Realizar la caracterización morfológica de las espinelas mediante microscopía electrónica de barrido.
4. Obtener la termoluminiscencia de cada una de las espinelas y discutir las características generales de las curvas de brillo.
5. Con base a lo planteado en el objetivo 4, realizar la caracterización dosimétrica termoluminiscente de las espinelas al ser expuestas a radiación beta. Esta caracterización incluye: respuesta a la dosis, reusabilidad, dosis mínima detectable y estabilidad.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Química de Estado Sólido

Aunque la ciencia de estado sólido es un área de intensa investigación por físicos y científicos de los materiales, las contribuciones de los químicos en esta área tienen una identidad distinta. La gran habilidad del químico en el desarrollo de nuevos métodos para la síntesis de materiales complejos y la comprensión de las complejidades de la estructura y enlaces, hacen únicas sus contribuciones a la ciencia en estado sólido. En la actualidad, la química de estado sólido está comprometida principalmente con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, identificación y caracterización de los materiales, descripción de su estructura y sobre todo con nuevas estrategias que permitan controlar las propiedades deseadas de los materiales, como pueden ser electrónicas, magnéticas, dieléctricas, ópticas, etc. En general, la química de estado sólido se refiere a una gran variedad de sólidos inorgánicos, así como orgánicos; los sólidos pueden ser cristalinos o no cristalinos, Por ello, es esencial el conocimiento de la estructura de los sólidos así como la naturaleza de los enlaces, ya que las propiedades de los sólidos son, en gran medida, determinada por la estructura⁵.

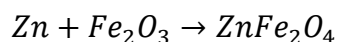
2.1.1 Reacción de estado sólido

Para comprender la influencia que tienen la estructura e imperfecciones en la reactividad química de los materiales sólidos es un aspecto importante en química de estado sólido. La reactividad química en las reacciones de estado sólido está determinada por la estructura cristalina y los defectos de estructura. Las reacciones que se llevan a cabo en medios de fluido homogéneo se diferencian de las reacciones de estado sólido en que las reacciones en estado líquido o gaseoso dependen principalmente de la reactividad química intrínseca y de la concentración de las especies químicas involucradas, mientras que las reacciones de estado sólido dependen fuertemente del arreglo de los constituyentes químicos en los cristales. El hecho de que los constituyentes estén arreglados en posiciones específicas en los cristales, conlleva una nueva dimensión en la reactividad de los sólidos que no se presenta en otros estados de la materia⁶.

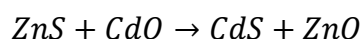
Hay tres factores importantes que influyen en la velocidad de reacción entre los sólidos: (a) área de contacto entre los reactantes y, consecuentemente, el área de superficie,

que en los sólidos aumenta al disminuir el tamaño de partícula; (b) velocidad de nucleación de la fase del producto, que consiste en dos etapas: nucleación del producto y su posterior crecimiento, mismo que se ve facilitado por la similitud estructural entre el producto y uno o ambos reactivos, debido a la disminución de la cantidad de reorganización necesaria para que se lleve a cabo la nucleación; y por último (c) velocidad de difusión de iones a través de varias fases, especialmente a través de la fase del producto, la reacción toma lugar en la interface de los dos sólidos y una vez que las superficies de las capas hayan reaccionado, ésta continúa con la difusión de los reactantes desde la masa a la interface⁷.

Las reacciones sólido - sólido se dan en varios sólidos inorgánicos como lo son óxidos metálicos, haluros, carbonatos y sulfatos. Las reacciones pueden ser de dos tipos: reacciones de adición, por ejemplo



y reacciones de intercambio, por ejemplo



Para nuestro interés, solo se tomará en cuenta el primer tipo de reacción. El caso más simple de reacciones de adición sólido-sólido es aquel que se lleva a cabo entre óxidos iónicos AO y B₂O₃ con la formación de espinelas, AB₂O₄. El mecanismo para esta reacción involucra contradifusión de cationes a través de las capas del producto. Dado que la reacción ocurre entre sólidos iónicos, se espera que el flujo este propiciado mediante iones, sin embargo, debido a los iones cargados distintamente, el flujo debe estar acoplado durante la reacción para mantener la neutralidad eléctrica. En las espinelas la difusión del oxígeno es mucho menor que la de los cationes. El mecanismo de contradifusión de cationes en la formación de la espinela se muestra en la figura 1, donde se indican las distintas posibilidades de movimiento iónico. Se incluye además, un mecanismo en el que hay transporte de oxígeno a través de la fase gaseosa y la electroneutralidad se mantiene gracias a la semiconducción electrónica del producto de reacción; sin embargo, si se mantiene un buen contacto en las interfases, de manera que se excluya la participación de la fase gaseosa, el único mecanismo posible es de la contradifusión de cationes, con sus flujos acoplados por la condición de electroneutralidad⁸.

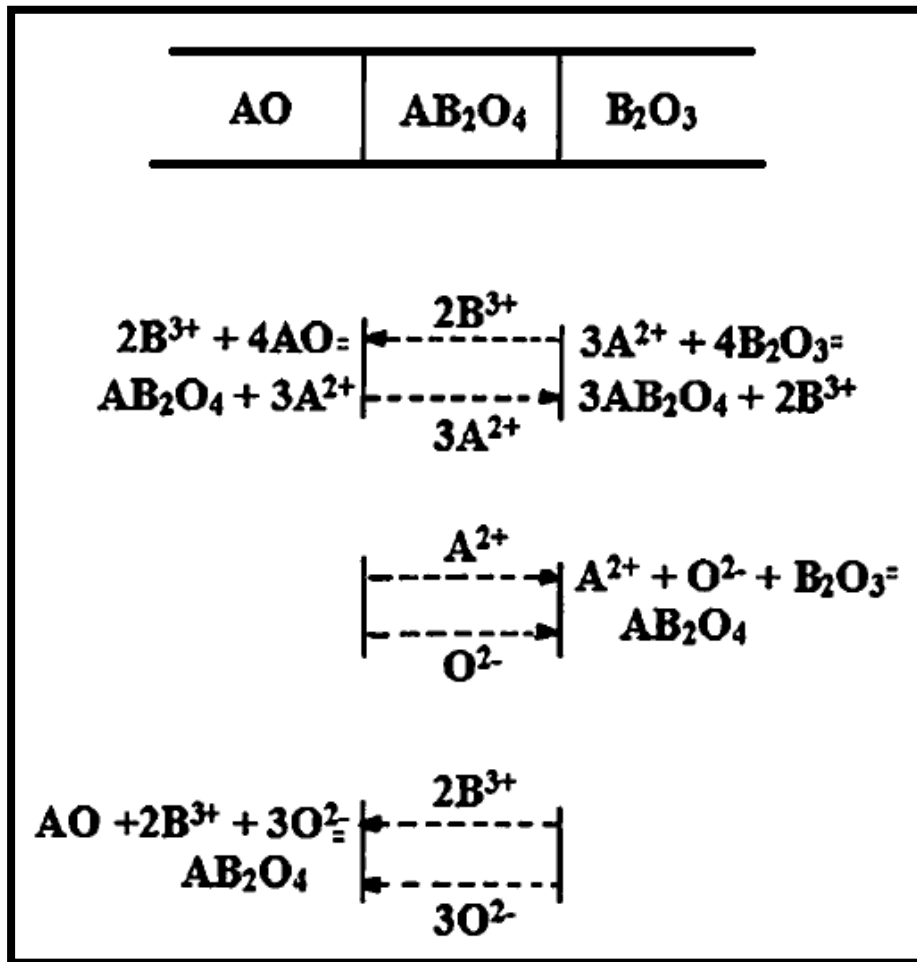


Figura 1. Mecanismos de reacción para la formación de la espinela AB₂O₄ mediante reacción de estado sólido entre AO y B₂O₃.

En general, los mecanismos se pueden agrupar en dos categorías: (a) aquellos que involucran transporte iónico únicamente a través de la capa del producto, y (b) aquellos donde el transporte de oxígeno se lleva a cabo a través de la fase gaseosa, además del transporte del catión que ocurre mediante la capa del producto. El último mecanismo es posible únicamente en casos donde el producto de la reacción exhibe conducción electrónica e incorpora un metal de transición que puede sufrir una reacción de oxidoreducción. En la formación de óxidos tipo espinelas, puesto que la subred de los aniones es la misma en la sal de roca (AO) y en la estructura de espinela, el límite de fase de la reacción de la interface AO/AB₂O₃ consiste esencialmente de un rearrreglo homogéneo de cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos de la red de empaquetamiento cúbico compacto del oxígeno⁶.

2.1.2 Defectos en los sólidos

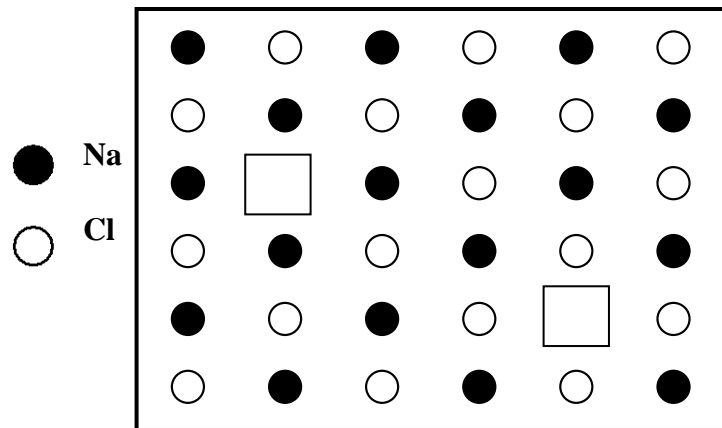
Un sólido cristalino perfecto consiste en una red no distorsionada de posiciones en equilibrio, donde todas las posiciones están ocupadas por los propios átomos. El cristal perfecto es solo un concepto teórico. En realidad el arreglo infinito de puntos de red es siempre más o menos afectado por distorsiones, los cuales son llamados defectos. La química de los sólidos no se puede comprender sin el conocimiento de la naturaleza y propiedades de defectos. Los defectos de la red pueden clasificarse de acuerdo a sus dimensiones. A continuación se mencionan cuatro categorías: (a) defectos puntuales (dimensión cero), en esta categoría pertenecen las vacancias, intersticiales e impurezas, o una combinación de estas, donde una vacancia es simplemente una posición vacía de la red; (b) defectos lineales (una dimensión), en este tipo de defectos le pertenecen las dislocaciones; (c) defectos superficiales (dos dimensiones), mismos que son las superficies externas e internas como tamaños de grano, interfaces (o límites de fase), etc., y por último se encuentran los (d) defectos macroscópicos (tres dimensiones) como poros, fracturas e inclusiones. Cada categoría tiene sus propios efectos en las propiedades físicas y químicas del cristal⁹. Para nuestro interés, en el presente trabajo solo se describirán los defectos puntuales.

2.1.2.1 Defectos puntuales

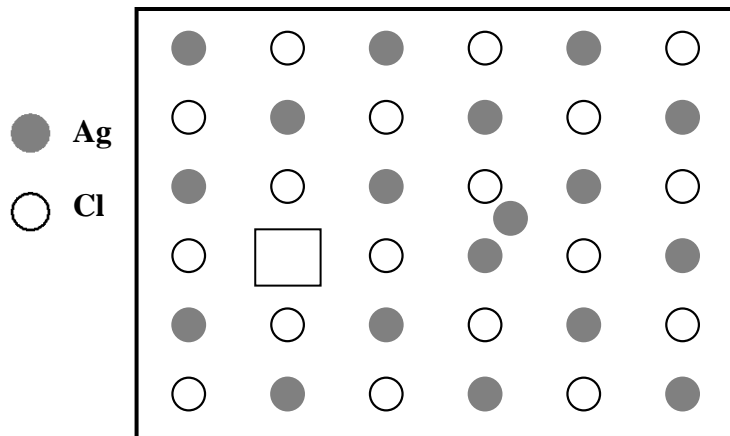
Los defectos puntuales involucran solo un átomo o sitio, por ejemplo vacancias o intersticiales. Este tipo de defectos se pueden dividir en dos grupos: defectos estequiométricos, en donde la composición del cristal permanece sin cambios al introducir defectos y defectos no estequiométricos que son consecuencia de un cambio en la composición⁷.

2.1.2.1.1 Defecto Schottky

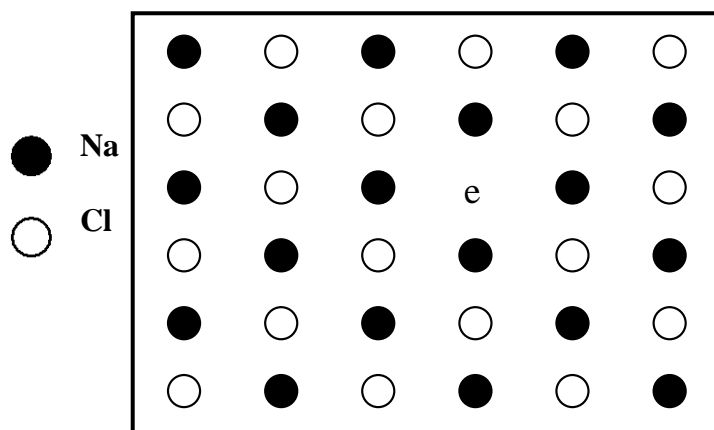
El defecto Schottky es un defecto estequiométrico que consiste en un par de sitios vacantes, una vacancia de anión y una de catión, por lo tanto el número de vacancias anión-catión deben ser las mismas para conservar la electroneutralidad local. Este tipo de defecto es el principal en haluros alcalinos, como en el caso de NaCl, donde los defectos Schottky son los responsables de sus propiedades ópticas y eléctricas. En la figura 2 (a) se hace una representación en 2D de un defecto Schottky con vacancias de catión y anión en el cristal de NaCl⁷.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Representación de defectos (a) Schottky, (b) Frenkel y (c) centro de color.

2.1.2.1.2 Defecto Frenkel

Este tipo de defecto estequiométrico involucra el desplazamiento de un átomo de su sitio de red a un sitio intersticial que normalmente se encontraba vacío. Este defecto se encuentra predominantemente en el cristal de AgCl (estructura de NaCl), en donde como átomo intersticial se encuentra el átomo de Ag, como se muestra en la figura 2 (b)⁷.

2.1.2.1.3 Centros de color

El mejor ejemplo que se conoce de un centro de color es el centro F y consiste en un electrón atrapado en una vacancia de anión. Otros muchos centros de color se han caracterizado en cristales de haluros alcalinos, dos de estos son el centro H y centro V, que para el caso de NaCl se muestran en la figura 2 (c), en la cual ambos tienen la molécula de Cl_2^- pero esta ocupa en el centro H solo una vacancia, mientras que en el centro V ocupa dos sitios vacantes⁷.

2.1.3 Soluciones sólidas

Los defectos extrínsecos son una consecuencia de la variación en la composición de algún dopante o impureza, mismo que ocupa sitios intersticiales ó sustituye átomos o iones presentes en la red. Conforme la concentración del dopante aumenta desde ~0 a 1% es muy común referirse a los materiales como soluciones sólidas en lugar de materiales dopados. Las soluciones sólidas son básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable y pueden ser de dos tipos, una es solución sólida sustitucional en donde un átomo o ión reemplaza directamente a otro átomo de la misma carga en la estructura cristalina; mientras que en las soluciones sólidas intersticiales, las especies introducidas ocupan un sitio que normalmente está vacío y no hay una expulsión de átomos⁷.

2.1.3.1 Soluciones sólidas sustitucionales

En las soluciones sólidas sustitucionales el átomo o ión que se introduce reemplaza un átomo o ion de la misma carga. Para formar un intervalo de solución sólida, los iones que reemplazarán a otro ion deben tener la misma carga y ser razonablemente muy similar en tamaño. Otro factor importante es que las estructuras cristalinas de las dos especies a reaccionar sean iguales¹⁰. La miscibilidad o capacidad de un intercambio de un átomo por otro en función de la temperatura puede llegar a ser del 100 %, en cuyo caso se dice que la solución sólida es isomorfa o continúa. En el intervalo de concentraciones donde la

solución sólida es continua, no se originan cambios de fases o estructuras intermedias; la única modificación que experimenta la red cristalina es una ligera variación en el valor de sus parámetros cristalográficos, en función de la diferencia existente entre los radios atómicos y de las concentraciones relativas del disolvente y soluto. La variación de los valores de los parámetros de la celda en función de la composición porcentual, es casi lineal en los sistemas binarios de una sola fase de tipo sustitucional homogénea, sobre todo en las redes iónicas o metálicas de tipo cúbico¹¹.

2.1.3.2 Soluciones sólidas intersticiales

En las soluciones sólidas intersticiales las especies introducidas ocupan sitios en la red que normalmente se encontraban vacíos, sin el desplazamiento de átomos o iones. Muchos metales forman este tipo de soluciones sólidas. Una solución de este tipo solo se podrá formar cuando los radios de los átomos del soluto sean lo suficientemente pequeños como para poder situarse en los intersticios de la red cristalina del disolvente, sin producir una excesiva distorsión de la misma¹¹.

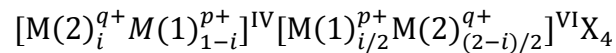
2.2 Estructura Cristalina de la Espinela

El nombre de espinela viene del hecho de que algunos compuestos cristalizan en la misma estructura del mineral espinela, $MgAl_2O_4$. La fórmula general de la espinela suele escribirse como AB_2X_4 , donde A y B son cationes y X es un anión (normalmente O y a veces S, Se, Te). La celda unitaria de la red de Bravais es cúbica centrada en las caras, además posee una base de dos unidades fórmula y consiste de 8 unidades fórmula ($Z=8$) que suman un total de 32 aniones y 24 cationes. Cabe destacar que en este tipo de compuestos, de los 96 intersticios entre los aniones en la celda unitaria cúbica, sólo 24 están ocupados por cationes. De los 64 intersticios tetraédricos que existen entre los aniones, 8 están ocupados por cationes, mientras que los 16 cationes restantes ocupan la mitad de los 32 intersticios octaédricos. Teniendo en cuenta lo anterior, se tienen entonces 56 vacancias tetraédricas y 16 vacancias octaédricas. Los cationes A y B se distinguen por el número de coordinación, el primero ocupa los sitios tetraédricos con número de coordinación 4 y forma una subred cúbica con estructura del diamante, mientras que el catión B ocupa los sitios octaédricos con número de coordinación 6. Una manera de ver la estructura de la espinela es mediante una secuencia de capas a lo largo la dirección cristalográfica [001] en intervalos de un octavo de la dimensión de la celda unitaria ($a/8$),

como se muestra en la figura 3. La figura 4 muestra la estructura espinela y se puede apreciar que se alterna el octante donde se encuentra el tetraedro AO_4 (MgO_4) y el octante en cual se encuentra un cubo distorsionado B_4O_4 (Al_4O_4)^{12,13}.

2.2.1 Arreglo de cationes en la estructura cristalina de la espinela

Muchos compuestos que muestran estructura de la espinela, pueden acomodar cantidades significantes de desorden de cationes, por ello se introdujeron designaciones “espinela normal” y “espinela inversa” para las diferentes configuraciones de cationes. En la espinela normal, los cationes A y B ocupan sus sitios respectivos, como ejemplo se tiene a la espinela natural, $MgAl_2O_4$, donde los cationes divalentes (Mg^{+2}) ocupan los sitios tetraédricos, mientras que los cationes trivalentes (Al^{+3}) ocupan los sitios octaédricos; sin embargo, en una espinela inversa, la mitad de los cationes B ocupan sitios tetraédricos, la otra mitad de B y los cationes A ocupan los sitios octaédricos. En la tabla 1 se muestra la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos en las fases de espinela. Para medir el grado de desorden de cationes en compuestos tipo espinela, se introdujo la variable i llamada parámetro de inversión y la fórmula estructural para una espinela binaria de composición $M(1)M(2)_2$ se puede escribir como:



donde $M(1)^{p+}$ y $M(2)^{q+}$ representan los cationes minoritarios y mayoritarios respectivamente. Lo contenido en el primer corchete representa el promedio de los sitios A ocupados, mientras que el segundo término entre corchetes representa el promedio de los sitios B ocupados. Así, el valor de i para una espinela normal es de 0, para la inversa $i=1$ y para una espinela desordenada i va desde 0 a 1¹².

Los compuestos estudiados en el presente trabajo pertenecen al tipo de espinela inversa y como ejemplo se puede mencionar al compuesto ortotitanato de magnesio, Mg_2TiO_4 , en el cual la mitad de los cationes divalentes (Mg^{+2}) ocupan los sitios tetraédricos, en tanto que su otra mitad más los cationes tetravalentes (Ti^{+4}) ocupan los sitios octaédricos. Se sabe que la mezcla de los dos iones constituyentes en la espinela permite el almacenamiento de cargas al exponerse a radiación ionizante, esto porque los sitios tetraédricos u octaédricos pueden actuar como trampas de electrones o trampas para huecos, otorgándole un papel importante en muchas de las propiedades ópticas y

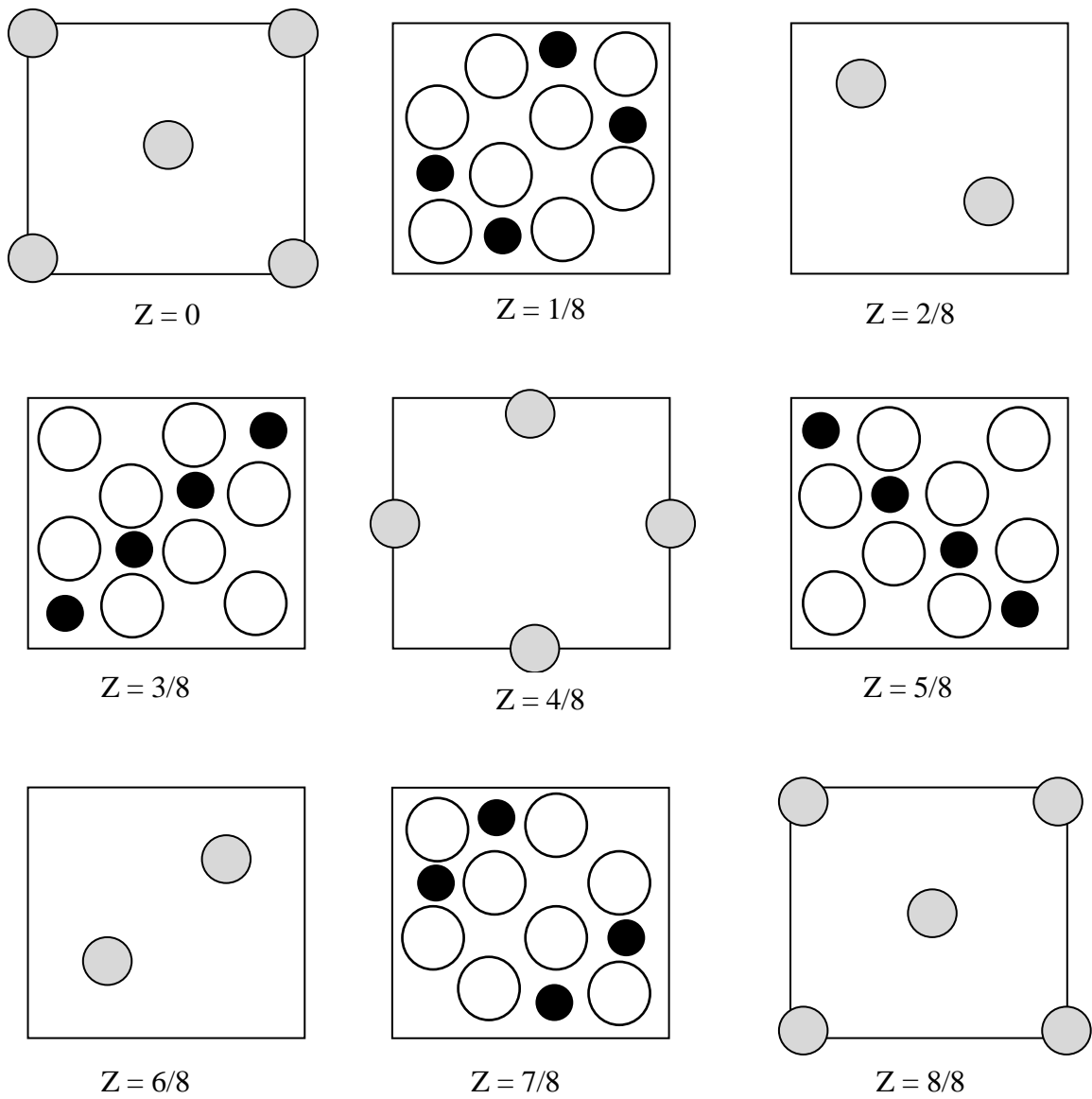
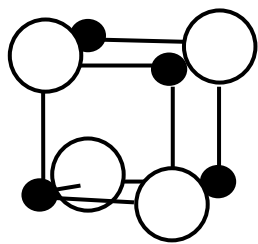
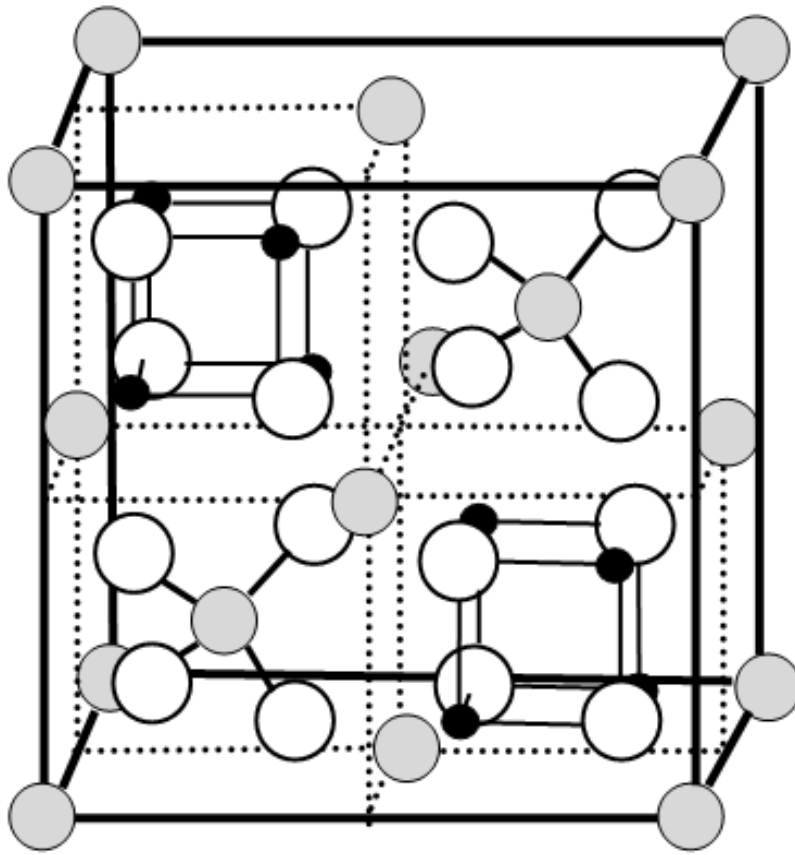
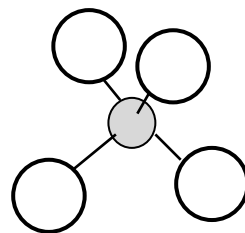


Figura 3. Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela)¹³.





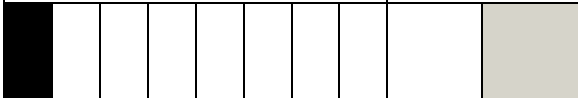
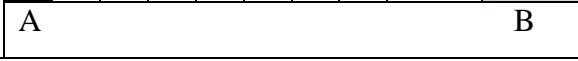


Sitios octaédricos
ocupados por Al



Sitio tetraédrico
ocupado por Mg

Figura 4. Celda unitaria de MgAl_2O_4 (espinela)¹⁴.

Tabla 1. Distribución de cationes en sitios tetraédricos y octaédricos en la espinela normal y en la espinela inversa.

8 unidades fórmula en la celda elemental	$A_8B_{16}O_{32}$	
Espacios en la red de oxígeno	64	32
	Tetraédricos	Octaédricos
Espacios ocupados en la espinela "normal"	1/8	1/2
		
Espacios ocupados en la espinela "inversa"	1/8	1/4 1/4
		

luminiscentes, especialmente en termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada OSL^{15,16}. Así mismo, ésta clase de materiales es importante en química de estado sólido debido a las diversas propiedades relacionadas con su estructura¹⁷. Entre los reportes en la literatura que hacen referencia al fenómeno de TL en compuestos óxidos, de estructura tipo espinela inversa, se encuentra el estanato de magnesio, Mg_2SnO_4 , por Zhang Jia-Chi y colaboradores¹⁸ en donde se encontró que curva de brillo de TL del compuesto $Mg_2SnO_4:0.002Ti^{4+}$ es la misma que la muestra no dopada, indicando la presencia de las mismas trampas. La curva de brillo de la muestra dopada, expuesta bajo luz UV, se exhibe en la figura 5 y como puede observarse consta de tres picos de brillo localizados a 85, 146 y 213 °C, los cuales fueron atribuidos a un grupo de trampas localizadas en distintas profundidades del band gap.

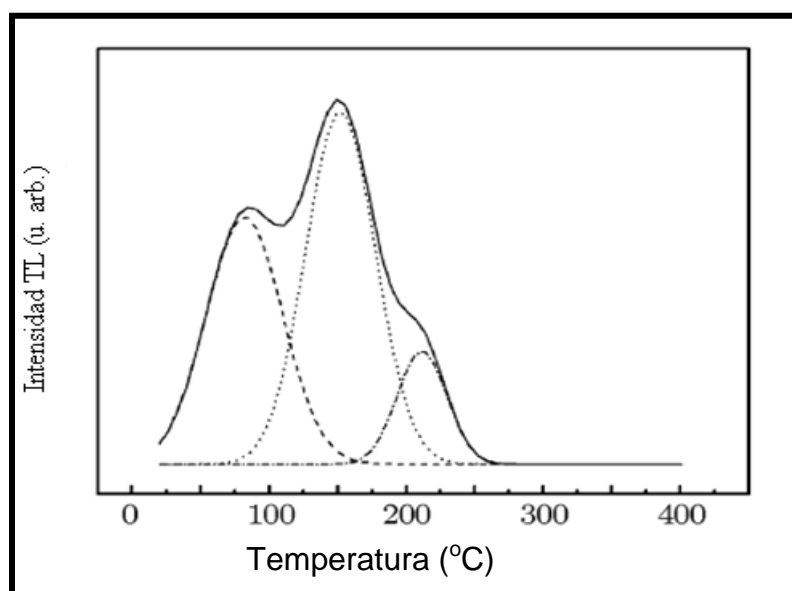


Figura 5. Deconvolución de la curva de brillo termoluminiscente de $Mg_2SnO_4:0.002Ti^{4+}$.

2.3 Luminiscencia

Probablemente el primer fenómeno luminiscente observado fue el brillo de los microorganismos, hongos, insectos y minerales calentados, desde entonces la emisión de luz en los materiales ha sido un tema de interés para el hombre¹⁹. La luminiscencia describe el proceso de emisión de radiación óptica de un material. Los materiales luminiscentes pueden absorber energía, almacenar una fracción de ésta y convertirla en

radiación óptica que es emitida. En un sentido general, la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado por alguna forma de energía.

Hay distintos medios por el cual el material puede recibir la energía de excitación y obtener diversos efectos similares pero específicos de luminiscencia como lo son: la fotoluminiscencia que ocurre después de la excitación con luz (p. ej., radiación dentro del intervalo óptico), catodoluminiscencia que se produce por la excitación con un haz electrónico; la excitación por radiación electromagnética de alta energía (radiación ionizante) como rayos-X, rayos α (núcleos de helio), rayos β (electrones) o rayos- γ , conduce al tipo de fotoluminiscencia llamado radioluminiscencia; termoluminiscencia se da cuando una sustancia emite luz como resultado de la liberación de energía almacenada en trampas mediante calentamiento térmico; la electroluminiscencia ocurre cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través del material; la triboluminiscencia es la producción de luz debido a un disturbio mecánico, mientras que haciendo pasar ondas acústicas (sonido) a través de un líquido se produce la sonoluminiscencia, la quimioluminiscencia aparece como resultado de una reacción química y como parte de esta última se puede mencionar a la bioluminiscencia, misma que ocurre como resultado de reacciones químicas dentro de un organismo, como bacterias, algas, luciérnagas, peces etc., y que predomina como fuente de luz en la profundidad del océano¹⁹.

El fenómeno de luminiscencia involucra la transferencia de energía a electrones y su desplazamiento a estados de energía más alto (estado excitado E). Como se muestra en la figura 6, cuando la energía de excitación es proporcionada por fotones y el electrón regresa rápidamente a su nivel de energía original (estado basal G) ya sea directamente o mediante una transición permitida desde un estado intermedio S (relajación) con la emisión de radiación óptica, el proceso es llamado fluorescencia (a). Sin embargo, cuando el regreso del electrón se ve retardado por la presencia de un estado metaestable (M o trampa), el proceso es denominado fosforescencia (b). El estado metaestable representa una trampa de electrón poco profunda, por lo tanto el regreso de los electrones desde éste al estado excitado requiere de energía, misma que se puede suministrar en forma de radiación óptica (fotoestimulación) o como calor (estimulación térmica). La probabilidad p de escape de un electrón desde un estado metaestable a un estado excitado está dada por la ecuación de Boltzman

$$p = se^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

donde s es una constante, es la diferencia de energía entre los estados E y M ó profundidad de trampa (eV), k es la constante de Boltzman (eV K⁻¹) y T es la temperatura (K). Mediante el aumento de la temperatura se aumenta la probabilidad de escape de un electrón y esto acelera el proceso de fosforescencia efectivamente, vaciando los estados metaestables. Este proceso es llamado termoluminiscencia (c) y es totalmente diferente a la incandescencia, en el cual la aplicación de calor causa vigorosas vibraciones, colisiones y excitación de todos los átomos del material, resultando un espectro de emisión cercano a la radiación del cuerpo negro en la misma temperatura. En contraste, el espectro de emisión de la termoluminiscencia de un material depende de las especies de los átomos luminiscentes presentes¹⁹.

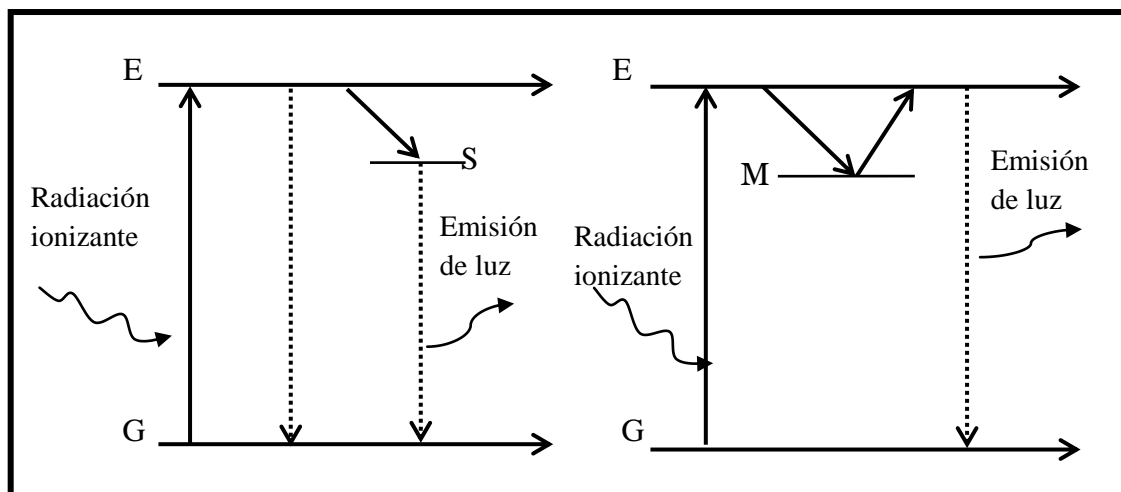


Figura 6. Procesos de luminiscencia. (a) fluorescencia y (b) fosforescencia.

2.3.1 Propiedades luminiscentes de los componentes del sistema ternario In₂O₃- TiO₂- MgO

2.3.1.1 In₂O₃

El óxido de indio (In₂O₃) es un importante semiconductor tipo n transparente con una amplia banda prohibida de 3.55-3.75 eV. En su estado estequiométrico, In₂O₃ se comporta como un aislante; sin embargo, mientras aumenta la deficiencia de oxígeno se hace más electroconductor. Así mismo, se sabe que en el cristal de In₂O₃ hay vacancias de oxígeno, que pueden inducir la formación de nuevos niveles de energía en la banda

prohibida²¹. Las propiedades ópticas y eléctricas de In_2O_3 pueden modificarse de manera significativa empleando un dopante apropiado, y entre sus posibles aplicaciones se encuentran las celdas solares, sensores de gas, dispositivos ópticos, eléctricos y de despliegue de cristal líquido^{22,23,24}.

Entre los fenómenos luminiscentes atribuidos al óxido de indio se encuentra la fotoluminiscencia, que es la luminiscencia liberada por un material bajo la irradiación con luz UV o visible. L. Dai y colaboradores²⁴ reportaron por primera vez la existencia de una amplia banda luminiscente centrada a 392 nm (emisión UV) separada de otra banda luminiscente (ya reportada) a 468 nm (emisión azul) a temperatura ambiente en nanoalambres de In_2O_3 . En la figura 7 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de In_2O_3 en forma de nanoalambres comparado, y de polvo obtenidos mediante la excitación con luz de 260 nm de longitud de onda (4.76 eV). La emisión UV es atribuida a la recombinación de los estados de defectos localizados; mientras que la luminiscencia azul se relaciona a la existencia de vacancias de oxígeno, que da lugar al proceso de recombinación radiativa mediante la captura del electrón por un hueco excitado.

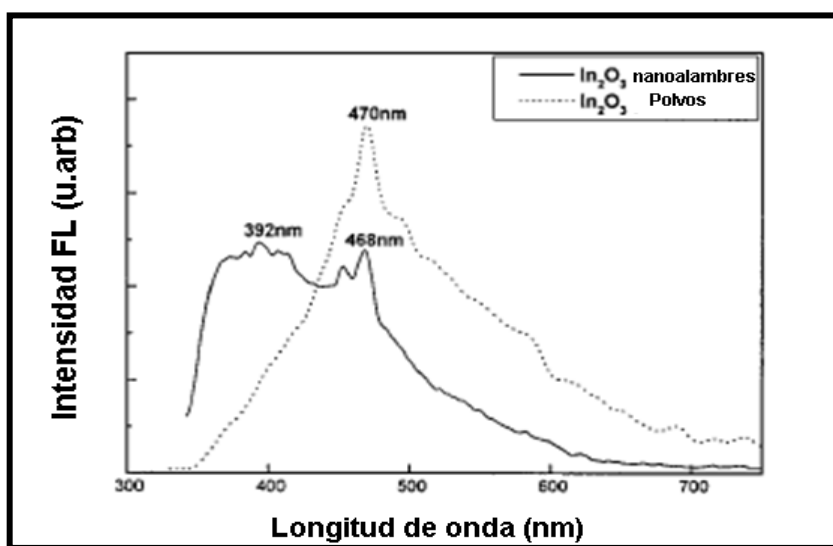


Figura 7. Espectro de fotoluminiscencia de In_2O_3 tanto en nanoalambre como polvo, obtenidos bajo la excitación con luz de 246 nm de longitud de onda.

2.3.1.2 TiO_2

El óxido de titanio, TiO_2 , es uno de los óxidos semiconductores más ampliamente investigado debido a sus aplicaciones en fotocatalisis, procesos fotoelectroquímicos y en

celdas solares²⁵. TiO_2 presenta principalmente tres formas polimórficas: rutilo, broquita y anatasa. La fase rutilo es la única fase estable, mientras que las fases anatasa y broquita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 y 1000 °C, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas, desviaciones de la estequiometría, área superficial, tamaño de partícula, etc.

Para que la transformación anatasa-rutilo tenga lugar es necesario que ocurra una ruptura de enlaces²⁶. La banda prohibida de anatasa es de 3.2 eV mientras que la de rutilo es de 3.0 eV²⁷. Las fases anatasa y rutilo, aunque tienen la misma composición química, poseen diferentes propiedades físicas. Estas diferencias juegan un papel importante en la aplicación de estos materiales. Una prueba de ello es el estudio de Mendoza-Anaya D y colaboradores²⁶ quienes sometieron polvos de TiO_2 a diferentes tratamientos térmicos (500, 600, 700 y 800 °C) e identificaron la fase anatasa a 500 °C y a 800 °C la fase rutilo, demostrando que ambos presentan una respuesta termoluminiscente que aumenta con la cantidad de radiación recibida; resultando la fase rutilo ser doblemente sensible. En la figura 8 (a) se muestran las curvas de brillo para una dosis de 60 Gy y en la figura 8 (b) se exhibe la intensidad de la señal TL en función de la dosis o tiempo de exposición a la radiación gamma.

En un estudio similar recientemente reportado por Marin Cernea y colaboradores²⁸ obtuvieron la respuesta TL de nanopulvos de TiO_2 en la fase anatasa y rutilo, al exponerse a radiación X, dopado y no dopado con Fe. La fase anatasa (dopada y no dopada) mostró un solo pico de brillo ancho de baja intensidad alrededor de 340 °C. La fase rutilo dopado exhibió dos picos, localizados a las temperaturas de 178 y 117 °C, mientras que en la fase rutilo no dopado, los dos picos se situaron en 173 y 135 °C. El pico a 117 °C se atribuye a la recombinación de trampas de carga superficiales relacionado a los iones dopantes Fe (III), mientras que los picos a altas temperaturas fueron atribuidos a la recombinación de trampas de huecos profundos relacionados a los defectos en valores de band gap bajos. La figura 9 (a) exhibe las curvas de brillo de las muestras nanocristalinas de TiO_2 no dopadas y 9 (b) dopadas con Fe.

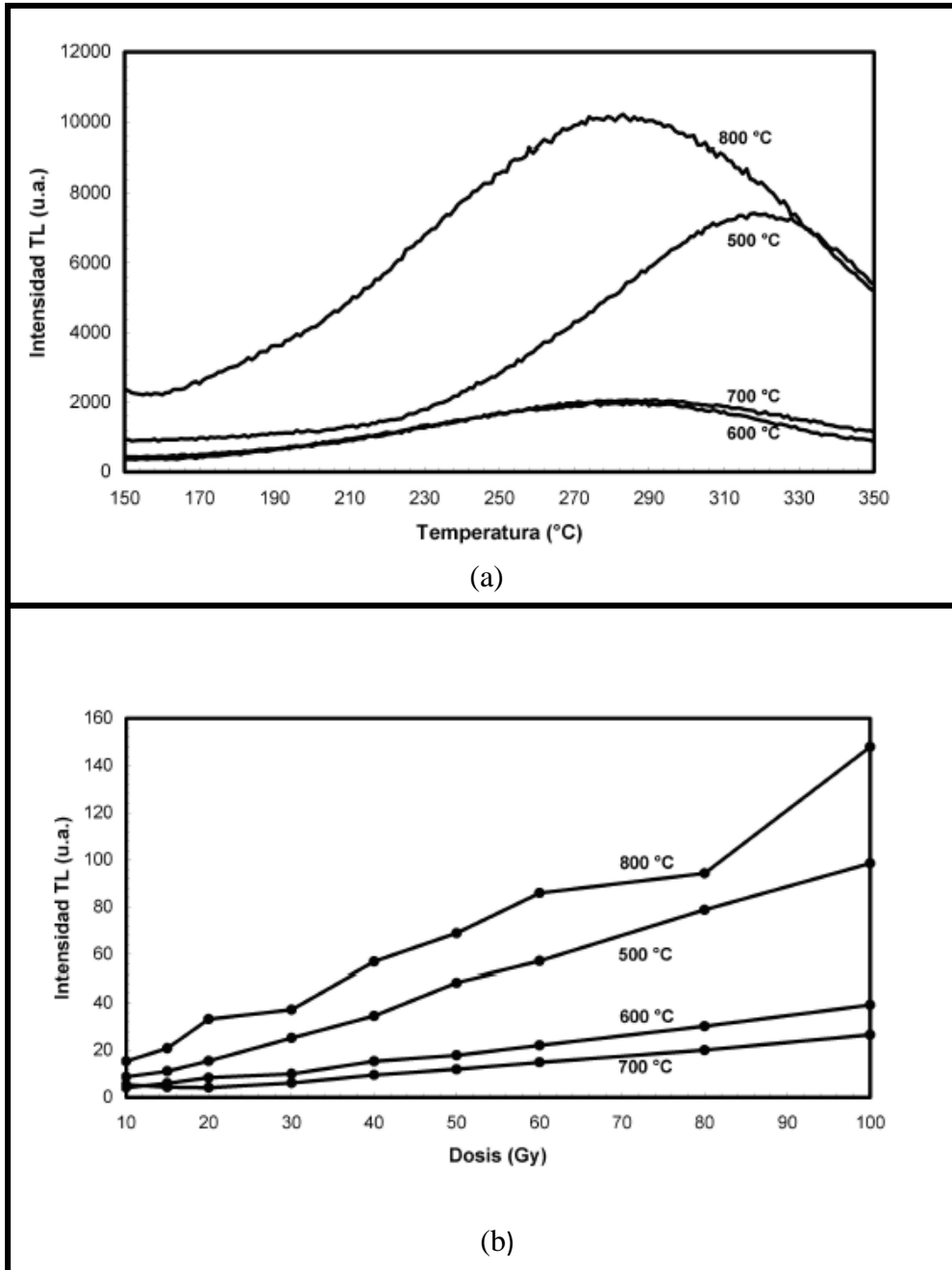


Figura 8. (a) Intensidad TL inducida por la radiación gamma, (b) intensidad TL en función de la dosis para las muestras de TiO₂.

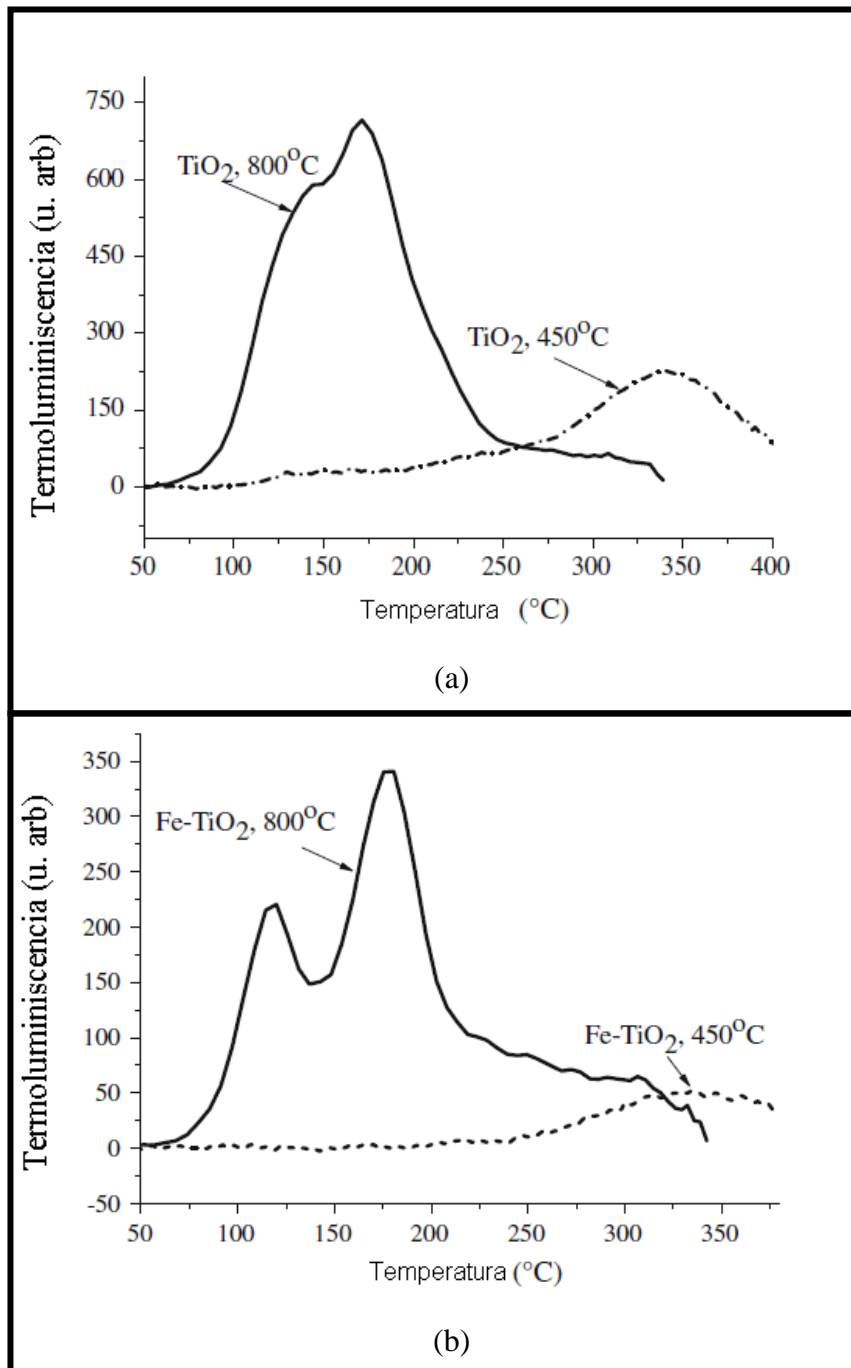


Figura 9. Curvas TL obtenidas, después de la irradiación con rayos-X, de polvos nanocristalinos de TiO₂ (a) no dopados y (b) dopados con Fe, calentados a 450 y 800 °C por 3 horas.

En los últimos años se ha puesto gran interés en cerámicos basados en TiO_2 como posibles dosímetros TL. Azorín-Vega y colaboradores²⁹ llevaron a cabo un estudio de la propiedad TL de nanopolvo de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$, expuesto a radiación gamma. Exhibió un pico principal centrado en $240\text{ }^\circ\text{C}$ y aumentó de intensidad al incrementar la dosis de exposición. En la figura 10(a) se muestra la curva de brillo termoluminiscente obtenida al dejar pasar 2 horas después de la irradiación, y la figura 10(b) presenta la respuesta TL del polvo $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ en función de la dosis absorbida de radiación gamma de una fuente de ^{137}Cs . Otro estudio realizado en nanopartículas de TiO_2 , dopadas y no dopadas con Yb, fue llevado por M. Pal y colaboradores³⁰ quienes reportaron que TiO_2 muestra una señal significativa de TL en el intervalo 360-620 K ($87\text{-}347\text{ }^\circ\text{C}$) al exponerse a radiación beta, tanto en la muestra dopado con 8% de Yb como no dopado. Ellos atribuyeron esta señal a varios estados de atrapamiento localizados con energías de activación en el intervalo 0.9-1.3 eV. En la figura 11(a) y 11(b) se muestra la deconvolución de las curvas de brillo termoluminiscentes de nanopartículas de TiO_2 no dopado y dopado con 8% de Yb, respectivamente, expuestos a 300 Gy de radiación beta.

2.3.1.3 MgO

El óxido de magnesio, MgO, es un óxido iónico con amplio band gap (7.8 eV) con excelentes propiedades como lo son aislante eléctrico, químicamente inerte, transparencia óptica y bajo índice de refracción. Entre sus aplicaciones se encuentran en dispositivos optoelectrónicos, comunicación de microondas, capas protectoras³¹ y como posible candidato para dosimetría de rayos-X, UV³² y gamma. Esta última aplicación propuesta por C. Soliman³³ fue tras observarse un solo pico termoluminiscente alrededor de $372\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 12), además de tener un comportamiento lineal entre los niveles de dosis intermedios de 1-100 Gy y presentar un 32 % de desvanecimiento tras un periodo de 75 días al ser expuesto a 1 Gy de radiación gamma. Así mismo, se sabe por A. J. J. Boss y colaboradores³⁴ que dopando al MgO con Tb^{3+} la sensibilidad TL del pico de brillo principal a $315\text{ }^\circ\text{C}$ es 1.7 veces más alto que la termoluminiscencia de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (figura 13).

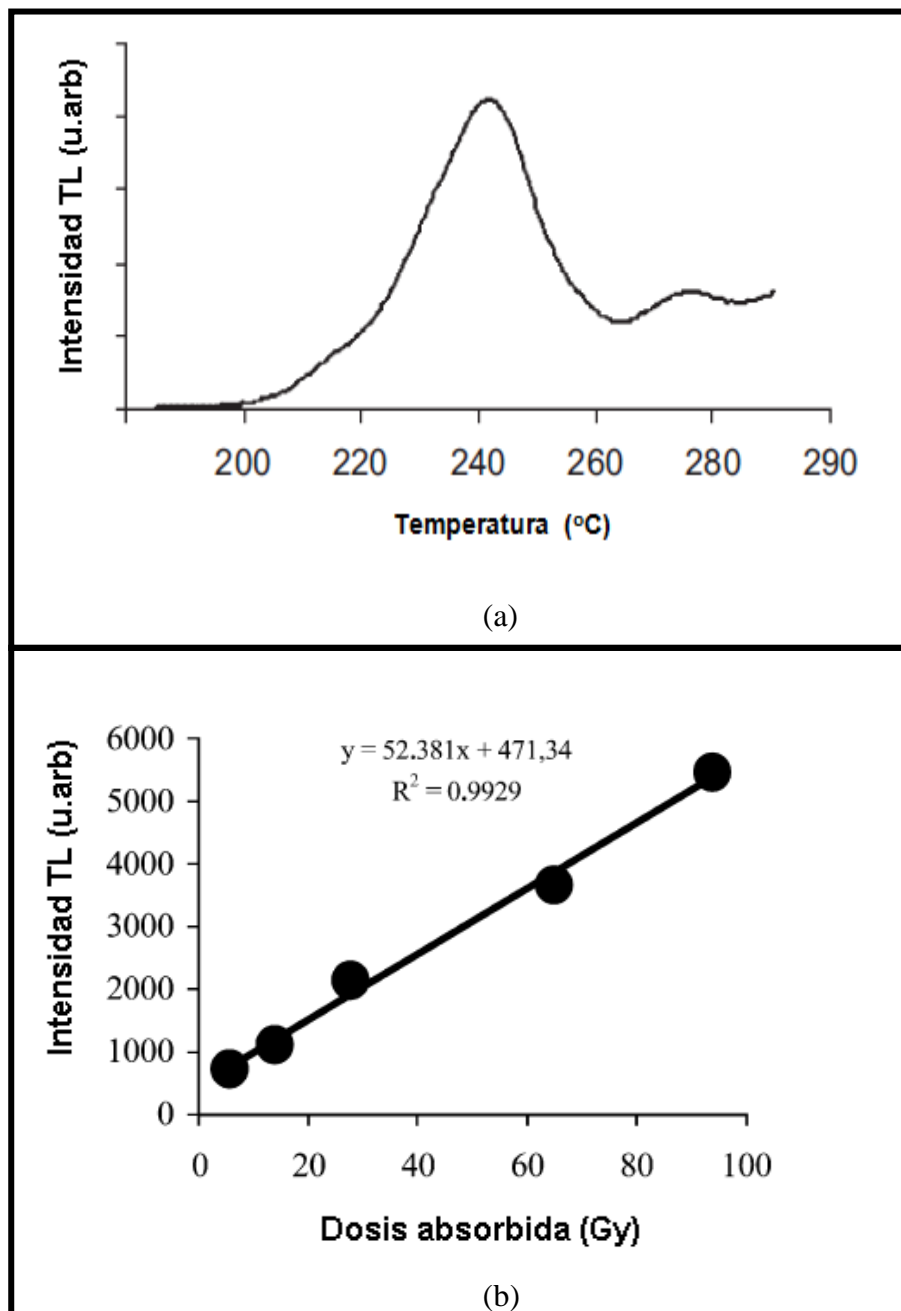


Figura 10. (a) Curva de brillo del polvo $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ obtenida después de 2 horas de la irradiación con radiación gamma a una dosis absorbida de 10 Gy. (b) respuesta TL del polvo $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ en función de la dosis absorbida de radiación gamma.

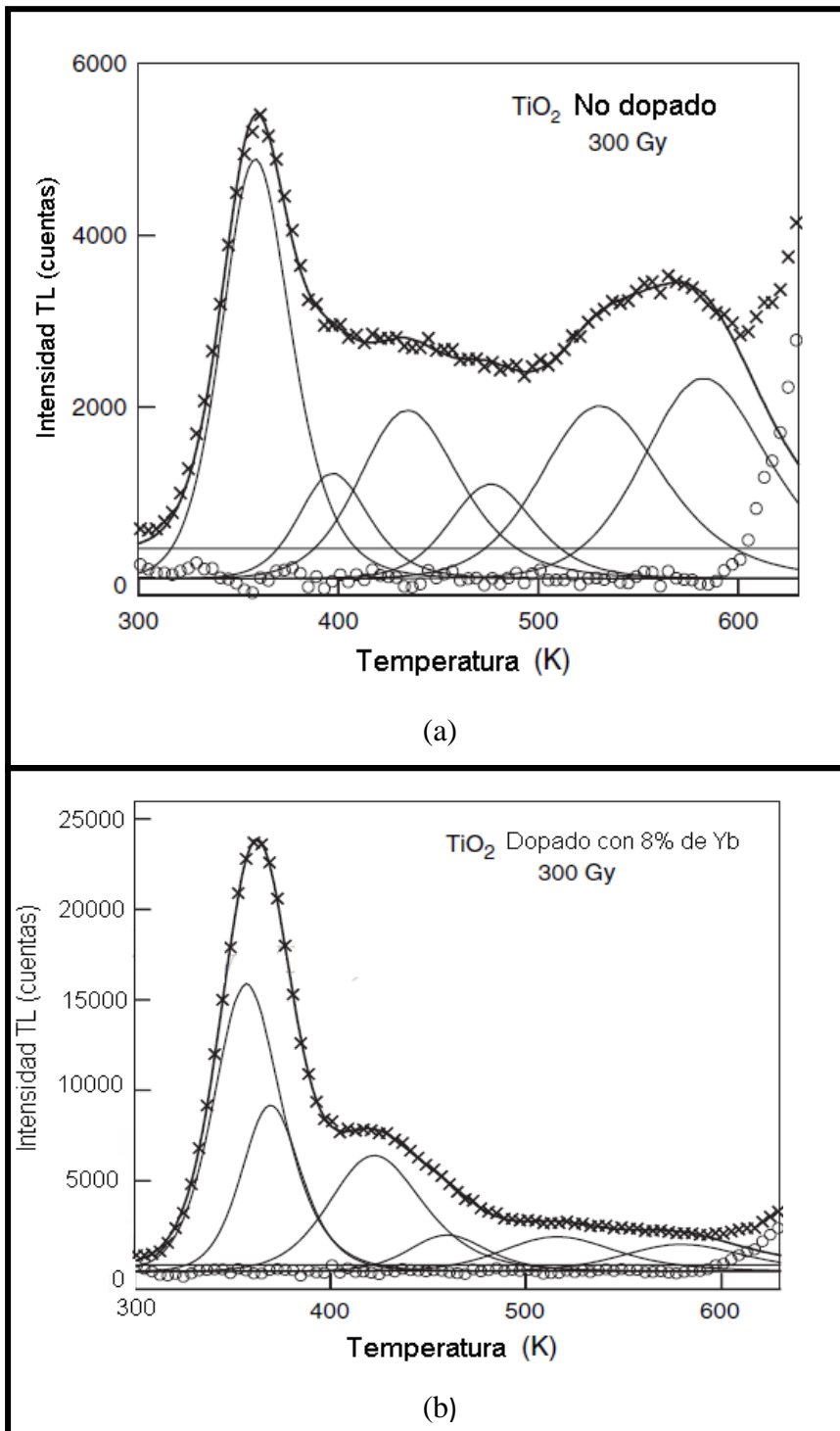


Figura 11. Deconvolución computarizada de las curvas de brillo de nanoestructuras de (a) TiO_2 no dopado y (b) TiO_2 dopado con 8% de Yb expuestos a 300 Gy de radiación beta.

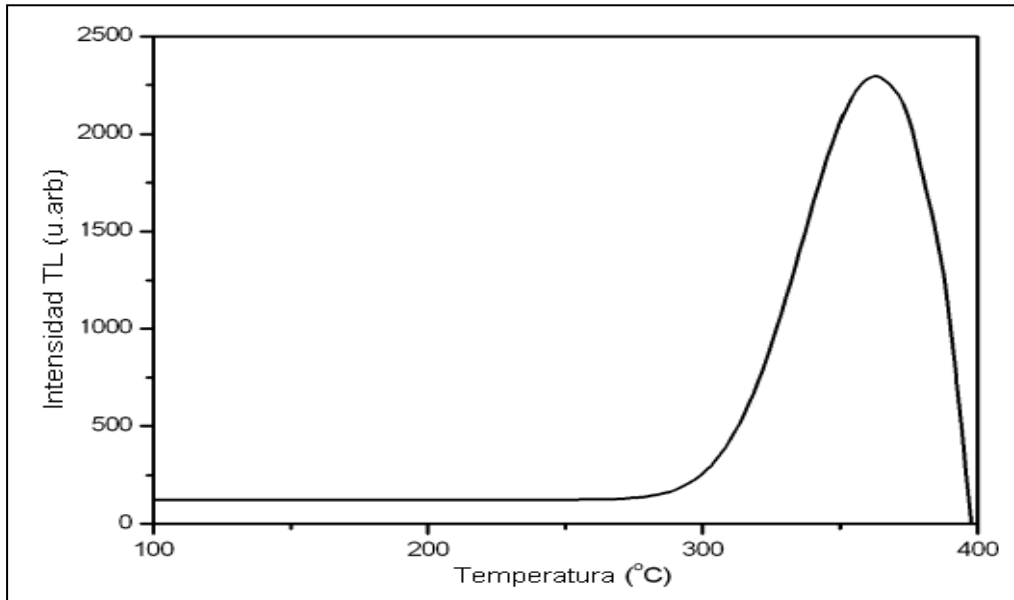


Figura 12. Curva de brillo de la muestra de MgO. Razón de calentamiento 8 °C/s.

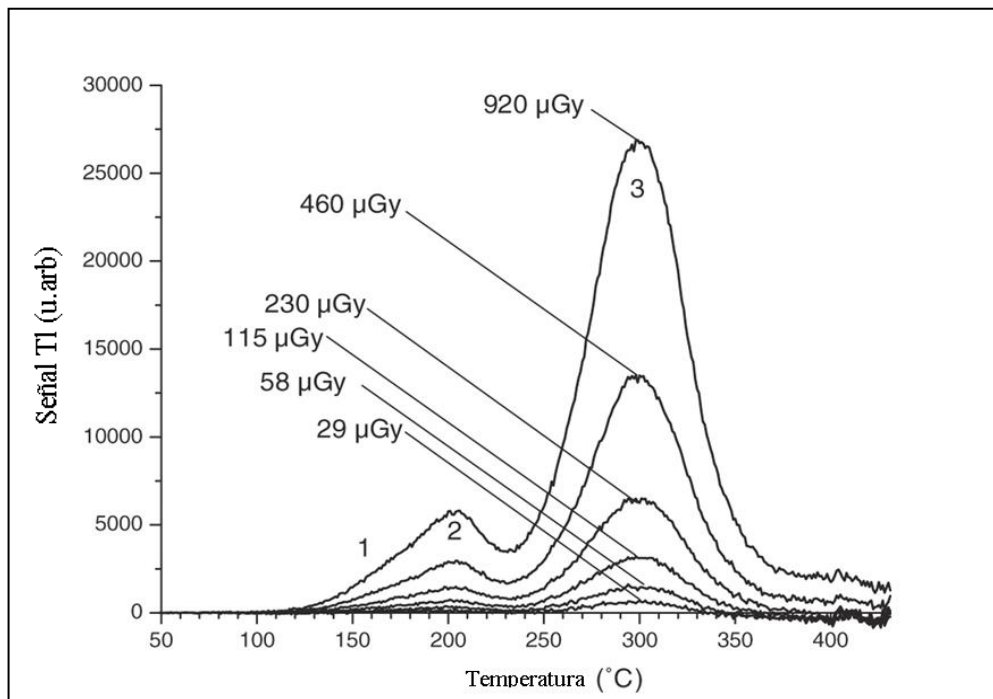


Figura 13. Curva de brillo de MgO:Tb³⁺ después de distintas dosis de irradiación con partículas beta. Razón de calentamiento 5 °C s⁻¹.

2.3.2 Propiedades luminiscentes de los compuestos tipo espinela presentes en el sistema pseudobinario Mg_2TiO_4 - In_2MgO_4

2.3.2.1 Indato de magnesio (In_2MgO_4)

El indato de magnesio, MgIn_2O_4 , tiene una estructura de espinela inversa y es conocido como uno de los materiales óxidos de conducción transparente con aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos debido a su alta transparencia óptica y conductividad eléctrica³⁵. MgIn_2O_4 es un semiconductor tipo n y posee un band gap óptico de (3.4 eV)^{36, 37}. En la estructura, el ion Mg ocupa solamente sitios octaédricos, mientras que el ion Indio ocupa tantos sitios tetraédricos como octaédricos. Recientemente se ha reportado en la literatura, la espinela MgIn_2O_4 dopada con distintas cantidades de Ga^{3+} ($\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_4$) y se ha propuesto como material adecuado en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes debido a la presencia de un pico amplio principal en 400-600 nm en el espectro, para el compuesto correspondiente al valor de x igual a 0.1, atribuyéndolo a la distribución de los iones Ga^{3+} en la estructura $\text{MgGa}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_4$ ³⁸.

2.3.2.2 Ortotitanato de magnesio (Mg_2TiO_4)

El ortotitanato de magnesio, Mg_2TiO_4 , de band gap de 4.25 eV³⁹ es usado como resistor térmico, dieléctrico en ingeniería de microondas⁴⁰, capacitor para compensación de temperatura y como material refractario. El material es un sistema metaestable que se puede obtener por debajo de 800 °C pero se descompone en MgTiO_3 y MgO en el calentamiento. Mg_2TiO_4 cristaliza en el sistema cúbico con una estructura de espinela inversa [$\text{Mg}(\text{MgTi})\text{O}_4$], en donde el magnesio ocupa tanto sitios tetraédricos como octaédricos mientras que el titanio ocupa solo los sitios octaédricos. Generalmente las espinelas están formadas por dos cationes trivalentes y uno bivalente ($\text{A}^{2+}\text{B}_2^+\text{O}_4$); en Mg_2TiO_4 hay dos iones bivalentes y uno trivalente⁴¹. De la literatura se sabe que la sustitución del titanio en la espinela exhibe una gran variedad de propiedades físicas y además que las propiedades eléctricas de los óxidos tipo espinela son importantes no solo desde el punto de vista de la aplicación, sino también desde el punto de vista fundamental⁴². De este material hay muy poco en la literatura que involucre el comportamiento TL con partículas beta.

2.3.3 Luminiscencia térmicamente estimulada

El proceso de termoluminiscencia en un material por exposición a radiación ionizante se puede dividir en dos pasos. El primer paso es la absorción de energía con el fin de perturbar el material en un estado de no equilibrio, donde la fuente de energía externa es radiación ionizante ó luz UV. El objetivo principal de la dosimetría termoluminiscente es determinar, durante este proceso, cuanta energía se absorbe por unidad de masa del material, y esto se logra mediante la medición de la intensidad de la luz emitida, ya sea infrarroja, visible o ultravioleta que se produce por la liberación térmicamente estimulada de la energía absorbida, en la fase de calentamiento. La emisión de luz es el resultado de la relajación de cargas electrónicas desde estados excitados ó metaestables al estado basal, estos estados metaestables no están localizados en ningún sitio particular de la red de la muestra y como consecuencia se puede dar una migración de energía después de la absorción de ésta¹⁹. La producción de electrones libres está asociada con la producción de huecos libres con carga positiva los cuales también pueden migrar a través de la banda de valencia (BV) (1 y 1') y poder ser atrapados (2 y 2'). Este proceso se representa en la figura 14. Para que se dé una estabilización de la energía absorbida se requiere de un mecanismo de localización de estas especies electrónicas en sitios de la red. En el caso de los electrones y huecos libres, las localizaciones se logran mediante el proceso de atrapamiento de carga de forma no radiativa. En la misma figura, el modelo de bandas de energía que se muestra es el de un semiconductor o un aislante, en donde los electrones y huecos libres se localizan en estados que se encuentran dentro de la banda prohibida causados por defectos. Los defectos pueden ser, por ejemplo impurezas pre-existentes u otros tipos de defectos puntuales, así como también aquellos creados por la radiación misma. En cualquier caso, las cargas (electrones y huecos) se ven localizadas en sitios específicos de la red y de esta manera una parte de la energía de la radiación absorbida es almacenada por la muestra⁴³.

Durante el segundo paso, la energía almacenada es liberada conforme aumenta la temperatura de la muestra y una fracción de la energía liberada es en forma de luminiscencia. La luminiscencia es originada de la recombinación electrón-hueco ó vacancia-intersticial, esto mediante el regreso desde estados metaestables excitados al estado basal. La intensidad de la luz emitida es igual a la razón de recombinación de los

huecos con electrones en el centro de recombinación, que está dada por la siguiente ecuación:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \quad (2)$$

donde n_h es la concentración de huecos atrapados y t el tiempo en segundos. Cuando se incrementa la temperatura, aumenta la probabilidad por segundo de que la cantidad de energía sea la suficiente para liberar un electrón atrapado de su estado localizado. Y una vez que la temperatura es lo suficientemente alta, el electrón se libera a la banda de conducción (BC) y es nuevamente libre (3) para ser reatrapado o para recombinarse con huecos atrapados, que finalmente producirán la emisión de fonones (recombinación no radiativa) o fotones (emisión radiativa) (4). Éste último es el monitoreado cuando se realiza la lectura de emisión. De esta manera, el sistema térmicamente estimulado vuelve desde su estado metaestable al equilibrio con una porción de exceso de energía que es liberada en forma de luz⁴³.

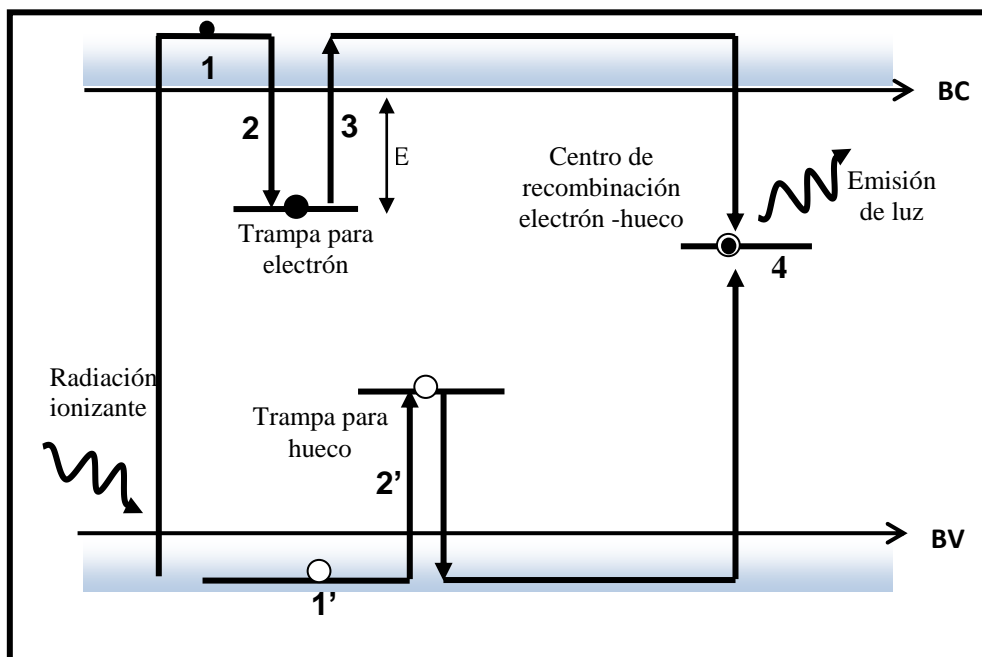


Figura 14. Esquema representativo del fenómeno de termoluminiscencia. BV es la banda de valencia y BC es la banda de conducción. ● Representa un electrón y ○ representa un hueco de electrón.

Normalmente, en un experimento de termoluminiscencia, la muestra previamente irradiada se calienta a una razón de calentamiento constante, desde una temperatura

ambiente hasta una temperatura más alta, usualmente alrededor de 500 °C, registrando la luminiscencia emitida en función de la temperatura. La señal TL registrada es llamada “curva de brillo”, y puede estar formada por diferentes picos a distintas temperaturas que están relacionadas con las trampas de electrones presentes en la muestra. En la figura 15 se muestra un diagrama esquemático de los procesos en la termoluminiscencia, donde se observa que el aumento de la temperatura, T , a una razón constante, aumenta la probabilidad de liberación de los electrones atrapados y con ello la disminución de la concentración de huecos atrapados, n_h , regresando el material a su estado de equilibrio como resultado de la recombinación electrón-hueco con la emisión de luz, $I(t)$ ⁴⁴.

2.3.3.1 Modelo de Randall-Willkins

En 1945 Randall y Wilkins emplearon un modelo matemático para cada pico de brillo en la curva de brillo, con las siguientes consideraciones:

- Irradiación del fósforo a temperaturas lo suficientemente bajas de tal manera que los electrones no sean liberados
- Calentamiento a una velocidad constante del aumento de temperatura
- El tiempo de vida de los electrones es corta en la banda de conducción
- Todas las cargas liberadas de las trampas se recombinan con un centro luminiscente
- La eficiencia de luminiscencia de los centros de recombinación es dependiente de la temperatura
- Las concentraciones de las trampas y centros de recombinación son dependientes de la temperatura
- Los electrones liberados de la trampa no son reatrapados.

De acuerdo a las consideraciones hechas previamente, la intensidad TL, I , a una temperatura constante, es directamente proporcional a la velocidad de desatrapamiento, $\frac{dn}{dt}$:

$$I(t) = - \left(\frac{dn}{dt} \right) = np \quad (3)$$

Si se integra la ecuación (3), considerando un calentamiento de la muestra a una razón de calentamiento lineal β , se obtiene la siguiente ecuación:

$$I(T) = n_0 s e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} e^{\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'\right]} \quad (4)$$

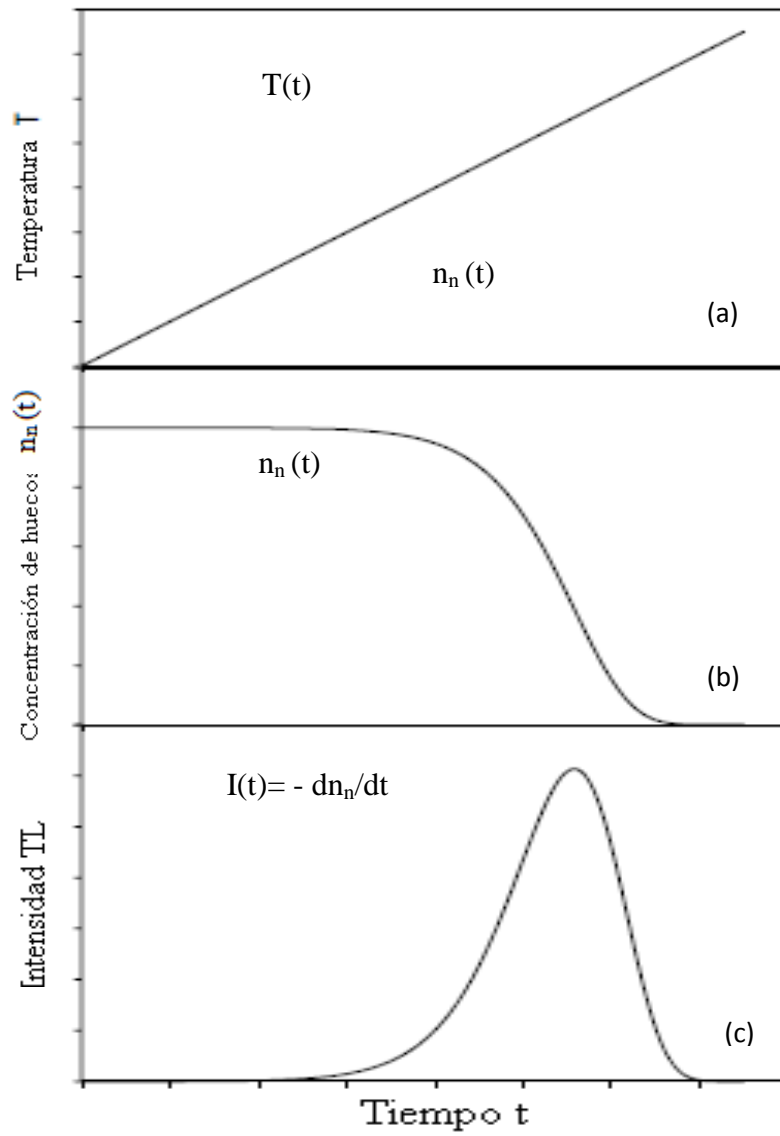


Figura 15. Temperatura $T(t)$, intensidad termoluminiscente y concentración de huecos atrapados en función del tiempo t (a), en un centro de recombinación (b), al emplear una razón de calentamiento β (c)

donde n_0 es el número de electrones atrapados al tiempo $t = 0$ (m^{-3}) y s es una constante característica de la trampa del electrón, llamada factor frecuencia preexponencial o frecuencia de intentos de escape (s^{-1}). Este parámetro es proporcional a la frecuencia de las colisiones del electrón con los fonones de la red. Normalmente los valores máximos de s corresponden a los valores de frecuencia de vibración en la red (p. ej. 10^{12} - 10^{14} s^{-1}). La ecuación de intensidad TL tiene la forma de una curva de brillo con una intensidad máxima a una temperatura característica, tal como se muestra en la figura 16⁴⁴.

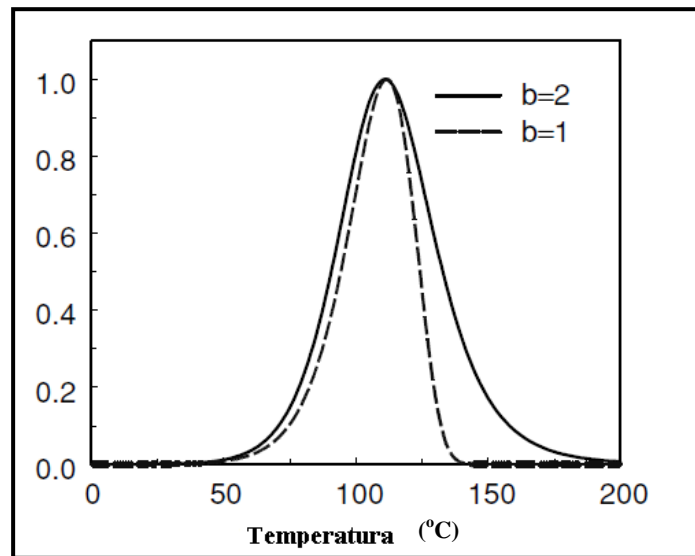


Figura 16. Comparación esquemática de curvas de brillo TL que siguen una cinética de primer ($b = 1$) y segundo orden ($b = 2$).

Una característica de todas las curvas TL de primer orden es que la temperatura en el pico máximo, T_M , permanece fija. Para poder encontrar el máximo, se debe establecer la condición: $\frac{dI}{dt} = 0$ en $T = T_M$, ó de la manera más práctica como $d(\ln I)/dT = (1/T)dI/dT$. Mediante esta condición se obtiene la ecuación

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s e^{\left(-\frac{E}{kT_M}\right)} \quad (5)$$

De esta última ecuación se puede resaltar que:

- Para una razón de calentamiento constante, T_M se desplaza hacia temperaturas más altas conforme disminuye E o s

- Para una trampa dada (valores de E y s constantes) T_M se desplaza a altas temperaturas conforme aumenta la velocidad de calentamiento, T_M es independiente de n_0 .

2.3.3.2 Modelo de Garlick-Gibson

En 1948 Garlick y Gibson consideraron la situación de que una carga libre tiene la misma probabilidad tanto de ser atrapado como recombinarse con un centro luminiscente. El término segundo orden se utiliza para describir una situación en donde es predominante el reatrapamiento. Este caso está representado por la siguiente ecuación

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2}{N} s e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (6)$$

misma que es diferente del caso de cinética de primer orden, la cual tiene una probabilidad de recombinación de 1 y no es posible el reatrapamiento. Si se integra la ecuación anterior y se considera una razón de calentamiento lineal con variación de la temperatura de $T = T_0 + \beta t$, donde β es la razón de calentamiento ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$) se obtiene la siguiente ecuación

$$I(T) = \frac{n_0^2 \frac{s}{N} e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}}{\left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'\right]^2} \quad (7)$$

El efecto del orden de la cinética se ve reflejado en la forma de la curva de brillo como se exhibe en la figura 16, en donde se comparan las dos formas de curvas de brillo correspondientes a la cinética de primer y segundo orden. Así mismo se puede observar que la gran diferencia se encuentra en la parte descendente de la curva de segundo orden. Para observar el efecto cuantitativo, se integra $I(T)$ y se iguala a cero, obteniéndose lo siguiente

$$\frac{\beta E}{2kT_M^2} = \left[1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'\right] = s'n_0 e^{\left(-\frac{E}{kT_M}\right)} \quad (8)$$

En el caso de la cinética de segundo orden, a diferencia de la de primer orden, T_M aumenta en el orden de 1% respecto a la temperatura del máximo. La principal diferencia es que la luz que se produce por arriba de T_M es debido a que el reatrapamiento retarda la liberación de los electrones. De la ecuación (13) se puede deducir que a un valor fijo de E ,

T_M aumenta conforme β aumenta o conforme disminuye s' ; para un valor fijo de β , T_M resulta ser directamente proporcional a E^{45} .

2.3.3.3 Características de los materiales termoluminiscentes

Entre los principales requerimientos impuestos a los materiales, para poder aplicarse como dosímetros termoluminiscentes, se encuentran⁴⁶:

- Amplio intervalo lineal en el cual la intensidad luminiscente sea lineal con la dosis absorbida. A altas dosis, en la mayoría de los materiales, el intervalo lineal está limitado por la superlinealidad y saturación de la intensidad TL; sin embargo, el intervalo útil está determinado por la dependencia de la dosis lineal.
- Alta sensibilidad, es decir, que el material posea una alta señal de TL por unidad de dosis absorbida. Este punto es importante para los usos en dosimetría personal, médica y en el monitoreo del medio ambiente.
- Pérdida de la señal TL baja o bajo fading, esto representa la capacidad que el material tiene para almacenar información por un periodo de tiempo largo.
- Curva de brillo de TL simple, misma que está compuesta por un pico aislado; ya que si se encuentran presentes varios picos, el protocolo de calentamiento del dosímetro se hace complicado.
- El material dosimétrico debe ser mecánicamente fuerte, químicamente inerte y resistente a la radiación

A continuación se verán brevemente las características TL que se le estudiaron a los compuestos del presente trabajo, para poder evaluar su posible utilidad como materiales dosimétricos.

2.3.3.3.1 Dosis respuesta

La respuesta a la dosis $F(D)$ se define como la dependencia de la intensidad de la señal TL con la dosis absorbida. Un material dosimétrico ideal podría tener una respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis; sin embargo, la mayoría de los materiales empleados en dosimetría muestran una variedad de efectos no lineales. Como ejemplo se puede mencionar que muy seguido se encuentra que el comportamiento de la respuesta del dosímetro TLD es lineal, después supralineal y finalmente sublineal conforme aumenta la

dosis. La función de la respuesta a la dosis normalizada (o índice de supralinealidad) está dada por

$$f(D) = \frac{\left(\frac{F(D)}{D}\right)}{\left(\frac{F(D_1)}{D_1}\right)}$$

donde $F(D)$ es la respuesta a la dosis a una dosis D , y D_1 es una dosis baja, en la que la respuesta a la dosis es lineal. De esta forma, un dosímetro ideal tendría un valor de $f(D)$ igual a 1 en un amplio intervalo de dosis, por decir desde $D = 0$ Gy hasta varios MGy. Desafortunadamente, en muchos materiales TLD, esto sucede sobre un pequeño intervalo de dosis, ya que comúnmente se observa una respuesta a la dosis supralineal, que se define como $f(D) > 1$. Cuando la respuesta a la dosis se aproxima a la saturación, observa la respuesta a la dosis sublineal, definida como $f(D) < 1$ ⁴³. En general, para muchas aplicaciones, se prefieren materiales que tengan una relación lineal entre la dosis y la señal TL, es decir, que muestren proporcionalidad entre la señal TL y la dosis, desde $D = 0$. Como se puede observar en la figura 17, la dosis característica es lineal hasta un valor máximo, D_m , y después de este punto ocurre la saturación o se da el inicio de la supralinealidad⁴⁷.

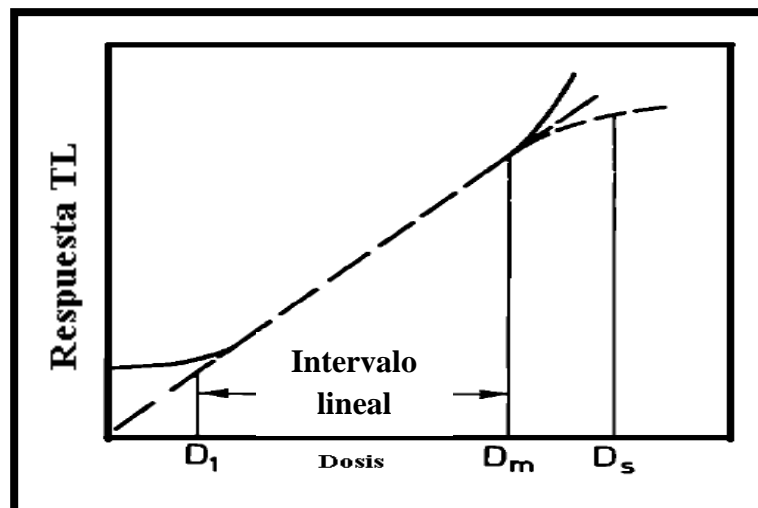


Figura 17. Intervalo de linealidad señal TL versus dosis de radiación. D_1 = Valor mínimo, D_m = Valor máximo, D_s = Valor de saturación.

2.3.3.3.2 Reusabilidad

Varios materiales pueden reusarse muchas veces sin que ocurra algún cambio significativo en la curva de brillo. Una manera de evaluar la estabilidad de un fósforo es mediante la reproducibilidad de cada material a una cierta dosis y en base a esto se calcula la desviación estándar de una serie de mediciones repetidas bajo las mismas condiciones de exposición y lectura de TL. En general, la reusabilidad es la variación del valor promedio de las señales de los dosímetros TL con el número de ciclos de reuso⁴⁷.

2.3.3.3.3 Mínima dosis detectable

La mínima dosis detectable o límite de detección más bajo, LDL (lower detection limit), se define como tres veces la desviación estándar de la señal de TL de un material sin ser expuesto a radiación (dosis cero), σ_{BKD} , $LDL = 3\sigma_{BKD}$. La mínima dosis detectable está dada en unidades de dosis absorbida (Gy) y su definición no solo involucra el material, sino que incluye el sistema de TL completo, por ejemplo: material, forma y tamaño de la muestra, filtros, instrumentación de lectura, etc⁴⁴.

2.3.3.3.4 Estabilidad

La medición de dosis absorbida en un fósforo es la medida del número de electrones que permanecieron atrapados en varios niveles de atrapamiento, después de la exposición a radiación ionizante. La liberación no intencional de estos electrones, antes de la lectura de TL se le llama fading. Normalmente la temperatura es la responsable de esta pérdida, sin embargo la luz puede influenciar enormemente en la pérdida de información en el material TL¹⁹. Así, un material que presente picos a temperaturas relativamente bajas (particularmente debajo de 100 °C), no puede emplearse por largos periodos de tiempo, ya que estos picos podrían vaciarse a temperatura ambiente.

CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo se enlistan a continuación:

- Óxido de indio, marca Rare Metallic Co. Ltd; Japón, 99.9 % de pureza.
- Óxido de magnesio, marca Rare Metallic Co. Ltd; Japón, 99.9 % de pureza.
- Óxido de Titanio, marca Rare Metallic Co. Ltd; Japón, 99.9 % de pureza.

3.2 Materiales y Equipos

Los materiales y equipos empleados en el presente estudio fueron los siguientes:

- Mano de mortero y mortero de ágata
- Crisoles de alúmina para alta temperatura
- Balanza analítica marca Sartorius, modelo LA23OP
- Prensa hidráulica marca Carver, modelo C
- Molde de acero inoxidable de 13 mm de diámetro para hacer pastillas
- Horno electrónico tipo caja marca Thermolyne modelo 46100
- Difractometro de rayos-X de polvos, marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE equipado con una fuente de $\text{Cu}_{\kappa\alpha}$ λ (Å) = 1.5406 y monocromador de grafito.
- Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5410LV, equipado con sistema de dispersión de energía de rayos-X (EDS por sus siglas en inglés) marca OXFORD.
- Lector automatizado marca RisØ TL/OSL Modelo TL/OSL-DA-20 equipado con fuente de ^{90}Sr y con razón de dosis de 5 Gy/min en la posición de la muestra. Todas las lecturas de TL se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

3.3 Metodología

3.3.1 Síntesis de compuestos tipo espinela presentes en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$

Los reactivos de partida, In_2O_3 , TiO_2 y MgO fueron calentados de manera individual a $850\text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante 24 h, esto con la finalidad de eliminar humedad y gases. Posteriormente, distintas relaciones molares de los compuestos de inicio se pesaron y mezclaron en un mortero de ágata por 30 minutos. Se elaboraron pastillas con la mezcla obtenida y en forma de polvo fino fue colocada en un molde. El peso de las mezclas fue monitoreado antes y después del tratamiento térmico. Luego de dicho tratamiento, las muestras fueron enfriadas rápidamente a temperatura ambiente y se procedió a elaborar pastillas (13 mm de diámetro y ≈ 2 mm de espesor). Estas se colocaron en crisoles de alúmina y fueron sometidas a calentamiento a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas.

3.3.2 Caracterización

3.3.2.1 Difracción de rayos-X

Una vez terminado el periodo de tiempo de la muestra en el horno, para determinar las fases presentes, se procedió a pulverizarla en un mortero de ágata para su caracterización por difracción de rayos -X de polvos en el difractómetro con características mencionadas en el apartado de materiales y equipos. Este procedimiento se repitió hasta que el patrón de difracción rayos-X de polvos no mostró cambios con tratamientos térmicos sucesivos. La figura 18 exhibe el diagrama de flujo para la síntesis de los compuestos tipo espinela.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido con características mencionadas en el apartado de materiales y equipos de este mismo capítulo.

3.3.2.3 Caracterización termoluminiscente

Una vez sintetizados los compuestos, se procedió a realizar la caracterización TL de los mismos. La caracterización TL se llevó a cabo utilizando un lector de luminiscencia automatizado marca Risø con las características especificadas previamente y que contiene una fuente de ^{90}Sr . La secuencia de cada lectura consistió, como inicio, en introducir las

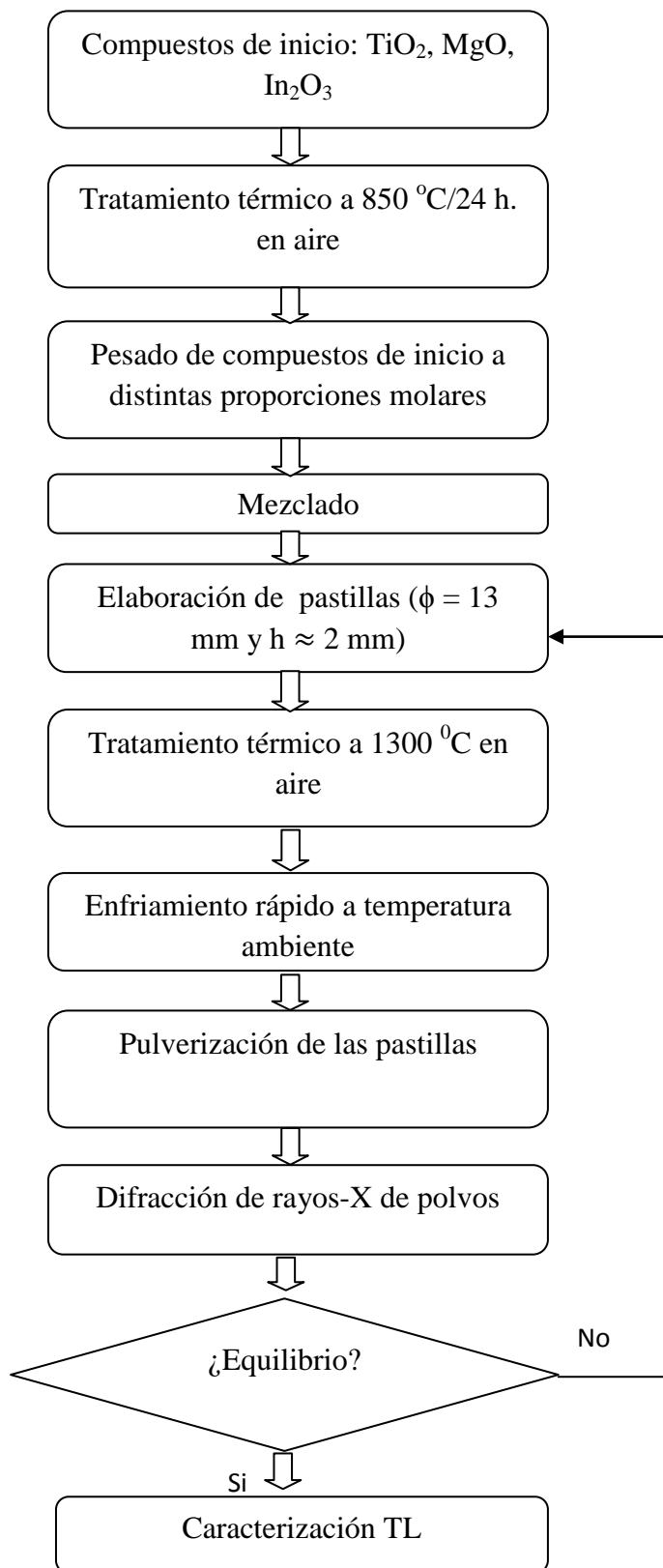


Figura 18. Diagrama de flujo para la síntesis de compuestos tipo espinela.

instrucciones al *Sequence editor del software TL/OSL para Windows*. Como primer paso de cada secuencia, fueron dos calentamientos de cada muestra (borrados térmicos), contenida en un plato portamuestras, desde 25 °C hasta 450 °C con una rapidez de calentamiento de 5 °C/s, ello con la finalidad de borrar el historial ajeno al de la fuente de irradiación del equipo RisØ. En cada estudio, según el caso, se fijó la dosis de radiación mediante la introducción del tiempo de exposición a la fuente de irradiación de ⁹⁰Sr, después de un determinado tiempo, según fue el caso, se calentó nuevamente la muestra en el intervalo mencionado con la inmediata lectura de TL.

3.3.2.3.1 Respuesta a la dosis

En este estudio las cinco muestras se sometieron a irradiación con partículas β a dosis de 50 y 100 Gy, estas dosis se eligieron con el fin de poder hacer una observación de las características generales de las curvas de brillo de cada muestra, y mediante esto, se seleccionaron las muestras que presentaran un buen comportamiento TL para ser irradiadas a distintas dosis y analizar su respuesta TL. Las cinco muestras se nombraron muestra 1, muestra 2, muestra 3, muestra 4 y muestra 5, en la tabla 2 se resume este paso. Como siguiente paso, las dos muestras elegidas fueron sometidas a nuevamente a irradiación, pero esta vez a distintas dosis de exposición que fueron desde 0.083 hasta 150 Gy, correspondientes al tiempo de exposición desde 1 segundo hasta 30 minutos. Mediante las curvas de brillo obtenidas de cada muestra, se obtuvo la TL integrada (TLI) de cada una y se procedió a graficar. En base a la grafica TLI versus dosis de radiación se realizó un análisis para localizar la región lineal.

Tabla 2. Dosis de irradiación con partículas β de los compuestos en distintas relaciones molares.

Dosis de radiación (Gy)	Tiempo de exposición	In ₂ O ₃ -TiO ₂ - MgO = (en relación molar)	Muestra
50 100	600 s 1200 s	0:1:2	muestra 1
		1:0:1	muestra 2
		1:1:3	muestra 3
		1:3:7	muestra 4
		3:1:5	muestra 5

3.3.2.3.2 Reusabilidad

En esta prueba, se tomaron las dos muestras elegidas y se les realizaron ciclos repetidos de irradiación a una dosis fija de 25 y 50 Gy respectivamente, realizando inmediatamente la lectura de TL. A partir de las curvas de brillo se obtuvo la grafica de TLI versus número de ciclo, con ello se analizó la variación de la señal TLI y se calculó la desviación estándar de cada muestra.

3.3.2.3.3 Mínima dosis detectable

Como el nombre de la prueba indica, con el fin de conocer el valor de la mínima dosis detectable se realizó el cálculo de la misma a las dos muestras elegidas, esto mediante 10 lecturas de TL previa irradiación a 25 y 50 Gy y 10 lecturas de TL de fondo (background) para ambos casos.

3.3.2.3.4 Estabilidad

Las mismas muestras elegidas y usadas en la prueba anterior fueron irradiadas a las mismas dosis que la prueba anterior y enseguida se tomaron sus lecturas TL, considerándose éstas como la lectura inicial posradiación. Posteriormente, se repitió el proceso tomándose sus lecturas TL después de exponerse a radiación β en intervalos de 0 h hasta 64 h (muestra 3) y hasta 32 horas (muestra 5), con la finalidad de apreciar algún desvanecimiento de la señal TL posradiación.

La etapa de caracterización TL de las dos muestras seleccionadas se resume de manera general en la tabla 3.

Tabla 3. Caracterización TL de las dos muestras elegidas, nombradas muestra 3 y muestra 5.

DOSIMETRÍA			
Dosis de radiación (Gy)	Tiempo de exposición (segundos)	Muestra seleccionada	
1.33 a 341.33 Gy	16 hasta 4096	Muestra 3	
1.333 a 150 Gy	16 hasta 1800	Muestra 5	
REUSABILIDAD			
Dosis de radiación (Gy)	Tiempo de exposición (segundos)	Muestra seleccionada	
50	900	Muestra 3	
25	300	Muestra 5	
ESTABILIDAD			
	Tiempo de exposición (segundos)	Tiempo de almacenamiento (segundos)	
50	900	0	Muestra 3
		600	
		1200	
		1800	
		2400	
		3000	
		3600	
		7200	
		14400	
		28800	
		57600	
		115200	
230400			
25	450	0	Muestra 5
		3600	
		7200	
		14400	
		28800	
		57600	
		115200	

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Compuestos Tipo Espinela Presentes en el Sistema Ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$

Se sintetizaron tres compuestos presentes a lo largo de la línea de solución sólida del sistema pseudobinario: $\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$, llamados muestra 2, 3 y 4, correspondientes a los compuestos: $\text{Mg}_{1.25}\text{In}_{1.5}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$, y $\text{Mg}_{1.75}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ respectivamente, cabe destacar que los compuestos en los extremos del sistema pseudobinario fueron nombrados como muestra 1 y muestra 5. En la tabla 4 se puede visualizar, de manera general, las relaciones molares consideradas en las 5 muestras, tanto en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ como en el sistema pseudobinario; así mismo, se indica el valor de x en la fórmula general de la solución sólida, $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), con estructura tipo espinela; además de esto, se exhibe el tiempo de reacción de cada compuesto, observándose que fue necesario de un mínimo de 4 y un máximo de 5 días para cada reacción. En la figura 19 se da a conocer la ubicación de la región del sistema pseudobinario, mismo que se encuentra presente en el sistema ternario ya mencionado.

4.2 Difracción de Rayos-X

En la figura 20 se presenta un difractograma con los patrones de difracción de rayos-X de polvos, correspondientes a cada una de las cinco muestras obtenidas. En la misma figura, se observa la obtención de una fase cristalina cúbica tipo espinela, en ella la obtención de monofase en las mezclas de polvos, mediante reacción de estado sólido, es evidente en sí misma por la comparación con los patrones de referencia de Mg_2TiO_4 (#ICDD 00-025-1157) y In_2MgO_4 (#ICDD 00-040-1402), obtenidos de la base de datos de *ICDD (The international centre for diffraction data)*. Estos datos coinciden con los ya reportados por Kimizuka N. y cols⁴, respecto a la formación de una solución sólida con estructura cúbica tipo espinela en el sistema pseudobinario $\text{In}_2\text{MgO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ a 1350 °C en aire, de fórmula $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Hasta aquí se sabe que las cinco muestras tienen una estructura cristalina tipo espinela, además de ser sintetizadas bajo las mismas condiciones se puede deducir que las

Tabla 4. Relaciones molares consideradas en el sistema pseudobinario $\text{In}_2\text{MgO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$, con su correspondiente valor de x en la fórmula de la solución sólida con estructura tipo espinela.

Muestra	In_2O_3 : TiO_2 : MgO = (en relación molar)	$\text{In}_2\text{MgO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ = (en relación molar)	Valor de x en $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$	Fórmula de la solución sólida	Periodo de calentamiento (días)	Fase (s) obtenida
1	1:0:1	1:0	1	In_2MgO_4	3+2	S*
2	3:1:5	3:1	0.75	$\text{Mg}_{1.25}\text{In}_{1.5}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$	2+2	S*
3	1:1:3	1:1	0.5	$\text{Mg}_{1.5}\text{In}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	3+2	S*
4	1:3:7	1:3	0.25	$\text{Mg}_{1.75}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$	2+2	S*
5	0:1:2	0:1	0	Mg_2TiO_4	2+2	S*

S*: fase cúbica tipo espinela.

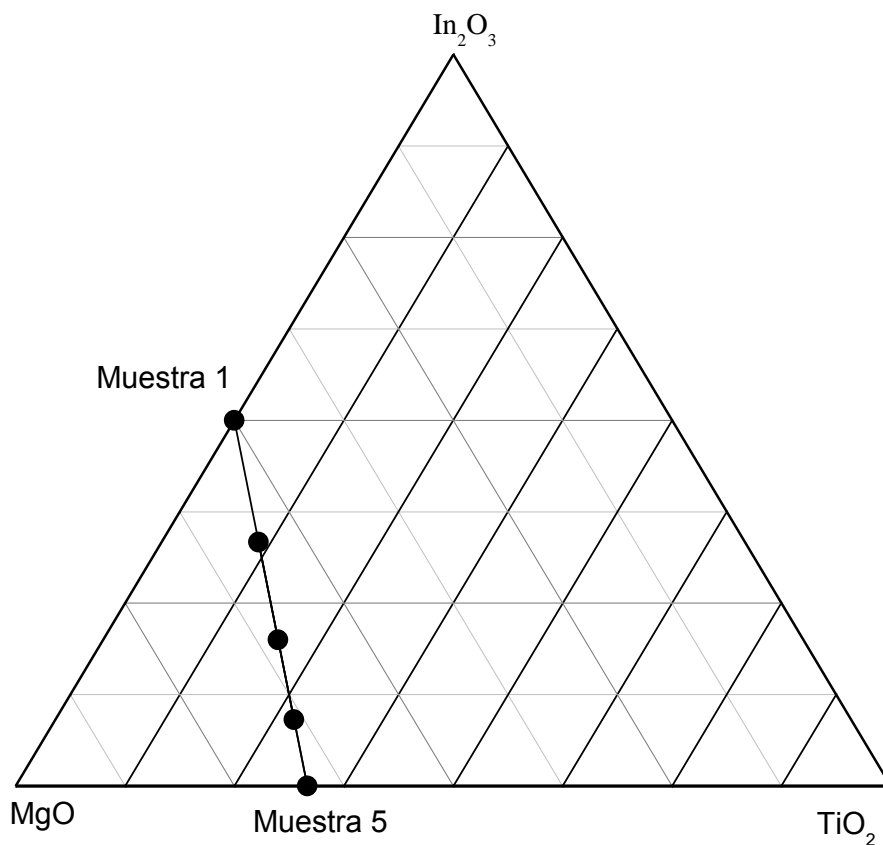


Figura 19. Diagrama del sistema pseudobinario muestra 1 – muestra 5, presente en el sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - MgO a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, y sus soluciones sólidas: muestra 2, 3 y 4, localizadas de forma descendente en la línea que une a la muestra 1 con la muestra 5.

●: Monofase.

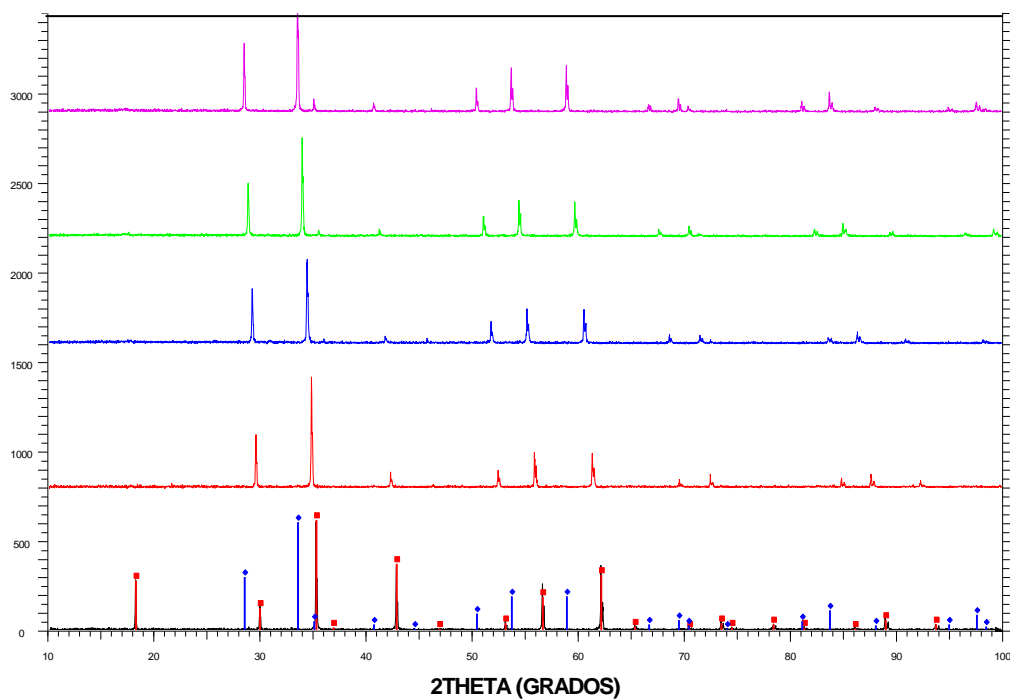


Figura 20. Patrón de difracción de rayos de polvos de (■) Mg_2TiO_4 y (■) In_2MgO_4 , obtenidos de la base de datos de ICDD y comparación de difractogramas de las muestras obtenidas mediante reacción de estado sólido a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. En orden descendente se encuentran las muestras (—) 1, (—) 2, (—) 3, (—) 4 y (—) 5.

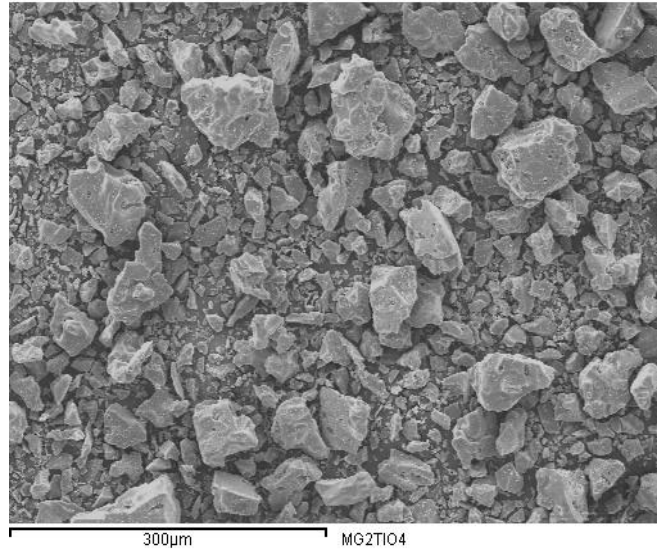
cinco muestras presentaran las mismas morfologías; por ello, en el análisis morfológico llevado mediante microscopia electrónica de barrido solamente le fue realizado a la muestra 5. Las micrografías se muestran en la figura 21 (a) y 21 (b) a una resolución de x100 y x750 respectivamente. En ambas imágenes se logran observar estructuras con morfologías y tamaño de granos diferentes; sin embargo, en la figura 21 (b) se alcanza a apreciar una partícula de dimensión de $\approx 12 \mu\text{m}$ con borde circular, característica que presentan otras partículas de mayor tamaño pero no en la totalidad de su estructura. El análisis elemental obtenido por EDS de polvos de Mg_2TiO_4 indicó un porcentaje en peso relativo de 45.11 % de MgO y 54.89 % de TiO_2 .

4.4 Caracterización Termoluminiscente

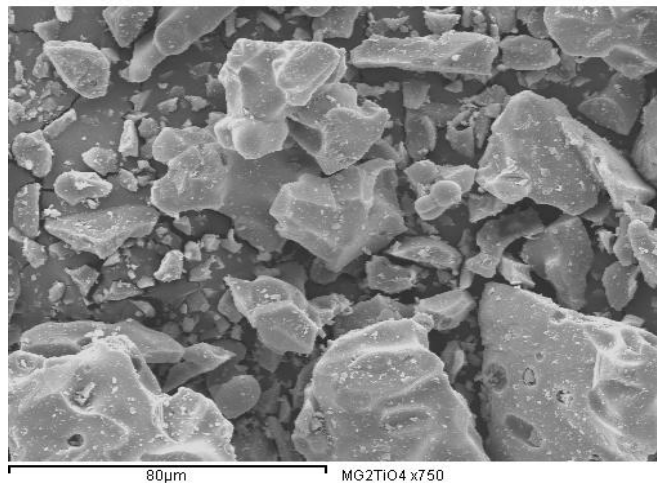
Para evaluar la posible aplicación, en el área de dosimetría de radiaciones, de las muestras 1, 2, 3, 4 y 5, obtenidas mediante reacción de estado sólido a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire, se procedió a llevar a cabo estudios de respuesta a la dosis, reusabilidad y desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento. A continuación se hace una descripción de los resultados obtenidos en cada caso.

4.4.1 Respuesta a la Dosis

Para obtener una información general de las curvas de brillo de cada muestra, como inicio, se irradiaron a dosis de 50 y 100 Gy con partículas β . Las curvas de brillo registradas se muestran en la figura 22 (a) y 22 (b) respectivamente, mismas en donde se observa que la muestra 1 exhibió una curva de brillo con dos máximos, uno a $114 \text{ }^\circ\text{C}$ con un hombro a $174 \text{ }^\circ\text{C}$ y el otro a $\approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$; el primero a temperaturas bajas y el segundo a una temperatura dosimétrica pero con una intensidad muy baja. Por otro lado, la muestra 2 también mostró una forma simple de curva de brillo con el máximo ubicado a $\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual por su posición, no es apropiado para dosimetría de radiaciones; sin embargo, la muestra 3 exhibió una curva de brillo amplia y simple, con el máximo localizado a $\approx 195 \text{ }^\circ\text{C}$.

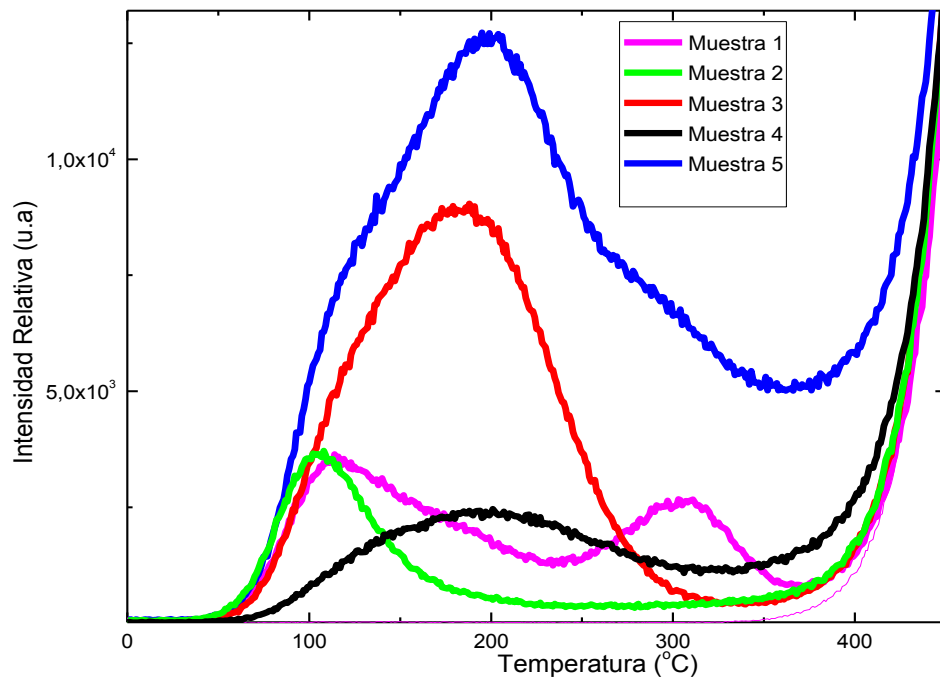


(a)

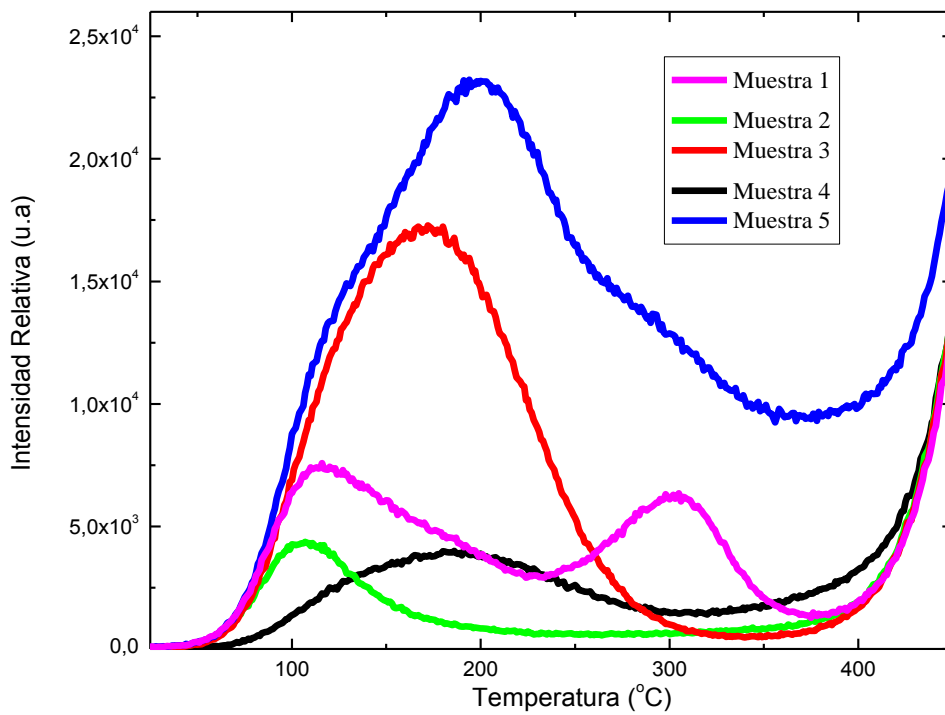


(b)

Figura 21. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la muestra 5 (Mg_2TiO_4) a una resolución de (a) x100 y (b) x750, sintetizado mediante reacción de estado sólido a 1350 °C en aire.



(a)



(b)

Figura 22. Curvas de brillo de las muestras 1, 2, 3, 4 y 5, presentes en el sistema pseudobinario muestra 1- muestra 5, expuestas a dosis de (a) 50 y (b) 100 Gy con partículas beta.

Así mismo, la muestra 4 presentó un solo pico ancho de muy baja intensidad pero que se prolonga desde ≈ 100 a 300 °C, con el máximo alrededor de 200 °C, muy apropiado para fines dosimétricos; finalmente, la muestra 5 además de ser la más intensa, tiene una forma compleja con emisión desde temperaturas por debajo de 100 °C, dos hombros uno a 119 °C y el otro a ≈ 250 °C y un máximo localizado a ≈ 200 °C, revela que está compuesta por la superposición 3 o más picos individuales.

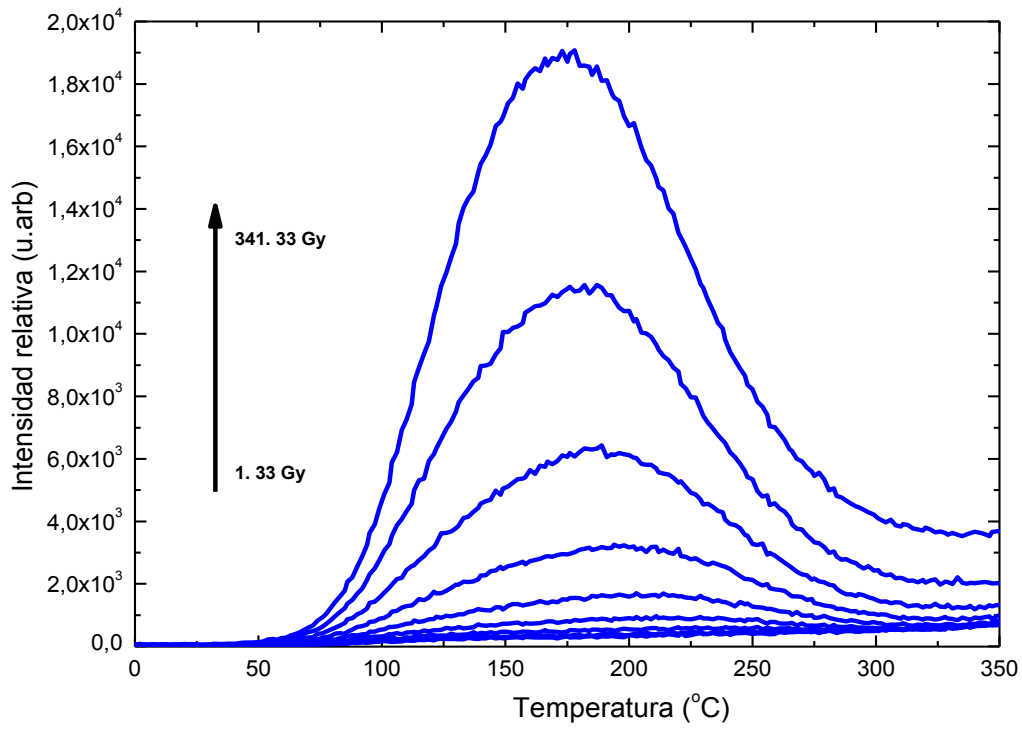
A 100 Gy se obtuvo la misma forma de las curvas de brillo de cada compuesto pero con mayor intensidad, sin embargo como se podrá observar en la figura 22 (b) las muestras 2, 3 y 4 presentaron a estas dosis un ligero desplazamiento de sus máximos de emisión hacia temperaturas menores, mientras que las muestras 1 y 2 exhibieron un pequeño desplazamiento hacia mayores temperaturas. A dosis de 50 y 100 Gy, las muestras 1, 2 y 4 presentaron intensidades muy bajas, lo que hace destacar su poca sensibilidad a las dosis de estudio, por ello se descartaron, resultando las muestras 3 y 5 las indicadas para el estudio de su propiedad de TL por mostrar mayor sensibilidad.

Una vez seleccionadas las muestras 3 y 5, se procedió a exponerlas a distintos tiempos con partículas β provenientes de la fuente de irradiación de ^{90}Sr . En la tabla 5 se muestra una relación de los tiempos de exposición con las dosis de irradiación empleadas en el presente estudio. La evolución de las curvas de brillo de la muestra 3, en función de la dosis de irradiación en el intervalo de 1.33 a 341.33 Gy, se presenta en la figura 23 (a), donde se aprecia que dicha curva está compuesta por un máximo de TL localizado alrededor de 203 °C a 21.33 Gy que aumenta de intensidad y se desplaza ligeramente hacia menores temperaturas conforme aumenta la dosis de radiación, ubicándose el máximo de TL a 178 °C a 341.33 Gy. Este comportamiento sugiere una cinética de segundo orden para el fenómeno de TL observado. En la figura 23 (b) se exhibe la dependencia de la TL integrada de las curvas de brillo de la figura 23 (a) en función de la dosis de radiación, en donde se logra apreciar el comportamiento lineal de TL que comienza a partir de 10.66 Gy, mismo que aumenta al incrementar la dosis y sin mostrar indicios de saturación de la señal TLI.

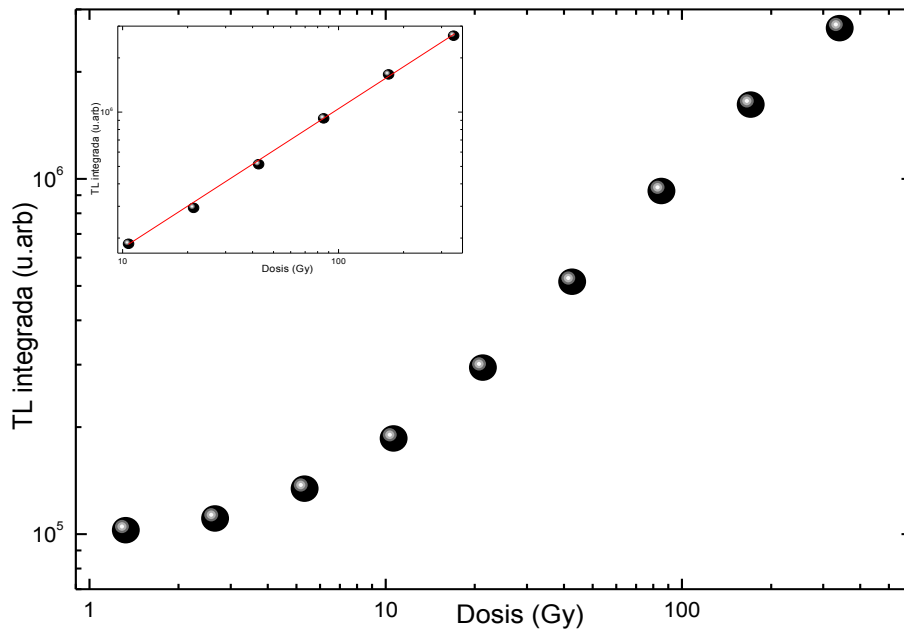
La figura 24 (a) presenta las curvas de brillo de la muestra 5 al ser irradiada en el intervalo de dosis de 1.33 a 150 Gy, compuestas por un máximo de emisión TL situado

Tabla 5. Relación de la dosis de irradiación y tiempo de exposición con partículas β de las muestras 3 y 5, empleados en el experimento respuesta a la dosis.

Dosis de radiación (Gy)	Tiempo de exposición (segundos)	Material
1.33	16	Muestra 3
2.66	32	
5.55	64	
10.66	128	
21.33	256	
42.66	512	
85.33	1024	
170.66	2048	
341.33	4096	
1.33	16	Muestra 5
2.66	32	
5.33	64	
10.66	128	
25	300	
50	600	
100	1200	
150	1800	

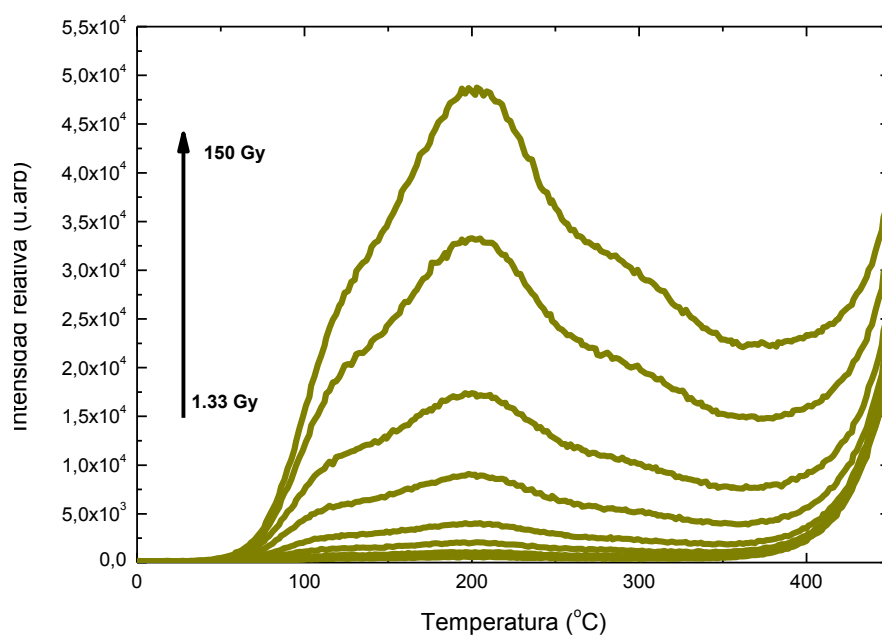


(a)

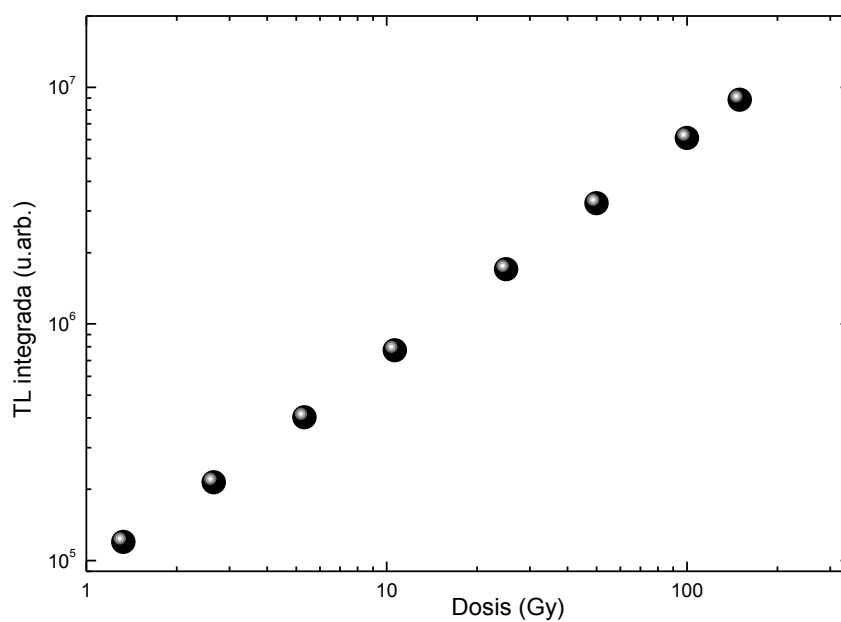


(b)

Figura 23. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscentes de la muestra 3 al ser expuesta a radiación β en el intervalo de dosis de 1.33 a 341.33 Gy y (b) TLI en función de la dosis, obtenida al integrar las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis mayores de 10.66 Gy.



(a)



(b)

Figura 24. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de la muestra 5, al ser expuesta a radiación β en el intervalo de dosis de 1.33 a 150 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis, obtenida al integrar las curvas de brillo de (a).

a ≈ 200 °C y a sus costados dos hombros situados a ≈ 120 °C y el otro a ≈ 300 °C, mostrando una forma compleja de emisión del material. El máximo no presenta desplazamientos significantes de temperatura y éste aumenta de intensidad al aumentar la dosis de irradiación con partículas beta. En la figura 24 (b) se exhibe la dependencia de la TL integrada de las curvas de brillo de la figura 24 (a) con respecto a la dosis de radiación en el mismo intervalo. Se observa que la muestra 5 se comporta de manera lineal en todo el intervalo de dosis estudiada. Así mismo, se puede apreciar que tanto la muestra 3 y 5 no presentan indicios de saturación hasta las dosis estudiadas.

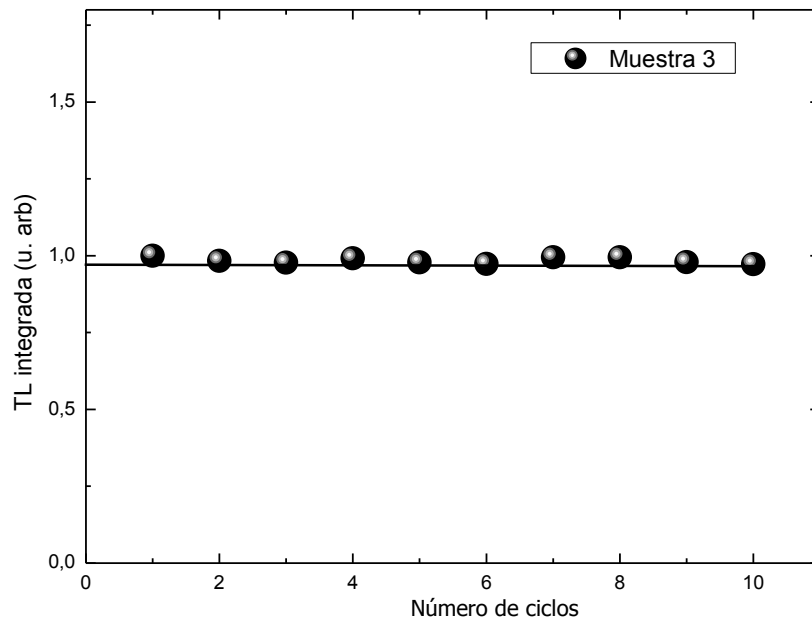
4.4.2 Reusabilidad

En la figura 25 (a) se muestra la TL integrada en función del número de ciclos, obtenida de las curvas de brillo resultantes en ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL de la muestra 3. En cada ciclo se utilizó una dosis de irradiación con partículas β de 50 Gy. Como puede observarse, hay estabilización en la sensibilidad, con variaciones de porcentajes menores a 1.6% entre cada ciclo. La variación en la sensibilidad relativa desde el primer ciclo hasta el último es solo 2.7%. La desviación estándar calculada de los 10 ciclos de irradiación-lectura de TL fue de 1%.

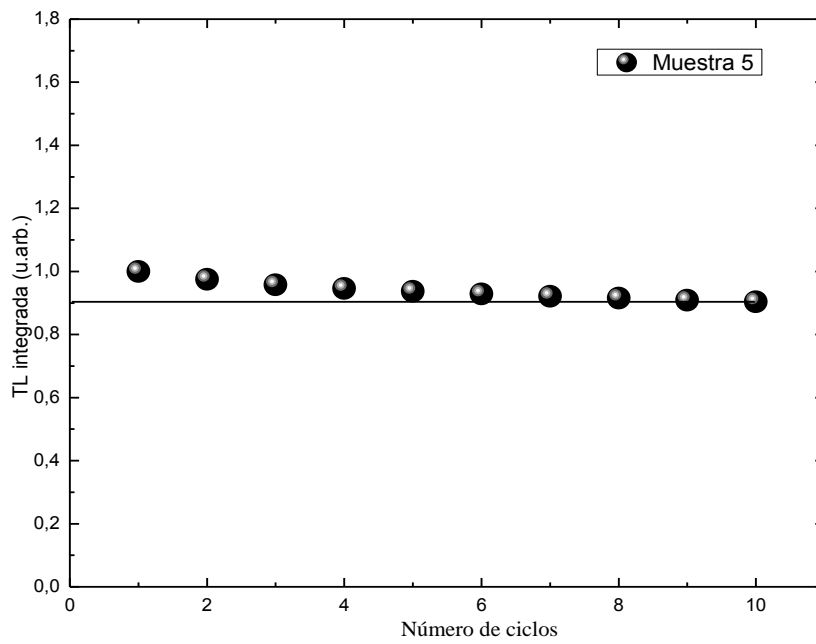
Se evaluó también la reusabilidad de la señal TL integrada, de las curvas de brillo de la muestra 5, obtenidas en ciclos sucesivos de irradiación-lectura utilizando una dosis de irradiación con partículas β de 25 Gy. En la figura 25 (b) se observa que la muestra 5 experimenta una disminución en la sensibilidad del 9.6 % entre el primer y último ciclo de irradiación-lectura de TL. A partir del ciclo 4, la señal presenta pequeñas variaciones en la sensibilidad, con porcentajes inferiores al 1%. La desviación estándar calculada para los 10 ciclos de irradiación-lectura de TL fue de 3.07 %.

4.4.3 Dosis Mínima Detectable

La dosis mínima detectable (D_{LDL} por sus siglas en inglés) se define como tres veces la desviación estándar de la lectura TL de una muestra no irradiada o background (σ_{BKG}) y está dada en unidades de dosis (Gy). Este valor fue calculado mediante el método de pagonis y cols., reportado en la literatura, el cual consiste en tomar 10 veces la lectura de fondo de la muestra, sin (M_0) y con (M_i) irradiación previa a una dosis fija determinada.



(a)



(b)

Figura 25. TL Integrada normalizada en función del número de ciclos de curvas de emisión TL, obtenidas al llevar a cabo 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL de las muestras (a) 3 y (b) 5.

El valor de la mínima dosis detectable de la muestra 3, expuesta a 50 Gy, se calculó mediante los datos presentados en la tabla 6 (a); mientras que los resultados para la muestra 5, expuesta a 25 Gy, se presentan en la tabla 6 (b). En base a los valores de la media (\bar{M}), de la desviación estándar (σ) del background y de la lectura de TL neta o efectiva ($M_i - M_0$), se calculó el factor de calibración del lector de TL (ϕ_c) mediante la fórmula:

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

donde D_C es la dosis de calibración, y N es el número de lecturas del dosímetro termoluminiscente. En la muestra 3 se obtuvo que el valor de la media de las 10 lecturas de la TL efectiva fue de $\bar{M}_{neta} = 2.0 \times 10^4$ (u.arb), con una desviación estándar de $\sigma = 2.7 \times 10^2$ (u.arb), con estos valores el factor de calibración calculado fue de $\phi_c = 0.002495147$ Gy, con un error calculado por la ecuación:

$$\frac{\Delta\phi_c}{\phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = \frac{274.694861}{20038.9} = 0.01370$$

Finalmente, mediante la siguiente fórmula, se calcula el valor de la mínima dosis detectable de la muestra 3, resultando

$$D_{LDL} = 3\sigma * \phi_c = 3(754771864) * (0.002495147)$$

$$D_{LDL} = 5.6498 \text{ Gy}$$

En el cálculo de la mínima dosis detectable de la muestra 5, se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento del caso de la muestra 3. El valor de la media de las 10 lecturas de la TL efectiva fue de $\bar{M}_{neta} = 1.6 \times 10^6$ (u.arb), con una desviación estándar de $\sigma = 5.0 \times 10^4$ (u.arb), con estos valores el factor de calibración obtenido fue de $\phi_c = 1.5 \times 10^{-5}$ Gy, con un error calculado por la ecuación:

$$\frac{\Delta\phi_c}{\phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{M} = \frac{50386.4}{1605856.8} = 0.03137$$

Así, mediante la siguiente fórmula, se calculó el valor de la mínima dosis detectable de la muestra 5, resultando

$$D_{LDL} = 3\sigma * \phi_c = 3(11704.99212) * (1.5 \times 10^{-5})$$

$$D_{LDL} = 0.5466 \text{ Gy}$$

Tabla 6. Datos de las lecturas del background y de TL de la muestra 3 (a) y 5(b), utilizadas en el cálculo de dosis mínima detectable.

No. De lectura	Background intrínseco (M_0) (u.arb)	TL de la muestra M_i (después de la irradiación a 50 Gy) (u. arb)	TL de la muestra menos el background intrínseco ($M_i - M_0$)
1	5657	25342,5	19685,5
2	3879,5	24453,5	20574
3	3309,5	23566	20256,5
4	3386	23363,5	19977,5
5	3247,5	23530,5	20283
6	3272	23353,5	20081,5
7	3471,5	23228,5	19757
8	3207	23114,5	19907,5
9	3313,5	23381,5	20068
10	3148,5	22947	19798,5
	$\overline{M}_0 \pm \sigma_{BKG} = 3.5 \times 10^3 \pm 7.5 \times 10^2$		$\overline{M}_{neta} \pm \sigma_{BKG} = 2.0 \times 10^4 \pm 7.2 \times 10^2$

(a)

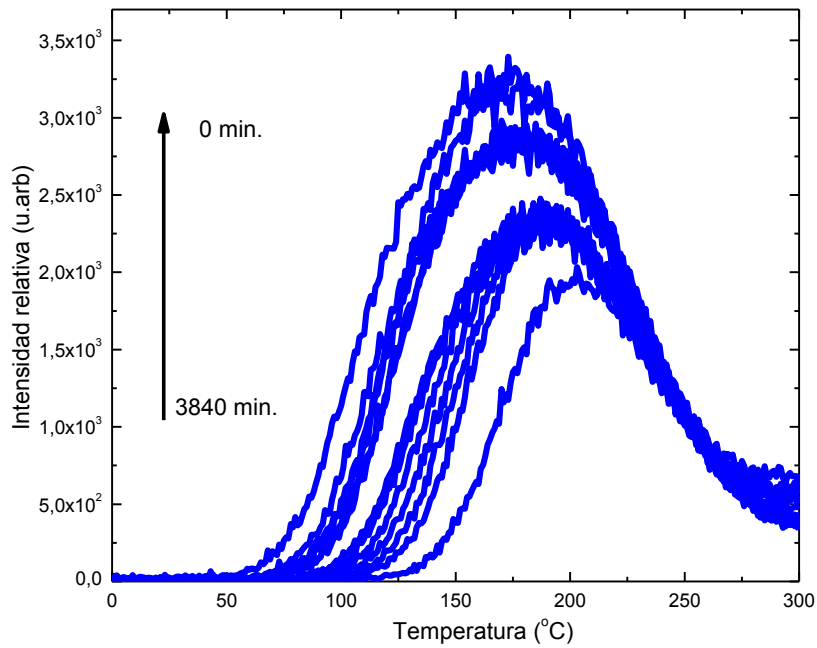
No. De lectura	Background intrínseco (M_0) (u.arb)	TL de la muestra M_i (después de la irradiación a 25 Gy) (u. arb)	TL de la muestra menos el background intrínseco ($M_i - M_0$)
1	78495	1773010	1694515
2	53342	1725280	1671938
3	49637	1689700	1640063
4	47876	1668610	1620734
5	46166	1647440	1601274
6	43916	1632920	1589004
7	42241	1618670	1576429
8	40937	1608040	1567103
9	39623	1592640	1553017
10	38069	1582560	1544491
	$\overline{M}_0 \pm \sigma_{BKG} = 4.8 \times 10^4 \pm 1.1 \times 10^4$		$\overline{M}_{neta} \pm \sigma_{BKG} = 1.6 \times 10^6 \pm 5.0 \times 10^4$

(b)

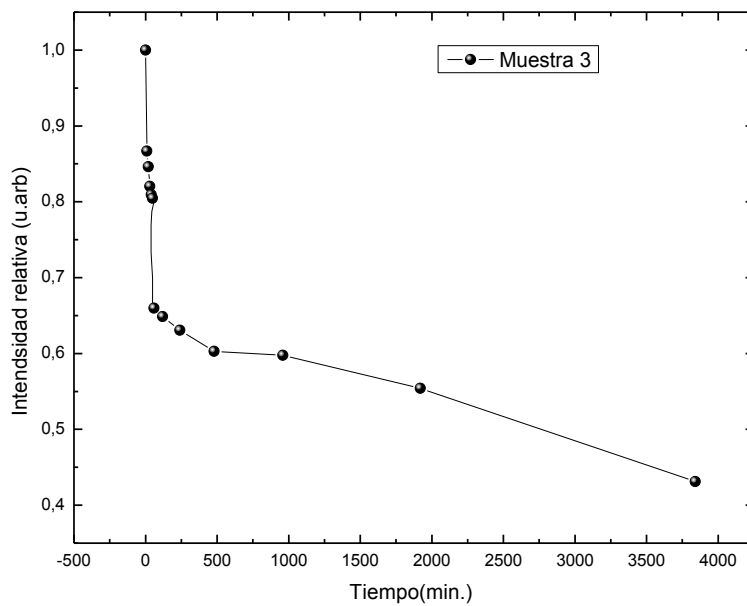
4.4.4 Estabilidad

En la figura 26 (a) se presentan las curvas de brillo de la muestra 3, obtenidas al transcurrir distintos intervalos de tiempo entre la irradiación a dosis de 50 Gy con partículas β y la correspondiente lectura TL, observándose una disminución de la intensidad TL del máximo al pasar 3840 minutos (64 horas). La figura 26 (b) presenta el desvanecimiento de la señal TLI en función del tiempo de espera entre la irradiación y la lectura TL. Se puede observar que al transcurrir la primera hora, el material experimenta un desvanecimiento de la señal TL cercano a 34 %.

Las curvas de brillo de la muestra 5 presentadas en la figura 27 (a), fueron obtenidas dejando transcurrir diferentes intervalos de tiempo entre la irradiación y la lectura TL. En cada caso, la muestra fue expuesta a dosis de 25 Gy de partículas beta. En la imagen se observa que al transcurrir 1920 minutos (32 horas) de espera entre la irradiación y lectura TL, desaparece totalmente el hombro de baja temperatura, mientras que el máximo localizado a ≈ 216 °C disminuye considerablemente de intensidad. La figura 27 (b) muestra el decaimiento de la señal TLI de la muestra 5 como función del tiempo transcurrido entre la irradiación a 25 Gy y su correspondiente lectura de TL. En la misma imagen, se puede observar que después de la primera hora de espera entre la irradiación y la correspondiente lectura, ocurre un desvanecimiento de la señal TL del 39 %, y para tiempos mayores, sigue observándose un desvanecimiento de la señal de TL sin mostrar estabilidad.



(a)



(b)

Figura 26. (a) Evolución de las curvas de brillo de la muestra 3, obtenidas al dejar transcurrir distintos tiempos entre la irradiación y la correspondiente lectura TL. (b)

Desvanecimiento de la TL integrada de la muestra 3, en función del tiempo de espera entre la exposición a la radiación y la lectura TL. Para cada caso la muestra se expuso a 50 Gy de radiación beta.

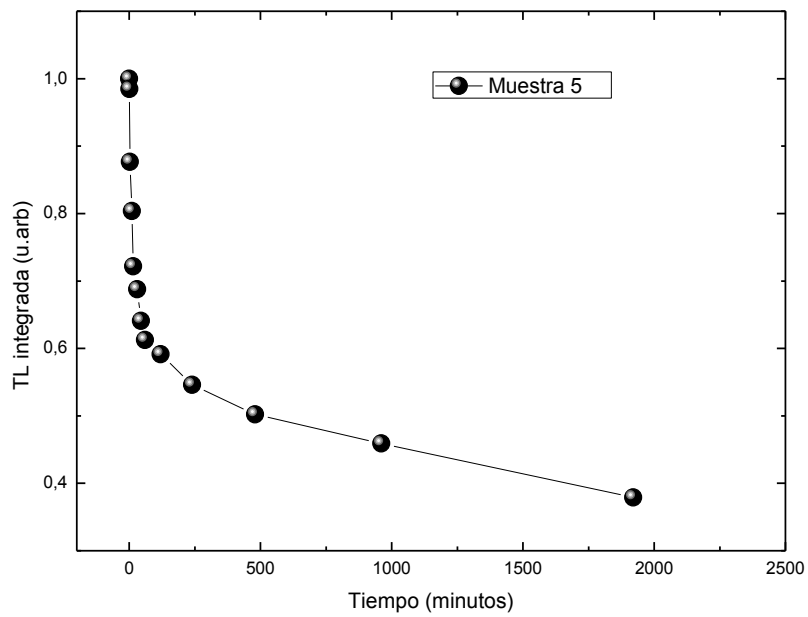
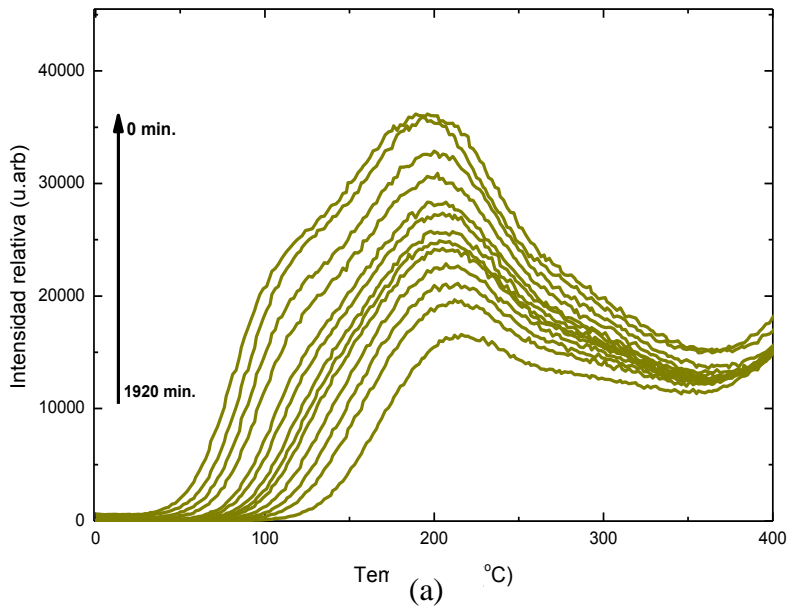


Figura 27. (a) Evolución de las curvas de brillo de la muestra 5, obtenidas al dejar transcurrir distintos tiempos entre la irradiación y la correspondiente lectura de (TL. b) Desvanecimiento de la señal TL integrada de muestra 5, en función del tiempo de espera entre la exposición a la radiación y la lectura TL. La muestra se expuso a 25 Gy de radiación beta.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos óxidos tipo espinela de fórmula: $Mg_{1.25}In_{1.5}Ti_{0.25}O_4$ (muestra 1), $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ (muestra 2) y $Mg_{1.75}In_{0.5}Ti_{0.75}O_4$ (muestra 3), presentes en el sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - MgO mediante el método de reacción de estado sólido a 1350 °C en aire. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose diferentes tamaños de partículas desde ~5 a 90 μm con diversas características morfológicas.

En el presente trabajo se reporta por primera vez la termoluminiscencia con partículas β de los compuestos tipo espinela de fórmula In_2MgO_4 , $Mg_{1.25}In_{1.5}Ti_{0.25}O_4$, $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$, $Mg_{1.75}In_{0.5}Ti_{0.75}O_4$ y Mg_2TiO_4 , pertenecientes a las muestras 1, 2, 3, 4 y 5, los cuales mostraron curvas de brillo de TL características en un amplio rango de temperatura y con máximos de emisión que van desde 107-305 °C a 100 Gy.

La muestra 3 presentó una curva de brillo mucho más sencilla en comparación a la de la muestra 5, esto porque mostró un solo pico de emisión de TL, con el máximo en 203 °C a 21.33 Gy, el cual se desplazó ligeramente hacia menores temperaturas conforme aumenta la dosis de irradiación, sugiriendo una cinética de segundo orden para el fenómeno de TL observado. De la misma manera, la muestra 3 exhibió un comportamiento lineal a partir de 10.66 Gy sin mostrar indicios de saturación hasta 341.33 Gy, también se observó una variación en la sensibilidad con porcentajes menores a 1.6% entre cada ciclo de irradiación-lectura de TL. El decaimiento de la señal TLI de la misma muestra 5 fue del 34% tras dejar pasar una hora entre la irradiación de la muestra y su correspondiente lectura de TL, mientras que al dejar transcurrir 64 horas ocurre un desvanecimiento del 57%. La dosis mínima detectable calculada fue de 5.65 Gy.

La muestra 5 exhibió una curva de brillo compleja que consta de dos hombros (~141 y ~291 °C) que acompañan al máximo de emisión ubicado a ≈ 200 °C, mismo que al incrementar la dosis de irradiación no presentó desplazamiento significativo, dando indicios de que sigue una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado. Además mostró un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 0.083-150 Gy. En ciclos sucesivos de irradiación-lectura la muestra 5 presentó una desviación estándar de

3.07%; así mismo, se observó que el decaimiento de 39 % de la señal TL tras transcurrir una hora de espera entre la irradiación de la muestra y su posterior lectura de TL, mientras que al dejar pasar 32 horas ocurre un decaimiento de la señal TLI del 62 %. El decaimiento repentino en la primera hora puede deberse a la pérdida de electrones atrapados en trampas poco profundas o de baja temperatura. La dosis mínima detectable calculada para la muestra 5 resultó ser de 0.54 Gy.

Ambos compuestos, $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$ (muestra 3) y Mg_2TiO_4 (muestra 5), presentaron curvas de brillo termoluminiscentes en temperaturas consideradas adecuadas para dosimetría termoluminiscente (180 - 250 °C); sin embargo, para el objetivo del presente trabajo, según los resultados mostrados por $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$ en las pruebas de linealidad, desvanecimiento de la señal de TLI y reusabilidad, esto aunado a la forma simple de la curva de brillo sugieren que $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$ (muestra 3) podría ser mejor candidato para ser usado en dosimetría de radiaciones.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Aunque los resultados aquí presentados representan evidencia experimental de que la muestra 3 ($\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$) obtenida es promisorio para fines dosimétricos, se requiere llevar a cabo un estudio completo para conocer de manera más detallada sus propiedades termoluminiscentes y capacidades dosimétricas. Así, esta tesis de Maestría deja abierta la propuesta de llevar a cabo un estudio sistemático de la muestra 3. Este estudio debiera incluir, por ejemplo: deconvolución de la curva de brillo para obtener los parámetros cinéticos, estudio a radiaciones de otro tipo (gamma, ultravioleta, partículas alfa, gamma, rayos X), estabilidad de la TL a tiempos largos y una investigación del efecto de realizar diferentes tratamientos térmicos pre-irradiación.

REFERENCIAS

1. Keer H. V.; *Principios de estado sólido*; New Age International Publishers: Barcelona, 1993; pp 135-142.
2. Fundación T.E.A – *Trabajo, Educación y Ambiente. La Radiación, la Gente y el Ambiente*: Buenos Aires, Argentina. 2007; 85-87.
3. <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/Presentaci%C3%B3n.pdf>
4. Kimizuka, N.; Brown, F.; Flores, M.J.R.; Nakamura, M.; Michiue, Mohri, T. *J. Sol. Stat. Chem.* **2000**,150, 276-280.
5. Rao, C.N. R. y Gopalakrishnan, J. *New directions in solid state chemistry*. Cambridge university Press: Reino Unido, 1997, pp 157-163.
6. Sequeira, C. A. C. *Chem. Engin. Res. Des.* **2013**,, 9 (I): 318-324.
7. West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*; John wiley & Sons: Inglaterra, 1999, pp 60-63,213-220,226-229.
8. Bazán J. C. *Química de los Sólidos* ,*Secretaría general de la Organización de los Estados unidos Americanos. Programa Ragional de Desarrollo científico y tecnológico*. Universidad Nacional del Sur, Bahía blanca Argentina. 1984, pp 206-209.
9. Rijnders M. R. Tesis de Maestría, Universidad Técnica de Eindhoven, Enero de 1996.
10. West, A. R., *Solid State Chemistry and its applications*, John wiley & Sons: Inglaterra, 1984, pp 84-86.
11. Bermudez-Polonio J. *Métodos de difracción de rayos-X: Principios y aplicaciones*: Pirámide editorial S. A.: Madrid, 1981; pp.317-320.
12. Kurt, S. E. y Wills J. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82(12):3279–92.
13. Urusov, V.S. *Phys Chem Miner.* **1983**, 9:1-5.
14. Schmalzried, H., Nasa tt. **1971**, f-14,052.
15. Lorincz, A.; M. Puma; James F. J. y Crawford, J. H. *J. Appl. Phys.* **1982**,53,927-932.
16. Alagu, E. *Ind. J. of pure & Appl. Phys.* **2009**, 47: 420-425.
17. Márcia, R. S. S.; Lydianne, C. de O.; Cassia-Santos, M. R.; Lima, S. J. G., Soledade, L. E. B., E. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, 87(3):753-757.

18. Jia-Chi, Z.; Qing-Song Q.; Ming-Hui Y.; Hong-Liang, Z.; y Mei-Jiao, Z. *Chin. Phys.* **2011**, B 20(9): 094211.
19. McKinlay, A.F. “*Thermoluminescence Dosimetry*”, *Medical physics Handbook 5*, Hadam Hilger Ltd.: Bristol, 1981, 5:10-14.
20. McKeever, S. W. S.; Moscovitch, M.; Townsend, P. D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*, Nuclear technology publishing, Ashford inglaterra, 1995; pp 87-135.
21. Huaqiang, C.; Xianqing, Q.; Yu, L.; Qiming, Z.; Meijuan, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2003**,83(4):261-263.
22. Wen-Hui, Z.; Wei-De Z. *J. of Sol. Sta. Chem.* **2012**, 186: 29–35.
23. Solieman, A. J. *Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 60:48–57.
24. Dai, L. *Appl. Phys.* **2002**, A 75, 687–689.
25. Gang, L.; Xiaoxia, Y.; Zhigang, C.; Xuwen, W.; Lianzhou W.; Gao, Q.; Hui-Ming, C. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6590–6596.
26. Mendoza-Anaya, D.; Salas, P.; Angeles-Chávez, C.; Pérez-Hernández, R.; y Castaño, V. M. *R. Mex. de Fís.* **2004**, 50 (1), 12–16.
27. Dorian, A. H.; Hanaor, C.; Sorrell, C. J. *Mater. Sci.* **2011**, 46, 855–874.
28. Cernea, M.; Secu, M.; Secu, C. E.; Baibarac M.; Bogdan, S. V. *J. Nanopart. Res.* **2011**, 3, 77–85.
29. Azorín-Vega, J.C.; Azorín-Nieto J.; García-Hipólito, M.; Rivera-Montalvoa T. *Rad. Measur.* **2007**, 42, 613 – 616.
30. Pal, M.; Pal, U.; Chernov, V.; Meléndrez, R.; Barboza-Flores, M. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9 (3), 1851–1857.
31. Ye, C.; Pan, S. S.; Teng, X. M.; Li, G. H. *J. Appl. Phys.* **2007**,102, 013520.
32. Ziniker, W. M.; Rusin, J. M.; Stoebe, T. G. *J. of Mate. Sci.* **1973**, 8, 407-414.
33. Soliman, C. *Radiat. Effe. & Def. in Sol.* **2009**, 164(4), 257–265.
34. Bos, A. J. J.; Prokić, M.; Brouwer, J. C. *Radiat. Prot. Dosim.* **2006**, 119,130.
35. Ezhil, R.; Selvan G.; Ravidhas, C.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C. *J. Colloid. Interface. Sci.* **2008**, 15:396-40.
36. Dali, S. E.; Jayachandran, M.; Chockalingam, M. *J. mat. Sci. let.* **1999**, 18, 915 – 917.
37. Dali, S. E.; Chockalingam, M.; *Chem. Phys.* **2001**, 70,73-77.

38. Sonoyama, N.; Inukai, K.; Hanamura, K. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, 140-146.
39. Golubović, A.; Radović, M. *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, 76(11), 1561–1566.
40. Belous, A.; Ovchar, O.; Durilin, D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89,11, 3441–3445.
41. Silva, M.; Souza, I.; Santos, G.; Cassia-Santos, M.; Soledade, A.; Souza, S.; Lima, G.; Longo, E. *J. Therm. Anal. Cal.* **2005**, 79, 421–424.
42. Kumar, S.; Kumar R.; Hoo, B.; Choi, H.; Dong U.; Chan G. J. *Cer. Soc.* **2009**, 117(5):689-692.
43. McKeever, S.W.S.; Vlasov, V.K.; Kulikov, O.A.; Nambi, K.S.V.; *Thermoluminescence applications, Advanced Mineralogy: Methods and Instrumentations*. Springer, Berlin, 1996 pp. 157-165.
44. Pagonis, V.; Kitis, G.; Furetta, C. *Numerical and practical exercises in thermoluminescence*, Springer: **2006**, 144-145.
45. Furetta, C. *Handbook of the thermoluminescence*, Editorial world scientific: **2003**, pp. 101-163.
46. Kortov, V.; *Rad. Measur.* 42, **2007**, 576-581.
47. Oberhofer, M.; Scharmann, A.; *Thermoluminescence Dosimetry, Comision of the European communities*. Adam Hilger Ltd. Bristol. 1981, pp 58-63.