

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Síntesis de Nuevos Fósforos de TiO_2 y Evaluación de sus Propiedades Termoluminiscentes para su Posible Aplicación como Detectores y Dosímetros de Radiación de Altas Dosis.



TESIS

Que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

GUADALUPE AIDÉ BUSTAMANTE LÓPEZ

Hermosillo, Sonora, México

Agosto de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Guadalupe Aidé Bustamante López le han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales por la Universidad de Sonora.

Dra. Catalina Cruz Vázquez
Presidente

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Secretario

Dr. Dainet Berman
Sinodal

Dr. Francisco Brown Bojórquez
Sinodal suplente

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Sinodal externo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad de Sonora** por haber aceptado a formar parte de ella y permitirme crecer académica y personalmente, así como el **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM)** por haberme brindado la oportunidad de estudiar el programa de Maestría en Ciencia de Materiales, también a los diferentes docentes que brindaron sus conocimientos y apoyo para seguir adelante día a día.

Un agradecimiento especial a la **Dra. Catalina Cruz Vázquez**, mi directora de tesis, por haberme dado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimientos. También agradezco por su orientación y sobre todo su enorme paciencia durante el desarrollo de este proyecto.

Mi agradecimiento también va dirigido al **Dr. Dainet Berman**, **Dr. Francisco Brown Bojórquez** y al **Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez** por su constante colaboración y asesoramiento a lo largo de este trabajo, así como su disponibilidad en todo momento.

También agradezco al **Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales** de la Universidad de Sonora (**GIMM-UNISON**) por el compañerismo, amistad y apoyo moral que me brindaron, el cual aportó un gran porcentaje a mis ganas de seguir adelante con este proyecto. En especial al **M.C. Christian Javier Salas Juárez** por sus consejos, sugerencias, así como experiencia brindada.

DEDICATORIA

A mis padres, **Javier Arturo Bustamante González** y **Guadalupe Aidé López Hurtado**, por su apoyo incondicional y en todo momento, que junto a mis hermanos **Javier** y **Alejandro**, mi abuela **María Xóchitl González Navarro** y el resto de mi enorme familia, me han ofrecido amor y cariño, nuevamente gracias por estar siempre conmigo, los amo con todo mi corazón.

A mi directora de tesis, la **Dra. Catalina Cruz Vázquez** por creer en mí y compartirme sus conocimientos y experiencia. Y al resto del comité sinodal por sus consejos e ideas a lo largo de la elaboración de este trabajo.

A mis amigos y compañeros que me han dado alegrías y buenos momentos. Por todas esas palabras de ánimo que me impulsaron a seguir adelante.

A una persona muy especial para mí, **cDr. Jorge Luis Iriqui Razcón** por la ayuda que me has brindado la cual ha sido sumamente importante, tu motivación y apoyo siempre estuvieron presentes. Te lo agradezco muchísimo, te amo.

A todas esas personas que han estado conmigo y me han acompañado a lo largo de mi vida y han contribuido a ser la persona que soy ahora. Y finalmente, a **Dios** por poner a todas y cada una de ellas en mi camino. Gracias.

ÍNDICE

FORMA DE APROBACIÓN.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
DEDICATORIA.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
INTRODUCCIÓN.....	11
OBJETIVOS.....	13
Objetivo General.....	13
Objetivos Particulares.....	13
ANTECEDENTES.....	14
Estructura cristalina y defectos.....	14
Luminiscencia.....	16
Fluorescencia.....	18
Fosforescencia.....	18
Termoluminiscencia.....	19
Primera etapa: irradiación.....	21
Segunda etapa: calentamiento.....	22
Modelo de Randall-Wilkins.....	22
Modelo de Garlick-Gibson.....	26
Características generales de las curvas de brillo de primer y segundo orden.....	28
Dosimetría de radiaciones.....	29
Dosimetría termoluminiscente.....	29
Estructura cristalina de TiO₂.....	30
Propiedades termoluminiscentes de TiO₂.....	31
MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
Materiales.....	34
Metodología.....	34
Síntesis de TiO₂.....	34

Fabricación de Pastillas.....	35
Tratamiento térmico.....	35
Caracterización.....	35
Microscopía Electrónica de Barrido.....	35
Caracterización por Difracción de Rayos X.....	35
Caracterización Termoluminiscente.....	36
Dosimetría.....	36
Reusabilidad.....	36
Desvanecimiento de la señal TL (<i>Fading</i>).....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
Síntesis de TiO ₂	37
Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	37
Caracterización estructural por Difracción de rayos X (DRX).....	39
Caracterización Termoluminiscente.....	40
Efecto del tratamiento térmico.....	40
Reusabilidad.....	42
Dosimetría.....	43
Desvanecimiento de señal la TL (<i>Fading</i>).....	45
Experimentos de McKeever	46
Número atómico efectivo.....	48
CONCLUSIONES.....	50
PERSPECTIVAS.....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Comparación entre un sólido cristalino y un sólido amorfo.	14
2	Defectos intrínsecos y extrínsecos que pueden estar presentes en las estructuras cristalinas.	15
3	Relaciones entre la intensidad de la excitación (a) y la luminiscencia en fluorescencia (b), fosforescencia (c) y termoluminiscencia (d). T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la excitación; β es la razón de calentamiento; y t es el tiempo (McKeever 1985).	19
4	Modelo de bandas de los sólidos (TL). CR: centro de recombinación.	20
5	Representación esquemática de los procesos que pueden ocurrir en la estructura cristalina por la irradiación.	21
6	Esquema de los fenómenos causados por el calentamiento de un cristal irradiado.	22
7	Curva de brillo con un solo máximo de emisión termoluminiscente. Los datos fueron generados con una simulación usando el software MathCad versión 15.0, Se muestran los parámetros para el cálculo del factor geométrico (McKeever, 1985).	28
8	Imagen obtenida por MEB de polvo de TiO_2 tratado térmicamente a a) 400 °C, b) 500 °C, c) 900 °C.	38
9	Patrón de DRX de polvos de TiO_2 los cuales fueron tratados térmicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas.	40
10	Curvas de brillo de TiO_2 en pastilla TT a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas y expuesta a 500 Gy de radiación beta.	41

- 11 TLI Normalizada en función a los ciclos sucesivos irradiación-lectura de una muestra de TiO_2 TT a 400 °C, 500 °C y 600 °C durante 24 horas y expuestas a 500 Gy de radiación beta. 42
- 12 Curva de brillo de una muestra de TiO_2 TT a 500 °C durante 24 horas, expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 25 hasta 3200 Gy. 43
- 13 TL integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de 25 hasta 3200 Gy, de una pastilla de TiO_2 . 44
- 14 Desvanecimiento de la señal de TL de TiO_2 TT a 500 °C durante 24 horas en función del tiempo de espera entre irradiación y lectura. La dosis de exposición fue 500 Gy de radiación beta. 45
- 15 Curva de desvanecimiento de la TL integrada de TiO_2 , como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. 46
- 16 Gráfica T_M-T_{stop} de una muestra de TiO_2 tratada térmicamente a 500 °C durante 24 horas. En los experimentos de McKeever, a partir de los cuales se obtuvo la gráfica se utilizó una razón de calentamiento de 2 °C/s y una dosis de irradiación de 500 Gy. 47

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Clasificación de la luminiscencia en términos de la fuente de excitación.	17
2	Propiedades fisicoquímicas de la anatasa y el rutilo.	31
3	Análisis elemental por EDS del polvo de TiO ₂ .	37

RESUMEN

En este trabajo, fue sintetizó TiO_2 en una mezcla de fases de rutilo y anatasa, a partir de un método químico de precipitación y posterior tratamiento térmico. Se estudió el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades termoluminiscentes de las muestras de TiO_2 sintetizadas. Las muestras de TiO_2 que mostraron mayor estabilidad fueron las tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Estas muestras de TiO_2 presentaron una variación de solamente el 4 % de la termoluminiscencia integrada en 10 ciclos sucesivos de irradiación–lectura, y una dosis mínima detectable de 0.48 Gy . Se observaron al menos 4 máximos principales a $128\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $310\text{ }^\circ\text{C}$. El máximo dosimétrico, posicionado a los $310\text{ }^\circ\text{C}$, no cambió al aumentar la dosis de irradiación, por lo que puede considerarse que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden, lo cual se comprobó por el método de borrados parciales propuesto por McKeever. La señal de termoluminiscencia integrada exhibió un aumento con la dosis de irradiación en el intervalo de 25 Gy a 3200 Gy , con una dependencia sublineal por debajo de 1 kGy , y para dosis mayores mostró un comportamiento con indicios de saturación. La señal de termoluminiscencia experimentó un desvanecimiento de aproximadamente 30 % al alcanzar 48 horas después de la irradiación con partículas beta, y después de este tiempo, la señal tendió a estabilizarse. El número atómico efectivo calculado, Z_{eff} , fue de 19.89. Los resultados muestran que el TiO_2 sintetizado en este trabajo presenta características adecuadas que lo hace un buen candidato para ser utilizado como dosímetro termoluminiscente en el área clínica.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de materiales radioactivos es parte esencial, tanto en el área industrial como en la medicina, para llevar a cabo las actividades relacionadas con dichas áreas. Puesto que la radiación ionizante no es detectada directamente por los sentidos, se comprende que los métodos de detección juegan un papel fundamental, no solo en el desarrollo de la física de las radiaciones, sino también en el desarrollo de nuevas técnicas y materiales adecuados para su detección (Ortega y col. 1994). La termoluminiscencia (TL) es una de las técnicas más empleadas para la medición de dosis de radiación, y, en esta área, se han utilizado diferentes materiales (aislantes o semiconductores) como dosímetros termoluminiscentes. Sin embargo, es necesario desarrollar nuevos materiales que cumplan con las características requeridas para las diversas aplicaciones que implican el uso de diferentes tipos y dosis de radiaciones.

El óxido de titanio, TiO_2 , es un material cerámico que ha sido ampliamente estudiado para diversas aplicaciones, debido a sus propiedades mecánicas, estabilidad química y conducción de iones (Gonella y col. 1999). Además, debido al polimorfismo que presenta su estructura (rutilo, anatasa y brookita) es posible modular sus propiedades en función de su fase cristalina (Cernea y col. 2010).

Durante los últimos años, se han llevado a cabo estudios sobre las propiedades termoluminiscentes de TiO_2 y sus derivados dopados, sintetizados principalmente por el método de sol-gel, como lo es el caso reportado por Mendoza Anaya y col., donde proponen su probable uso como dosímetro de radiación gamma. Ellos observaron un máximo de TL muy amplio alrededor de $320\text{ }^\circ\text{C}$ para TiO_2 en fase anatasa, que se desplaza a alrededor de $270\text{ }^\circ\text{C}$ para TiO_2 en fase rutilo (Mendoza-Anaya y col., 2004). Posteriormente, *Pal y col.* estudiaron las propiedades de TL de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Yb}$ al ser irradiados con partículas beta, y reportaron que ambos materiales presentan un máximo intenso situado a alrededor de $87\text{ }^\circ\text{C}$ y un máximo débil a $157\text{ }^\circ\text{C}$, junto con otros máximos sin estructura a más altas temperaturas (Pal y col., 2009). El estudio más reciente fue reportado por *Cernea y col.* Al irradiar

con rayos X muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ de tamaño nanométrico. Las muestras de TiO_2 presentaron dos máximos principales a 135 °C y 173 °C, mientras que las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ presentaron dos máximos a 117 °C y 178 °C, ambas muestras en la fase de rutilo. La fase anatasa de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ mostró un solo máximo muy amplio alrededor de 340 °C (Cernea y col., 2010). Los estudios muestran que TiO_2 y sus derivados dopados presentan características atractivas para su posible aplicación en el área de dosimetría de radiaciones. Sin embargo, no se encuentran en la literatura estudios sistemáticos relacionados con las propiedades dosimétricas de este material.

En las investigaciones llevadas a cabo por el grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de nuestra Institución, se han llevado a cabo estudios preliminares sobre las propiedades termoluminiscentes de TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel. El TiO_2 sintetizado presentó una alta resistencia a la radiación, pero la curva de brillo fue muy compleja, lo cual no es adecuado para proponerlo como dosímetro termoluminiscente. Sin embargo, durante el desarrollo de nuestras investigaciones hemos encontrado que las propiedades termoluminiscentes dependen fuertemente de los métodos químicos utilizados para sintetizar el material. Por lo anterior, en este proyecto se llevará a cabo la síntesis de TiO_2 por un método químico de precipitación, y se estudiarán sus propiedades termoluminiscentes con el fin de evaluar su potencial aplicación como detector y dosímetro de radiación de dosis altas.

OBJETIVOS

General

Sintetizar TiO_2 por un método químico de precipitación y llevar a cabo su caracterización termoluminiscente y dosimétrica después de ser expuesto a altas dosis de irradiación con partículas beta, con el fin de evaluar su posibilidad de aplicación como detector y dosímetro de radiación ionizante.

Particulares

1. Sintetizar TiO_2 por un método químico de precipitación.
2. Llevar a cabo la caracterización estructural y morfológica del TiO_2 .
3. Llevar a cabo la caracterización termoluminiscente de TiO_2 exponiendo las muestras a una fuente de partículas beta. La caracterización incluye un estudio de la respuesta de TL en función de la dosis, desvanecimiento de la señal de TL, y un estudio de reusabilidad.
4. Realizar estudios cinéticos de los parámetros de TL del TiO_2 .
5. Evaluar la posible aplicación del TiO_2 como dosímetro de radiación.

ANTECEDENTES

Estructura cristalina y vacancias

En el mundo que nos rodea hay una cantidad enorme de sustancias en estado cristalino, las cuales presentan propiedades muy variadas, debidas tanto a sus diferentes estructuras internas, como a la naturaleza de los átomos que las componen (Pávlov y Jójlov, 1987). De acuerdo con el grado de ordenamiento espacial de sus elementos constituyentes, los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. Un sólido cristalino es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas. Por otra parte, un sólido amorfo es un sólido cuyas partículas no tienen estructura ordenada (Brown y col., 2004).

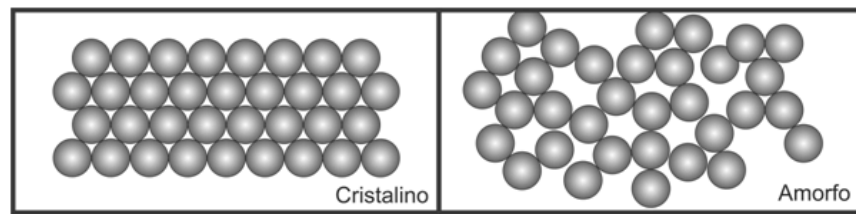


Figura 1. Comparación entre un sólido cristalino y un sólido amorfo.

Los materiales cristalinos presentan un ordenamiento a mayor alcance en comparación de los amorfos, además de su dependencia de la temperatura del tratamiento térmico a que son sometidos para alcanzar cierto grado de cristalinidad. Los defectos se definen como imperfecciones o desviaciones del grado de ordenamiento de los materiales, esto nos permite entender de mejor manera los fenómenos luminiscentes. Un cristal real posee defectos, los cuales podemos clasificarlos en 3 tipos: Intrínsecos, extrínsecos y los producidos por la radiación ionizante (McKeever, 1985).

Los defectos intrínsecos (Figura 2) se definen como los defectos propios o nativos del material los cuales pueden ser:

- Vacancias de átomos, comúnmente llamado defecto Schottky. Una vacancia es un defecto obtenido cuando un átomo o ión es extraído de su sitio original.
- Defecto intersticial o Frenkel. Consiste en la posición de un átomo en un determinado espacio de la red cristalina que no es propio de su sitio.
- Defectos sustitucional. Se le considera al remplazo de un átomo en el sitio correspondiente de otro átomo.

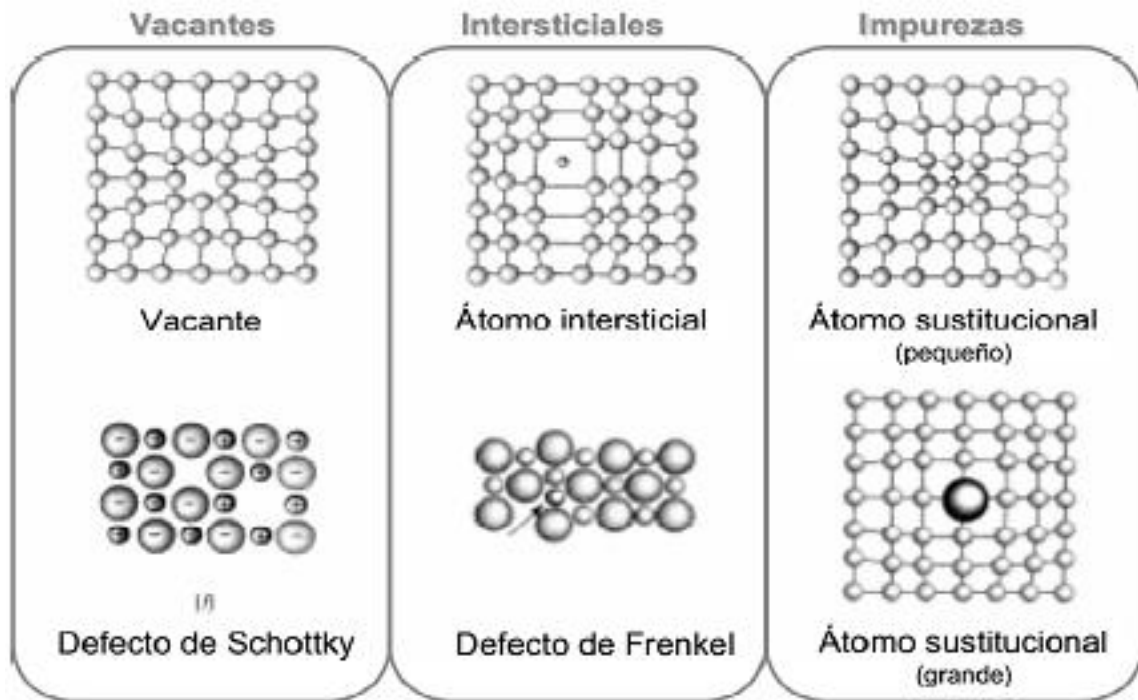


Figura 2. Defectos intrínsecos y extrínsecos que pueden estar presentes en las estructuras cristalinas.

Los defectos extrínsecos también se les conoce como impurezas, como por ejemplo una impureza química, por lo tanto, pueden ser intersticiales o sustitucionales como en el caso de los intrínsecos. El efecto de la impureza se puede dar por la sustitución de átomos de diferente naturaleza, así como el efecto de su carga.

La interacción de la radiación con la materia también puede originar defectos, estos defectos se les denomina centros de color, los cuales son centros de absorción generando cristales coloreados. Como resultado de la radiación ionizante, se generan electrones libres en la red cristalina que pueden ser atrapados por fuerzas tipo coulombiano mediante cargas positivas, generalmente vacancias. De esta manera podemos clasificar los centros de color:

- Centro F. Electrón atrapado en una vacancia de ion positiva.
- Centro V. Huevo atrapado en una vacancia de ion negativa.
- Centro Vk. Huevo atrapado en un par de iones negativos
- Centro V3. Par de huecos atrapados en un par de iones negativos.

Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de un material llamado fósforo. Esta emisión, la cual no incluye a la radiación de cuerpo negro, se debe a la liberación de energía previamente almacenada en el sólido al haber sido expuesto a alguna fuente de excitación. Por ejemplo, algún tipo de radiación ionizante. La longitud de onda de la emisión luminiscente es mayor que la longitud de onda de la radiación de excitación (Ley de Stokes). La luminiscencia, a diferencia de la radiactividad, no ocurre de manera espontánea, sino que involucra una energía de excitación (Furetta y col., 1998).

La luminiscencia es un fenómeno que exhiben una gran variedad de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos. En los materiales inorgánicos participan en este proceso electrones libres y huecos generados durante la excitación (durante la cual el material recibe energía), mientras que en los orgánicos durante la etapa de excitación se forman radicales libres (Azorín, 1990).

La luminiscencia puede clasificarse tomando en cuenta la fuente de la excitación (Tabla 1), o considerando el intervalo de tiempo transcurrido entre la excitación y la emisión de luz.

Tabla 1. Clasificación de la luminiscencia en términos de la fuente de excitación.

FENÓMENO LUMINISCENTE	EXCITACIÓN
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos ultravioleta, visible e infrarrojo
Piezoluminiscencia	Presión
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras
Fluorescencia Fosforescencia Termoluminiscencia	Radiación ionizante, UV y visible

Aunque pueden tener las mismas fuentes de excitación, la fluorescencia, la fosforescencia y la TL difieren en el periodo de tiempo que transcurre desde la absorción de energía hasta la emisión de luz. En la Figura 3 se observa que en la fluorescencia la emisión luminiscente tiene lugar simultáneamente con la excitación y se detiene al quitar la fuente de la misma (Furetta y col., 1985).

La fosforescencia, por otro lado, se caracteriza por el retardo que existe entre la absorción de radiación y la luminiscencia, debido a portadores de carga asociadas a trampas poco profundas y su consecuente emisión luminiscente (Chen, 1983) siempre y cuando ocurra sin estimulación adicional a la energía térmica ambiental. Como se puede observar en la Figura 3, si el tiempo de retardo t_r es de 1 s, es fácil clasificar la emisión como fosforescencia. Sin embargo, para valores menores de t_r es más difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia (Furetta y col., 1985).

Fluorescencia

La fluorescencia es definida como el fenómeno luminiscente que se presenta cuando la emisión de luz se da en periodos de tiempo menores a 10^{-8} s después de la absorción de la energía de radiación. Este fenómeno luminiscente persiste solamente mientras la energía de excitación continúa incidiendo sobre la muestra y cuando ésta se detiene, inmediatamente cesa. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura. Está determinado por la transición de electrones en estado base (E_0) a estados excitados (E_e) por un período de tiempo muy corto, después del cual regresan a su estado base, emitiendo parte de la energía incidente durante el proceso de relajación (McKeever 1985).

Fosforescencia

Por otra parte, la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia. Tiene lugar en un período de tiempo más largo (mayor a 10^{-8} s), después de la absorción de energía y es observable después de retirar la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. En el caso de la fosforescencia los electrones son excitados desde un estado base (E_0) a un estado metaestable (E_m , llamado trampa), por lo que el regreso al estado base del electrón es retardado por una transición dentro de un nivel metaestable en la banda prohibida, el cual da como resultado un lapso de tiempo mayor entre la excitación y la emisión (McKeever 1985).

La luminiscencia que se observa en la fosforescencia al terminar la excitación se conoce como luminiscencia persistente, siempre y cuando ocurra sin estimulación adicional a la energía térmica ambiental. La luminiscencia persistente es mostrada en la Figura 3 (c), y es el decaimiento que inicia al tiempo t_r , cuando se detiene la excitación.

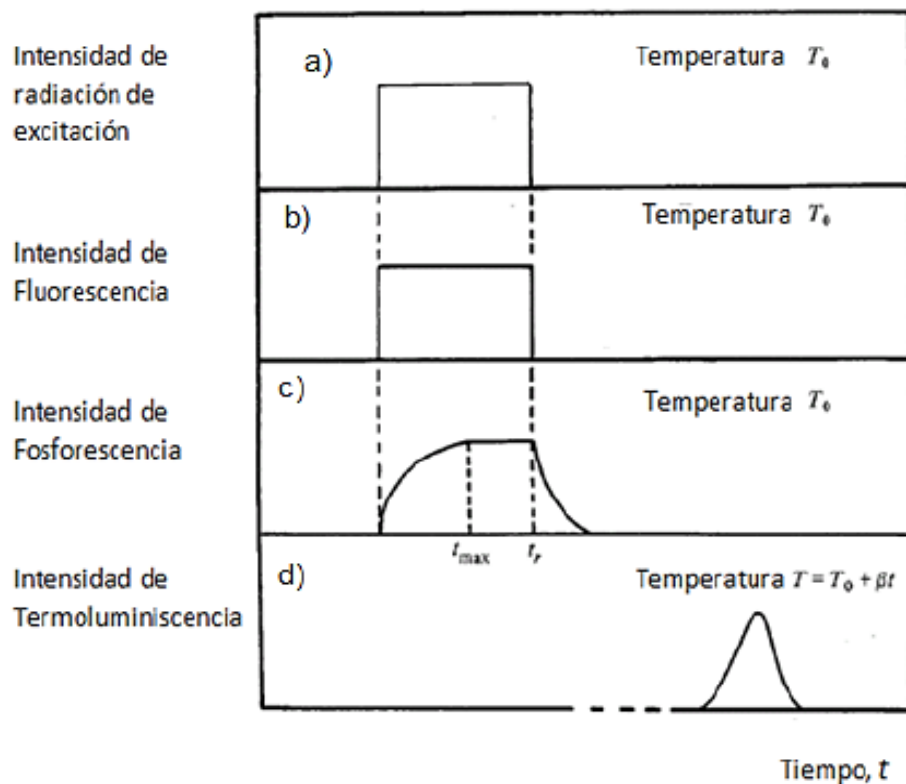


Figura 3. Relaciones entre la intensidad de la excitación (a) y la luminiscencia en fluorescencia (b), fosforescencia (c) y termoluminiscencia (d). T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la excitación; β es la razón de calentamiento; y t es el tiempo (McKeever 1985).

Termoluminiscencia

La Termoluminiscencia o luminiscencia térmicamente estimulada es el fenómeno luminiscente que se observa en algunos semiconductores o aislantes al ser calentados, los cuales fueron previamente irradiados con radiación ionizante. Es conocido que la TL es un caso de fosforescencia observada bajo condiciones de incremento de temperatura (McKeever 1985).

Los materiales termoluminiscentes absorben energía durante la exposición a irradiación ionizante como, por ejemplo: partículas α y β , rayos X y γ ; almacenan

esta energía hasta ser calentados. La intensidad de la luz emitida en función de la temperatura es conocido como curva de brillo termoluminiscente (Bos, 2007).

El termograma, más comúnmente llamado curva de brillo, es la representación gráfica de la emisión termoluminiscente como función de la temperatura, la cual puede estar conformada por uno o varios máximos termoluminiscentes. La curva de brillo depende de la sensibilidad del material, la razón de calentamiento utilizada, tipo de fuente de excitación y la dosis de irradiación; analizar las curvas de brillo experimentales de acuerdo con modelos matemáticos para la TL permite calcular los parámetros cinéticos relacionados a los estados de atrapamiento involucrados como: energía de activación de las trampas y el factor de frecuencia (McKeever 1985).

La explicación teórica de la TL puede describirse mediante la teoría de bandas en estado sólido. En un sólido cristalino ideal, semiconductor o aislante, los electrones responsables de sus propiedades optoelectrónicas se encuentran en la banda de valencia. La siguiente banda más alta que los electrones pueden ocupar es la banda de conducción, separado de la banda de valencia por la banda de energía prohibida o *gap* (Figura 4) (Preciado, 2008).

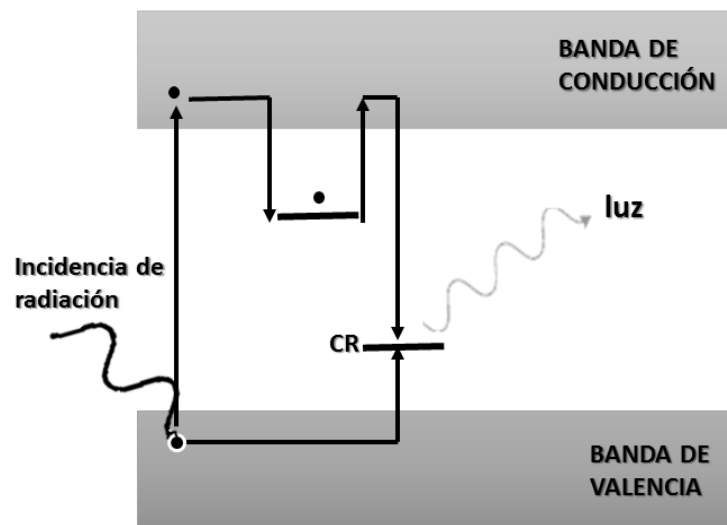


Figura 4. Modelo de bandas de los sólidos (TL). CR: centro de recombinación.

Sin embargo, dado que los materiales poseen defectos estructurales por factores externos e impurezas dentro de la red cristalina, hay una posibilidad de que los electrones sean promovidos a niveles de energías que están prohibidas en el cristal perfecto ocupando niveles metaestables dentro del gap.

La TL puede dividirse en dos etapas: la de excitación, que es la etapa durante la cual el sólido se expone a radiación, y la de calentamiento, que es la etapa en la que ocurre la emisión térmicamente estimulada o TL.

Primera etapa: irradiación.

La irradiación produce electrones libres y huecos. Estos electrones libres permanecen en la banda de conducción por un periodo de tiempo corto y posteriormente pueden quedar atrapados en niveles de energía localizados en la banda prohibida, que se generan por los defectos del sólido (Figura 5a), o también regresar a la banda de valencia recombinándose ya sea radiativa (fluorescencia) o no radiativamente con huecos (Figura 5b); o bien ser capturados en centros de color activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (Figura 5c): este último proceso es llamado radioluminiscencia (McKeever 1985).

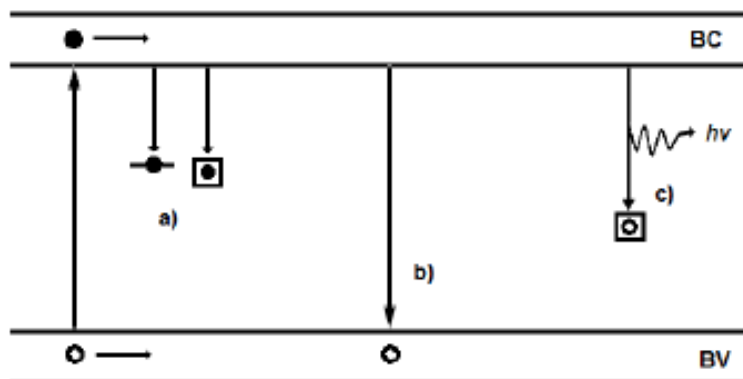


Figura 5. Representación esquemática de los procesos que pueden ocurrir en la estructura cristalina por la irradiación.

Segunda etapa: calentamiento.

Los electrones atrapados en los estados de atrapamiento localizados en la banda prohibida adquieren la suficiente energía para escapar de las trampas hacia la banda de conducción. Enseguida, los electrones pueden experimentar tres trayectorias: ser reatrapados en defectos (Figura 6a), regresar a la banda de valencia y recombinarse radiativa o no radiativamente con huecos (Figura 6b) o recombinarse radiativamente en centros de color activados por huecos (Figura 6c). La luz emitida en estos procesos es la TL (McKeever, 1985).

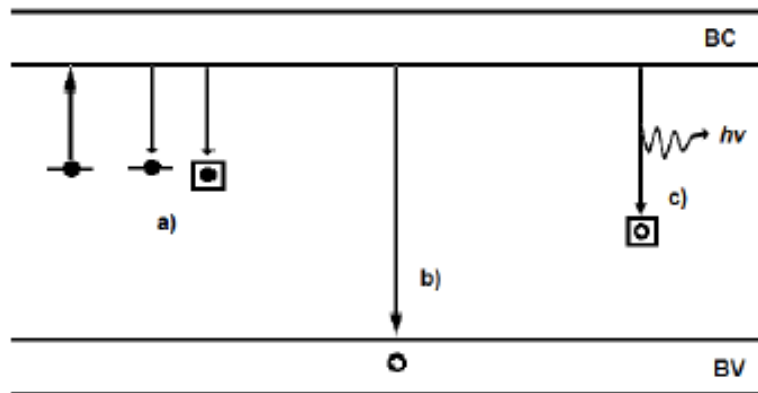


Figura 6. Esquema de los fenómenos causados por el calentamiento de un cristal irradiado.

Modelo de Randall- Wilkins

En 1945 Randall y Wilkins propusieron un modelo matemático para describir cada pico en una curva de brillo. Este modelo supone que sólo existe un tipo de trampa y considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de ésta pueda ser capturado de nuevo. Esta suposición recibe el nombre de cinética de primer orden (McKeever 1985).

Cada nivel de atrapamiento en la banda prohibida está caracterizado por ciertos parámetros, llamados parámetros cinéticos. Uno de estos es la profundidad de la

trampa, también llamada energía de activación, E , que es la diferencia de energía entre el nivel de atrapamiento hasta la banda de conducción.

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

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

Donde k es la constante de Boltzmann (8.617343×10^{-5} eV/K) T es la temperatura absoluta (K) y s es el factor de frecuencia (s^{-1}), el cual se interpreta como el número de veces por segundo que el electrón interactúa con la red cristalina y cuyo valor es del orden de la frecuencia vibracional de la red ($10^{12} - 10^{14} s^{-1}$).

El tiempo promedio, τ , que el electrón permanece en el estado metaestable (trampa) a temperatura T está dado por:

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

Si n es el número de electrones atrapados por unidad de volumen en el sólido termoluminiscente, el número de electrones que se liberan por unidad de tiempo está dada por la siguiente expresión:

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

Si se sustituye la ecuación (1) en la ecuación (3) y se integra a temperatura constante:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt \quad (4).$$

Integrando y despejando $n(t)$,

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

Donde n_0 es la concentración de electrones atrapados al tiempo $t_0 = 0$.

La intensidad de I de TL, a una temperatura constante, es directamente proporcional a la rapidez de escape de electrones desde las trampas; es decir que

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

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

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (5) en la ecuación (6) se tiene:

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

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

Si en vez de suponer una temperatura constante, se considera que el fósforo previamente irradiado se calienta usando una razón lineal de calentamiento $\beta = dT/dt$, la ecuación (4) se modifica:

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

E integrando esta ecuación:

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

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

Al sustituir las ecuaciones (1) y (8) en la ecuación (6) se obtiene que

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

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

Tomando el logaritmo natural de la ecuación (9), derivando con respecto a la temperatura y evaluando en el máximo de emisión termoluminiscente $T=T_M$ se obtiene:

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

De lo cual se puede obtener la relación:

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

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

- Para una trampa dada (E y s constantes), T_M se desplaza a temperaturas mayores si se incrementa la razón de calentamiento (β).

- Para un valor fijo de β , T_M se desplaza a temperaturas mayores para valores mayores de la profundidad de trampa E .
- T_M es independiente de n_0 , es decir, no depende de la dosis (McKeever 1985).

Modelo de Garlick-Gibson

En 1948, Garlick y Gibson, en sus estudios sobre fosforescencia, desarrollaron un modelo en el que consideraron la posibilidad de que un portador de carga que se escapa de una trampa tiene igual probabilidad de recombinarse en un centro luminiscente como de ser reatrapado. Esta suposición de la equiprobabilidad de reatrapamiento y recombinación se conoce como cinética de segundo orden.

Puede demostrarse que, para cinética de segundo orden:

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

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

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

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' e^{-E/kT} \int_{t_0}^t dt \quad (12)$$

Integrando:

$$n(t) = n_0 [1 + n_0 s' t e^{-E/kT}]^{-1} \quad (13)$$

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

$$I(t) = \frac{n_0^2 s' e^{-E/kT}}{[1 + n_0 s' t e^{-E/kT}]^2} \quad (14)$$

Suponiendo una razón de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$ en vez de mantener la temperatura constante en la ecuación (11) se tiene que:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} e^{-E/kT} dT$$

Integrando y despejando $n(T)$:

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

La gráfica de $I(T)$, constituye la curva de brillo termoluminiscente:

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

Aplicando el criterio de máximos y mínimos de funciones:

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

Equivalentemente:

$$\left. \frac{d \ln I}{dT} \right|_{T = T_M} = \frac{E}{kT_M^2} - 2 \frac{\frac{s'n_0}{\beta} e^{-\frac{E}{kT_M}}}{1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT} = 0 \quad (17)$$

Reacomodando términos:

$$\frac{\beta E}{2kT_M^2} = 1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} e^{-E/kT} dT = s'n_0 e^{-E/kT} \quad (18)$$

De la ec. (17), podemos notar que, a diferencia de lo que sucede en el modelo de Randall y Wilkins, para cinética de segundo orden T_M depende de n_0 , y por lo tanto de la dosis de irradiación.

Características generales de las curvas de brillo de primer y segundo orden

Una manera rápida de evaluar el orden de la cinética en las curvas termoluminiscentes, es en base a su factor de forma, por ejemplo, los picos de primer orden son más asimétricos que los de segundo orden, por lo que se caracterizan por un factor de simetría $\mu \approx 0.42$, donde $\mu = \delta/\omega = (T_2 - T_M)/(T_2 - T_1)$ (Figura 7), en cambio en el modelo de Garlick y Gibson produce picos de TL prácticamente simétricos, con un factor de forma $\mu \approx 0.52$. En general siguen el mismo comportamiento que las curvas de brillo de primer orden, pero a diferencia de lo que se observa de acuerdo con el modelo de Randall y Wilkins, para cinética de segundo orden se tiene un desplazamiento del máximo de emisión termoluminiscente a temperaturas menores a medida que el valor de n_0 , la concentración inicial de portadores de carga, que depende a su vez de la dosis de irradiación, aumenta.

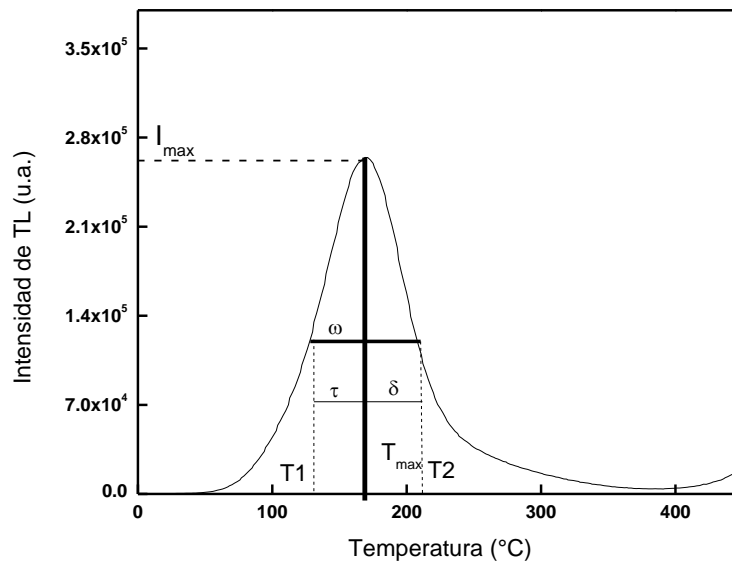


Figura 7. Curva de brillo con un solo máximo de emisión termoluminiscente. Los datos fueron generados con una simulación usando el software MathCad versión 15.0, Se muestran los parámetros para el cálculo del factor geométrico (McKeever, 1985).

Dosimetría de radiaciones

La dosimetría de radiaciones puede definirse como la medición de energías de radiación absorbidas por un material particular, ya sea que provenga de fuentes conocidas o desconocidas de radiación. En el campo de la dosimetría de radiación, generalmente se incluye cualquier tipo de medición de radiación ionizante realizada por cualquier técnica (Azorín, 1990).

La detección de la radiación significa determinar la presencia de la radiación en un lugar, su intensidad, el tipo específico de radiación y su energía, entre otros. Actualmente existen métodos que basan su funcionamiento en la interacción de la radiación con la materia: entre los más conocidos se encuentran las placas fotográficas, detectores por ionización de gases, centelladores, detectores semiconductores, detectores químicos y los materiales termoluminiscentes que han sido los más estudiados en los últimos años debido a que presentan características muy destacadas respecto a los otros métodos: tamaño y mejor eficiencia a la ionización.

Dosimetría termoluminiscente

La dosimetría termoluminiscente ha sido ampliamente desarrollada en las últimas décadas gracias a su exitosa aplicación. Entre las aplicaciones que más destacan es el monitoreo de las radiaciones ionizantes a personal ocupacionalmente expuesto a fuentes radiactivas, así como el monitoreo de radiaciones en el medio ambiente. En los últimos años, la dosimetría termoluminiscente se ha utilizado cada vez a mayor escala en radioterapia, industria alimentaria y dosimetría retrospectiva.

Todos los campos de aplicación mencionados anteriormente motivan a la búsqueda, desarrollo y análisis de nuevos materiales con potencial aplicación en el área de dosimetría termoluminiscente, debido que no todos los materiales termoluminiscentes existentes cubren todas las necesidades para su aplicación, así

como tampoco cumplen con todas las propiedades adecuadas para su uso (Kortov, 2007).

A continuación, se enlistan las principales características de los materiales con aplicaciones termoluminiscentes:

- Contar con un amplio intervalo de dosis donde la intensidad de luminiscencia sea lineal respecto a la dosis absorbida.
- Alta sensibilidad, es decir, una señal termoluminiscente intensa por unidad de dosis absorbida.
- Bajo desvanecimiento, es decir, la capacidad de almacenar información dosimétrica por periodos de tiempo largos.
- Curva termoluminiscente simple, de preferencia con un solo pico aislado.
- El espectro de luminiscencia debe coincidir con la sensibilidad espectral del fotomultiplicador.
- El material dosimétrico TL debe ser mecánicamente fuerte, químicamente inerte y resistente a la radiación.
- El material debe presentar reusabilidad, es decir, presentar la misma intensidad termoluminiscente al irradiarse en varias ocasiones a la misma dosis (McKeever y col., 1995).

Estructura cristalina de TiO₂

El óxido de titanio (TiO₂) es un semiconductor tipo n de gran interés por sus propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras, asociadas principalmente a las características morfológicas y estructurales de las fases que lo constituyen. Se caracteriza por presentar dos polimorfos principales: la anatasa, fase metaestable, que puede sufrir una transición de fase irreversible, y el rutilo, fase termodinámicamente estable. Por lo tanto, es de gran interés conocer la morfología y crecimiento de este óxido, considerando la presencia de estas fases cuando se someten a tratamientos físicos y químicos (Maimone, 2015).

La Tabla 2 (Fernández y col., 2003) resume las principales propiedades fisicoquímicas que presenta el TiO₂. Entre las características de los óxidos de titanio, anatasa y rutilo, destaca el ancho de banda prohibida (3.2 y 3.0 respectivamente), característica de interés científico y tecnológico en diferentes áreas, como la fabricación de celda solares (DSSCs), electrólisis de agua para la generación de hidrógeno, purificación de aire, tratamiento de agua, recubrimientos auto limpiantes y en sensores para la detección de humedad y de gases (Maimone, 2015).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la anatasa y el rutilo.

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por celda unitaria	4	2
Parámetros de red	a= 0.3785 Å c= 0.9514 Å	a= 0.4594 Å c= 0.2958 Å
Densidad (Kg/m ³)	3894	4250
Banda prohibida (eV)	~3.2	~3.0
Índice de refracción	2.49	2.90

Propiedades termoluminiscentes de TiO₂

Los trabajos reportados en relación a TiO₂ son abundantes para aplicaciones de pigmentación, cerámicos refractarios, como fotocatalizador, protector solar y semiconductor en celdas solares. Sin embargo, son escasos los estudios relacionados con su uso potencial en el área de dosimetría de radiaciones. A continuación, se describen los principales reportes relacionados con las propiedades de TiO₂ en esta área.

Huang y col. en 2001 propusieron al TiO_2 como dosímetro no termoluminiscente, registrando la absorción a 540 nm después de ser irradiado a diferente dosis de radiación gamma. Las muestras utilizadas fueron medidas en forma de sol, y presentaron baja sensibilidad a la radiación (*Huang y col.*, 2001).

Mendoza–Anaya y col. en 2004 reportaron las propiedades termoluminiscentes de TiO_2 sintetizado por el método de Sol-Gel y su probable uso como dosímetro de radiación. Las muestras fueron sinterizadas a diferentes temperaturas, encontrándose que la respuesta termoluminiscente depende de la estructura cristalina que presenta el TiO_2 , con máximos termoluminiscentes a altas temperaturas (*Mendoza-Anaya y col.*, 2004).

En 2007 *Azorín-Vega y col.* investigaron la respuesta termoluminiscente de $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ en su fase anatasa, sintetizado mediante el método de co-precipitación, utilizando un complejo de oxisulfato de titanio-ácido sulfúrico como precursor. El material mostró un máximo termoluminiscente ~ 240 °C al ser previamente irradiado con rayos gamma. Sin embargo, este trabajo no muestra un estudio detallado sobre las propiedades dosimétricas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Mn}$, tales como la reusabilidad y el *fading* (*Azorín-Vega y col.*, 2007).

Pal y col. en 2009 estudiaron los parámetros cinéticos de los estados de atrapamiento de $\text{TiO}_2:\text{Yb}$ sintetizado por Sol-Gel al ser irradiado con partículas beta. Las curvas de brillo obtenido fueron asociadas a máximos a bajas temperaturas y baja sensibilidad (*Pal y col.*, 2009).

Por otra parte, el estudio más reciente fue reportado en 2010 por *Cernea y col.*, y se llevó a cabo irradiando con rayos X muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ de tamaño nanométrico, sintetizados por Sol-Gel en sus diferentes fases cristalinas. Los resultados mostraron que es posible obtener curvas de brillo con máximos termoluminiscentes apropiados para dosimetría de radiaciones. Sin embargo, en este trabajo no se llevaron a cabo estudios completos para evaluar las principales

propiedades necesarias para proponer a este material como dosímetro termoluminiscente. (Cernea y col., 2010).

En el grupo de Ingeniería Molecular de Materiales, se han llevado a cabo estudios preliminares sobre las propiedades termoluminiscentes de TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel. El TiO_2 sintetizado presentó una alta resistencia a la radiación, pero la curva de brillo fue muy compleja, lo cual no es adecuado para proponerlo como dosímetro termoluminiscente. Sin embargo, durante el desarrollo de nuestras investigaciones hemos encontrado que las propiedades termoluminiscentes dependen fuertemente de los métodos químicos utilizados para sintetizar el material, de manera que es posible obtener materiales con propiedades mejoradas seleccionando el método de síntesis adecuado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la síntesis de TiO_2 se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Cloruro de titanio IV (TiCl_4) marca Sigma-Aldrich, pureza de 98%.
2. Hidróxido de sodio (NaOH) marca Merck, pureza de 99%.

Para lo anterior fueron empleados los siguientes equipos:

1. Baño recirculador de temperatura constante.
2. Placa de calentamiento marca Corning modelo 4402.
3. Molde para elaborar pastillas de acero inoxidable marca Carver modelo 4417 de 6 mm de diámetro.
4. Prensa hidráulica marca Carver modelo 4350-L.
5. Mufla marca Thermolyne modelo 1300.

Metodología

Síntesis de TiO_2

La síntesis de los fósforos de TiO_2 se llevó a cabo mediante un método químico de precipitación en un baño de temperatura controlada. La síntesis fue realizada de la siguiente manera:

Se preparó una solución acuosa de TiCl_4 3 M en agua deionizada previamente enfriada a 3 °C, posteriormente la solución fue calentada a 50 °C y se agregó una solución de NaOH 7.5 M en cantidades estequiométricas. La solución se dejó en agitación constante a 50 °C durante 7 h.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la solución fue filtrada en un filtro de 60 mL con tamaño de poro de 25 a 50 μm , y el precipitado se secó en vacío a 100 °C por un lapso de 6 horas, obteniéndose un polvo blanco.

Fabricación de pastillas

Se prepararon pastillas de 6 mm de diámetro con 60 mg de los polvos de TiO_2 . Para ellos la presión aplicada fue de 0.75 toneladas por un tiempo de 3 minutos. Las pastillas obtenidas fueron tratadas térmicamente bajo diferentes temperaturas.

Tratamiento térmico

Las pastillas obtenidas se colocaron en crisoles de alúmina y fueron sometidas a tratamientos térmicos de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C en atmósfera de aire durante 24 horas, empleando una mufla. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Las muestras tratadas térmicamente posteriormente fueron irradiadas para obtener las curvas termoluminiscentes.

Caracterización

Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados se obtuvo en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de Rayos X, marca Oxford modelo X-Max.

Caracterización por Difracción de Rayos X

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando un Difractómetro de Rayos X marca Rigaku Geigerflex, equipado con

radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Los patrones de difracción fueron obtenidos a temperatura ambiente a un voltaje de 40 kV y 20 mA en un rango de 10 a 50° (en 2θ).

Caracterización Termoluminiscente

La caracterización termoluminiscente fue realizada con la ayuda de un lector automatizado marca RISØ modelo TL/OSL DA-20 equipado con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr . La razón de calentamiento utilizada para las mediciones de TL fue de 5°C/s. La caracterización incluye un estudio de dosimetría, reusabilidad y desvanecimiento de señal de TL (*fading*).

Dosimetría. En este estudio la muestra se expuso a diferentes dosis de radiación las cuales oscilan desde 25 hasta 6400 Gy de radiación beta. El propósito de este estudio es conocer el intervalo de linealidad del material y proponer su área de aplicación.

Reusabilidad. Este estudio se realizó para conocer la estabilidad de la señal termoluminiscente que presenta el material, así como la posibilidad de reutilizar el material para el monitoreo y medición de radiación. Se midió la TL integrada en función de 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de las pastillas. La dosis de exposición fue de 500 Gy de radiación beta.

Desvanecimiento de la señal de TL (*Fading*). El estudio del desvanecimiento de la señal de TL, también conocido como *fading*, consiste en establecer el porcentaje de la señal de TL que se mantiene ante las condiciones externas. En el análisis se evaluaron los resultados de las 0 a las 48 horas y la dosis aplicada fue 500 Gy de radiación beta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de TiO₂

A partir de la reacción de TiCl₄ con NaOH se obtuvo un precipitado blanquecino. Después de filtrar y secar el precipitado, se obtuvieron aproximadamente 6 g de un polvo blanco. Los polvos obtenidos presentaron buenas propiedades de aglomeración por lo que fue posible fabricar pastillas compactas a partir de la síntesis antes mencionada. Los materiales que tienen la capacidad de aglomerar representan una gran ventaja para su aplicación como dosímetros termoluminiscentes, debido a que las muestras en forma de pastillas son más fáciles de manipular y, por otra parte, se elimina el riesgo de perder gradualmente porciones de las muestras en diferentes etapas de su procesamiento.

Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 8 se muestra la imagen de MEB de polvos de TiO₂ tratados térmicamente a 400 °C, 500 °C y 900 °C durante 24 horas. En la imagen se observa que las muestras están formadas por partículas nanométricas aglomeradas en cúmulos de tamaños de entre 15 y 20 μm. Se pueden observar partículas con tamaños de 736 nm, 382 nm y 386 nm para los polvos tratados a 400 °C, 500 °C y 900 °C respectivamente. En la tabla 3 se muestra el análisis elemental obtenido por EDS del polvo de TiO₂. Los porcentajes elementales obtenidos para las tres muestras coinciden con los calculados para TiO₂.

Tabla 3. Análisis elemental por EDS del polvo de TiO₂.

Elemento	% Peso calculado	% Peso obtenido TT 400 °C	% Peso obtenido TT 500 °C	% Peso obtenido TT 900 °C
Ti	59.99	60.95	62.01	61.63
O	40.01	39.05	37.99	38.37
Total	100	100	100	100

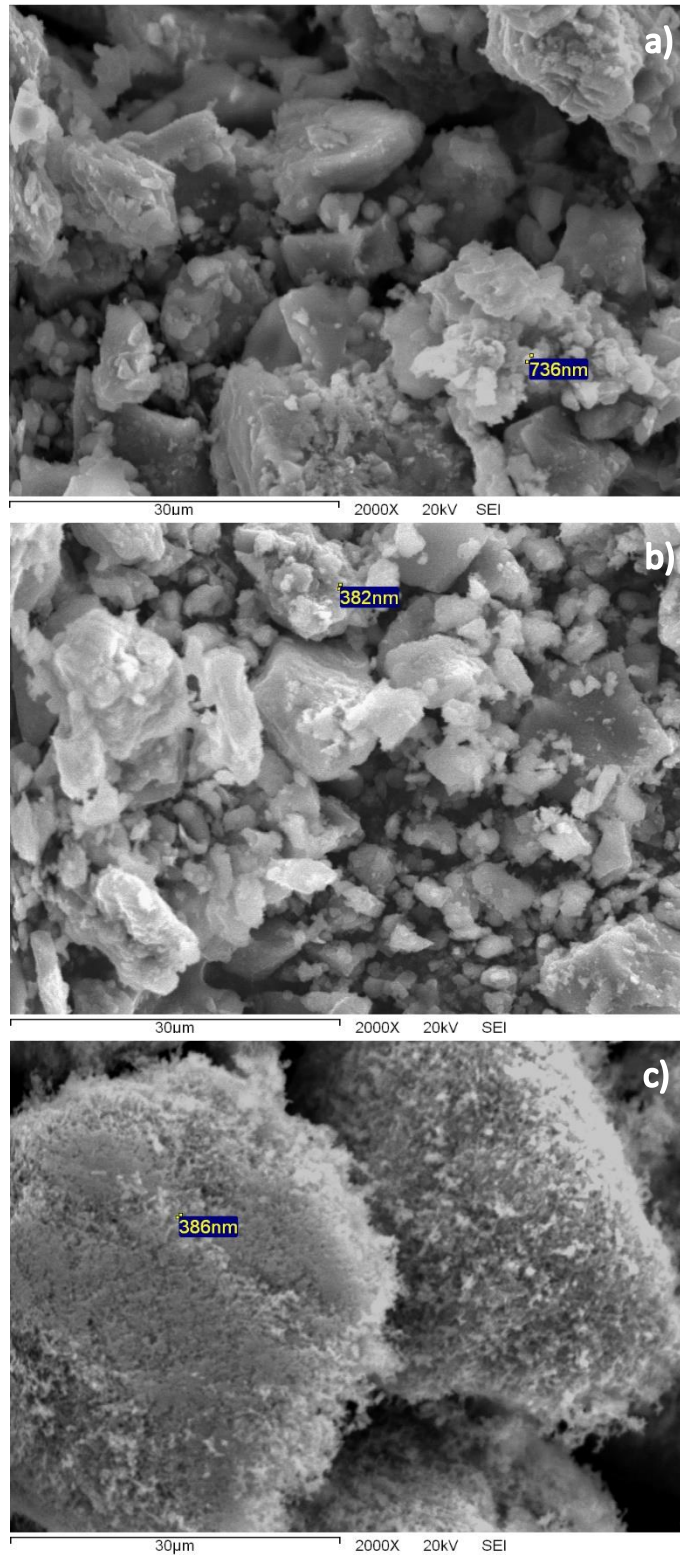


Figura 8. Imagen obtenida por MEB de polvo de TiO₂, tratado térmicamente a a) 400 °C, b) 500 °C, c) 900 °C.

Caracterización estructural por Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 9 exhibe los patrones de DRX de polvos de TiO_2 tratados térmicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas, así como los patrones de referencia de TiO_2 en las fases de rutilo y anatasa de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). La concordancia de los picos de difracción de las muestras con los picos correspondientes a las fases rutilo y anatasa es evidente, por lo que podemos concluir la obtención de una mezcla de dichas fases. Sin embargo, se observó que a medida que va aumentando la temperatura del tratamiento térmico existe una mayor proporción de la fase rutilo, de manera que a 900 °C solamente se obtuvo la fase de rutilo. Los resultados concuerdan con los reportados por Nie y col. (Nie, 2009). Adicionalmente, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, los picos de difracción son más agudos, indicando que aumenta el grado de cristalinidad de las fases de rutilo y anatasa del TiO_2 .

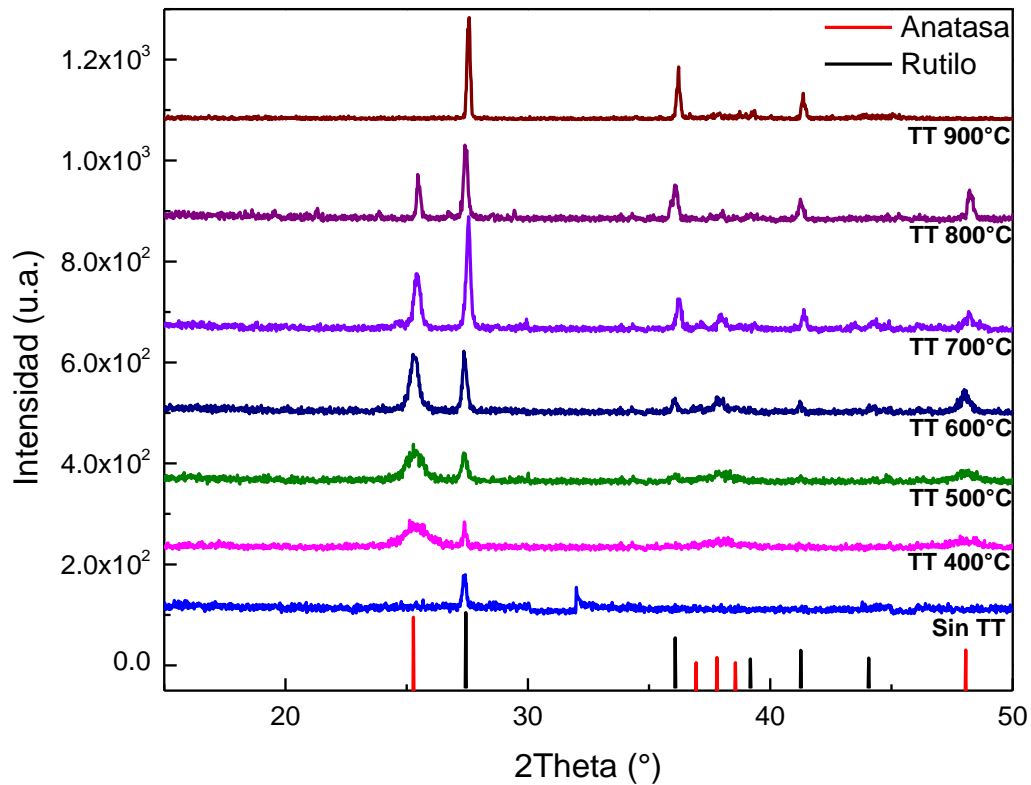


Figura 9. Patrones de DRX de polvos de TiO₂ los cuales fueron tratados térmicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas.

Caracterización Termoluminiscente

Efecto del tratamiento térmico

En la Figura 10 se muestran las curvas de brillo de pastillas de TiO₂ tratadas térmicamente (TT) a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas y expuestas a 500 Gy de radiación beta. Las curvas de brillo de las muestras TT a 400 y 500 °C presentan al menos 4 máximos principales, tres de ellos ubicados en posiciones similares, a 128 °C, 250 °C y 320 °C. La muestra de TiO₂ TT a 400 °C presenta un máximo más ubicado a 185 °C, el cual en la muestra TT a 500 °C

se desplaza a 200 °C. A partir de los 600 °C, la intensidad de TL de todos los máximos disminuye a medida que aumenta la temperatura del TT, de manera que a medida que aumenta la proporción de rutilo en la mezcla de fases, se apaga la señal de TL. La muestra TT a 900 °C, que corresponde a la fase de rutilo pura de acuerdo con el patrón de DRX, no presentó señal de TL. Las muestras de TiO₂ TT a 400 °C, 500 °C y 600 °C, que corresponden a muestras con mayor proporción de anatasa, presentaron la señal de TL más intensa. Estas últimas fueron seleccionadas para continuar con la caracterización termoluminiscente.

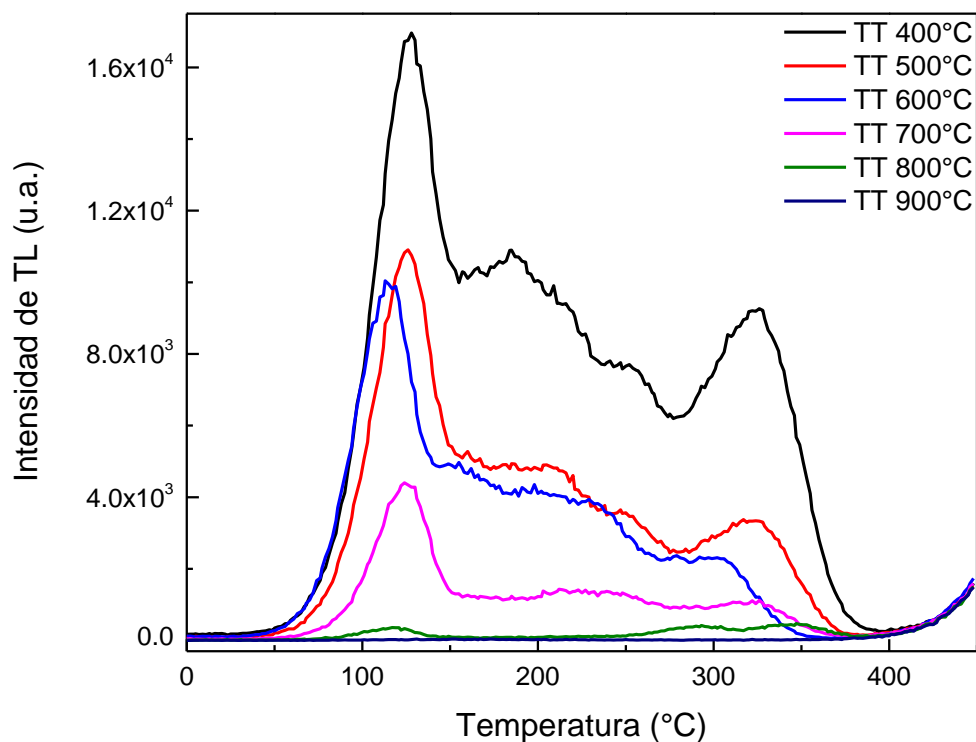


Figura 10. Curvas de brillo de TiO₂ de pastillas TT a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante 24 horas y expuestas a 500 Gy de radiación beta.

Reusabilidad

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos tras diez ciclos de irradiación-lectura de pastillas de TiO_2 TT a 400 °C, 500 °C y 600 °C, las cuales fueron irradiadas con una dosis de 500 Gy de radiación beta. En la Figura se puede observar que la muestra de TiO_2 TT a 500 °C fue la que presenta mayor estabilidad, con una variación de solamente el 4 % del primer al último ciclo. Esta muestra fue seleccionada para llevar a cabo la caracterización termoluminiscente completa. Este resultado nos indica la posibilidad de poder reutilizar el material para el monitoreo y medición de radiación. A partir de los 10 ciclos de irradiación lectura de la muestra de TiO_2 TT a 500 °C se calculó la dosis mínima detectable, obteniéndose un valor de 0.48577 Gy (Furetta y col., 1998).

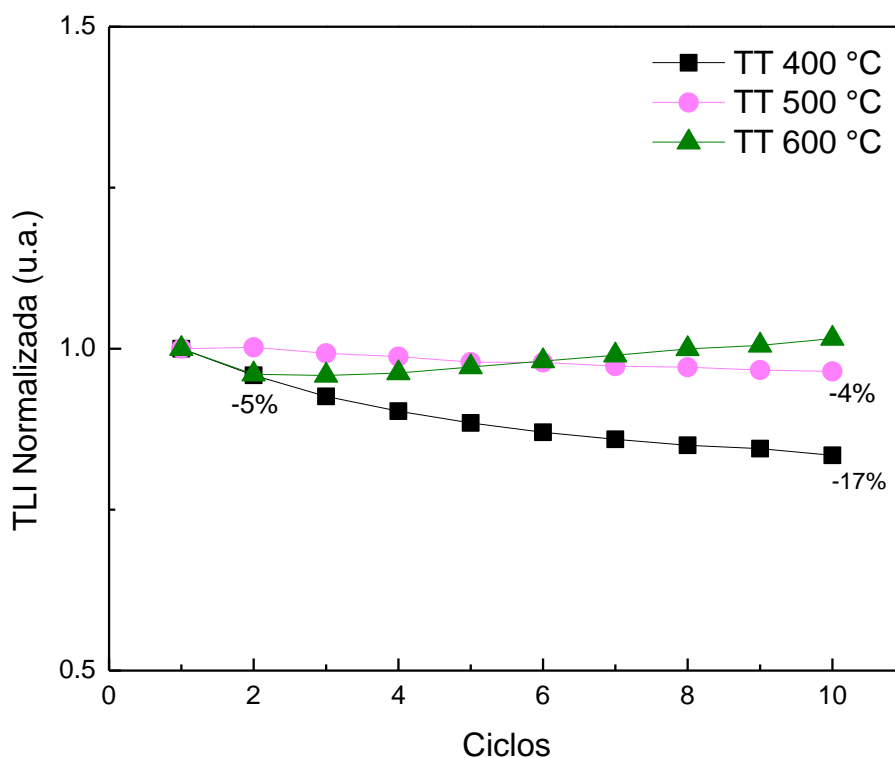


Figura 11. TLI Normalizada en función a los ciclos sucesivos irradiación-lectura de una muestra de TiO_2 TT a 400 °C, 500 °C y 600 °C durante 24 horas y expuestas a 500 Gy de radiación beta.

Dosimetría

En la Figura 12 se muestran las curvas de brillo de una pastilla de TiO_2 TT a 500°C por 24 horas, expuesta a diferentes dosis de radiación β en el intervalo de 25 hasta 3200 Gy. En la Figura se puede observar que, para las dosis utilizadas, la TL aumenta conforme aumenta la dosis de exposición con partículas beta. El máximo dosimétrico, posicionado a los 310°C , no cambia al aumentar la dosis de irradiación, por lo que puede considerarse que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden.

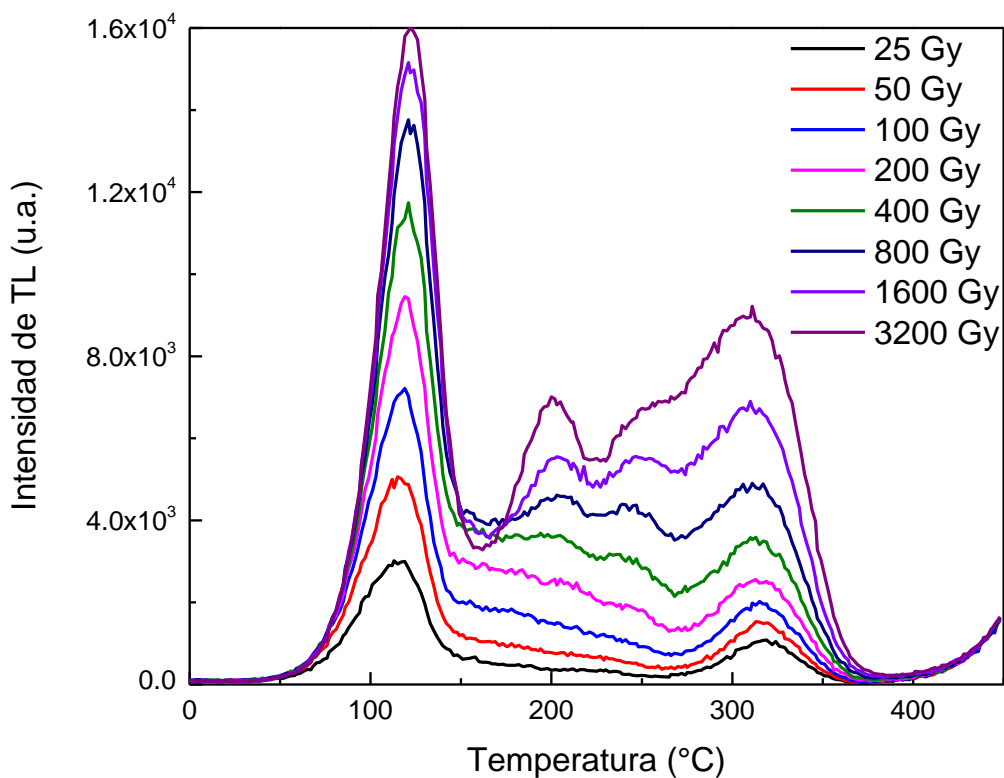


Figura 12. Curva de brillo de una muestra de TiO_2 TT a 500°C durante 24 horas, expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 25 hasta 3200 Gy.

La Figura 13 expone la dependencia de la TL integrada (TLI) en función de la dosis en el intervalo de 25 a 3200 Gy de radiación beta, calculada a partir de las curvas de brillo de la Figura 11. En ella se puede observar que la TLI de la pastilla de TiO_2 TT a 500 °C por 24 h exhibe un aumento con la dosis de irradiación, con una dependencia sublineal por debajo de 1 kGy, y para dosis mayores muestra un comportamiento con indicios de saturación. Los resultados indican que este material podría ser un candidato para ser utilizado en el área de dosimetría clínica.

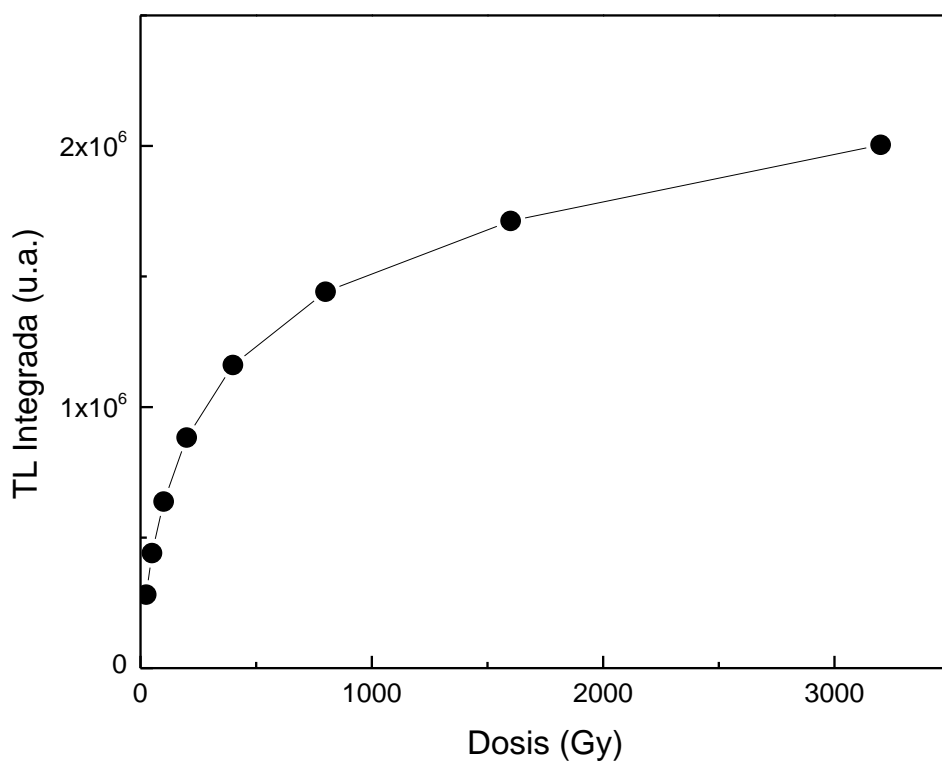


Figura 13. TL integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de 25 hasta 3200 Gy, de una pastilla de TiO_2 .

Desvanecimiento de señal TL (*Fading*)

En la Figura 14 se exhibe el desvanecimiento de la señal de TL de una muestra de TiO_2 TT a 500°C por 24 h, para cada tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. La dosis aplicada fue 500 Gy de radiación beta. La Figura 15 permite mostrar que la TLI experimenta un desvanecimiento de aproximadamente 30 % al alcanzar 48 horas después de la irradiación con partículas beta, y después de este tiempo, la señal tiende a estabilizarse. El resultado muestra que el TiO_2 sintetizado en este trabajo almacena la señal de TL adecuadamente, una característica que lo hace un buen candidato para ser utilizado como dosímetro termoluminiscente.

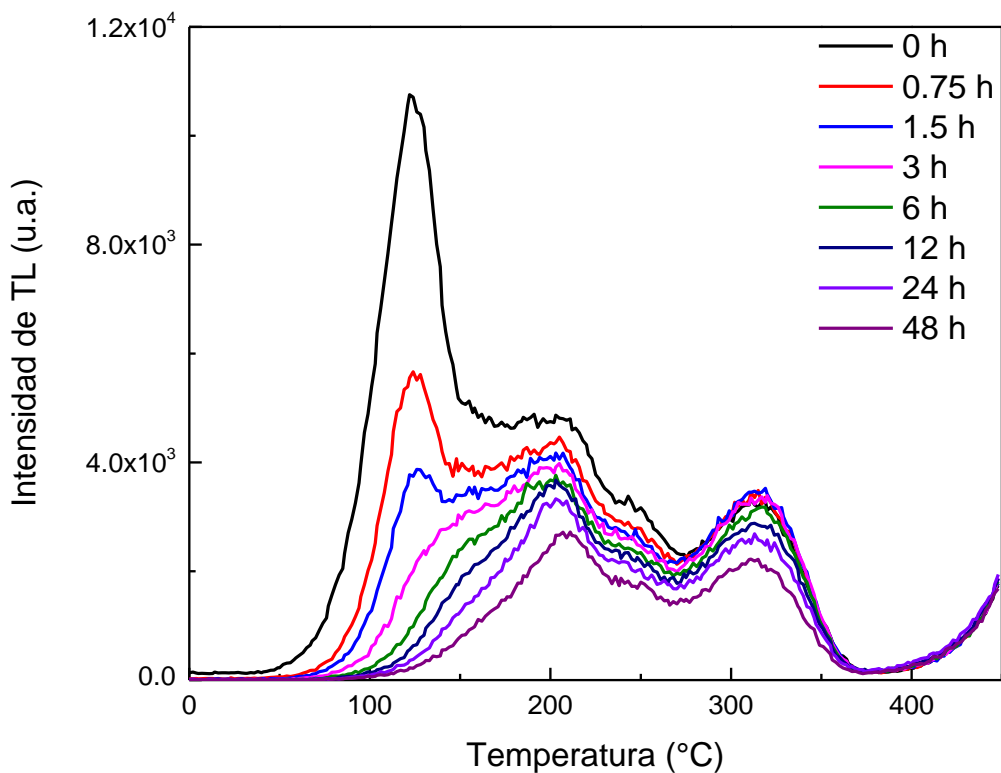


Figura 14. Desvanecimiento de la señal de TL de TiO_2 TT a 500°C durante 48 horas en función del tiempo de espera entre irradiación y lectura. La dosis de exposición fue 500 Gy de radiación beta.

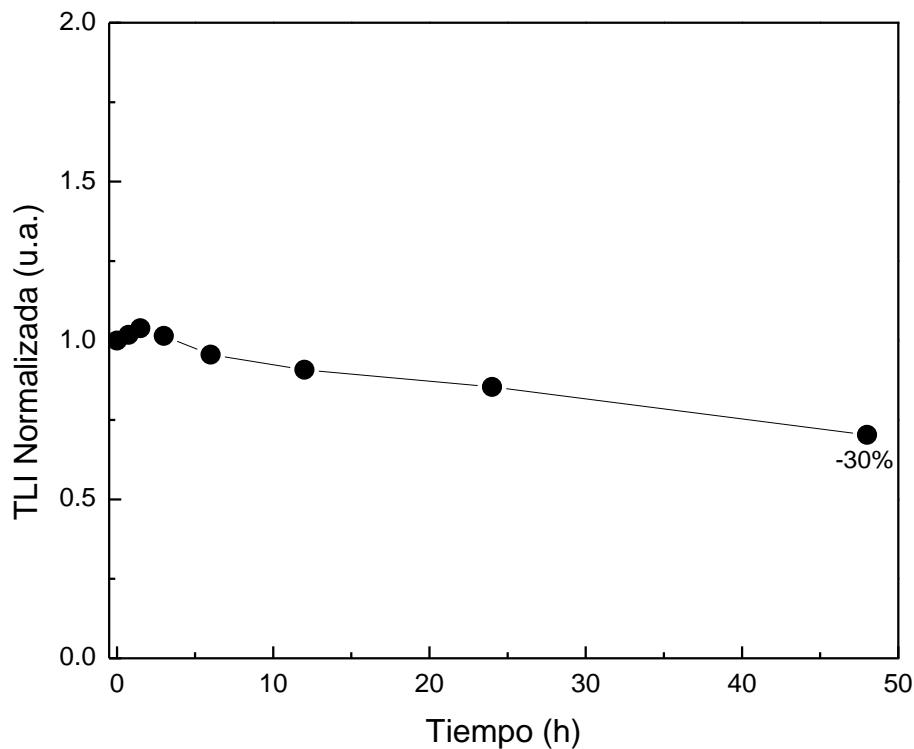


Figura 15. Curva de desvanecimiento de la TL integrada de TiO₂, como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL.

Experimentos de McKeever

Se aplicó el método de borrados parciales propuesto por McKeever para resolver el número de picos de TL individuales, cuya superposición genera la curva de brillo experimental (McKeever, 2015). La razón de calentamiento utilizada para los borrados parciales hasta cada una de las temperaturas, T_{stop} , y para la obtención de las correspondientes curvas residuales, fue 2 °C/s. Las muestras fueron irradiadas con 500 Gy de partículas beta.

La Figura 16 muestra la gráfica $T_M - T_{\text{stop}}$ de una muestra de TiO₂ TT a 500 °C durante 24 horas. La Figura muestra que la curva tiene una estructura compleja,

constituida de niveles de atrapamiento con cinética de distinto orden, con al menos 6 picos de emisión. Se puede observar que el material presenta tres tipos de trampas, ubicadas a 94 °C, 291 °C y 303 °C, que siguen una cinética de primer orden. A las temperaturas intermedias, el comportamiento de la gráfica $T_M - T_{stop}$ pudiera estar revelando la presencia de distribuciones continuas de trampas con máximo de densidad de atrapamiento muy cercano a trampas de primer orden.

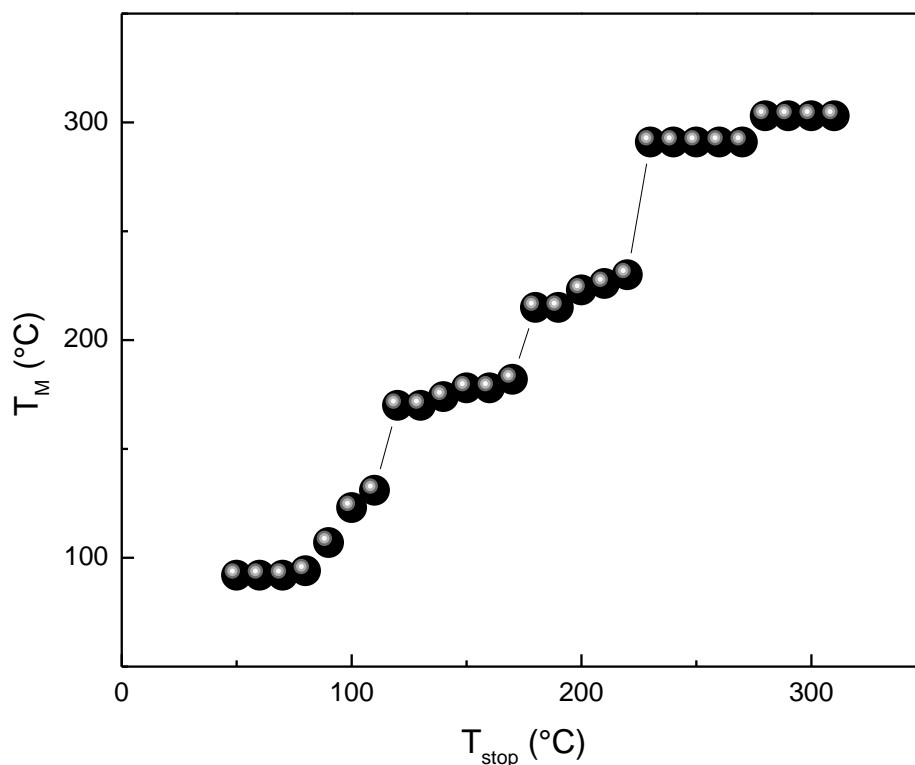


Figura 15. Gráfica $T_M - T_{stop}$ de una muestra de TiO_2 tratada térmicamente a 500 °C durante 24 horas. En los experimentos de McKeever, a partir de los cuales se obtuvo la gráfica se utilizó una razón de calentamiento de 2 °C/s y una dosis de irradiación de 500 Gy.

Número atómico efectivo

Para determinadas aplicaciones prácticas en dosimetría de radiaciones es de gran importancia conocer el número atómico efectivo (Z_{eff}) de los materiales termoluminiscentes, debido a proporciona información sobre la respuesta a la energía y la equivalencia o no del dosímetro respecto al medio a analizar. Por ejemplo, puede compararse el número atómico efectivo del material termoluminiscente con el número atómico efectivo correspondiente al tejido en contacto con el dosímetro (Furetta, 2003).

Debido a lo mencionado anteriormente, se procedió a calcular el Z_{eff} del TiO_2 de la siguiente manera:

Un mol de TiO_2 contiene 6.023×10^{23} átomos de Ti y el mismo número de moléculas de O_2 . El número de electrones en un mol de átomos está determinado por el número atómico multiplicado por el número de Avogadro. Por lo tanto, en un mol de TiO_2 , el número de electrones en el Ti y O está dado por:

$$n(\text{Ti}) = 6.023 \times 10^{23} (22) = 1.325 \times 10^{25},$$

$$n(\text{O}_2) = 6.023 \times 10^{23} (16) = 9.635 \times 10^{25}.$$

Así, el número de electrones en un mol de TiO_2 es 2.288×10^{25} .

El contenido parcial, a , de cada átomo es:

$$a_{\text{Ti}} = \frac{1.325 \times 10^{25}}{2.288 \times 10^{25}} = 0.579 \quad (19)$$

$$a_{\text{O}_2} = \frac{9.635 \times 10^{24}}{2.288 \times 10^{25}} = 0.421 \quad (20)$$

Después:

$$Z(\text{Ti})^{2.94} = 22^{2.94} = 8.846 \times 10^3$$

$$Z(\text{O}_2)^{2.94} = 16^{2.94} = 3.468 \times 10^3$$

En donde:

$$a_{\text{Ti}} \times Z(\text{Ti})^{2.94} = 0.579 \times 8.846 \times 10^3 = 5.121 \times 10^3$$

$$a_{\text{O}_2} \times Z(\text{O}_2)^{2.94} = 0.421 \times 3.468 \times 10^3 = 1.46 \times 10^3$$

Finalmente:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{a_{\text{Ti}} \times Z_{\text{Ti}}^{2.94} + a_{\text{O}_2} \times Z_{\text{O}_2}^{2.94}}$$

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{0.579(8.846 \times 10^3) + 0.421(3.468 \times 10^3)}$$

$$Z_{\text{eff}} = 19.89$$

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizó TiO_2 mediante un método químico de precipitación y posterior tratamiento térmico. El patrón de difracción revela que se obtuvo TiO_2 en una mezcla de fases rutilo y anatasa. Por medio de microscopia electrónica de barrido se observaron partículas con tamaños del orden de nanómetros de composición homogénea.

Las muestras de TiO_2 tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas fueron las que mostraron mejores características para dosimetría de radiaciones.

La curva de brillo de TiO_2 presentó al menos 4 máximos de TL principales a $128\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $310\text{ }^\circ\text{C}$. El máximo dosimétrico, posicionado a los $310\text{ }^\circ\text{C}$, no cambió al aumentar la dosis de irradiación, por lo que puede considerarse que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden. El resultado anterior se comprobó por el método de borrados parciales propuesto por McKeever, el cual reveló además que la curva de brillo está constituida por 6 picos individuales.

Los experimentos de McKeever indicaron que el material presentó tres tipos de trampas, ubicadas a $94\text{ }^\circ\text{C}$, $291\text{ }^\circ\text{C}$ y $303\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales experimentan una cinética de primer orden. El comportamiento de la gráfica $T_M - T_{\text{stop}}$ a temperaturas intermedias pudiera estar revelando la presencia de distribuciones continuas de trampas con máximo de densidad de atrapamiento muy cercano a trampas de primer orden.

La señal de TLI exhibió un aumento con la dosis de irradiación en el intervalo de 25 Gy a 3200Gy, con una dependencia sublineal por debajo de 1 kGy, y para dosis mayores mostró un comportamiento con indicios de saturación.

Las muestras presentaron una variación de solamente el 4 % de la TLI en 10 ciclos sucesivos de irradiación–lectura, y una dosis mínima detectable de 0.48577 Gy.

La señal de TL experimentó un desvanecimiento de aproximadamente 30 % al alcanzar 48 horas después de la irradiación con partículas beta, y después de este tiempo, la señal tendió a estabilizarse.

Se calculó el número atómico efectivo, Z_{eff} , resultando un valor de 19.89.

Los resultados anteriores muestran que el TiO_2 sintetizado en este trabajo presenta características adecuadas que lo hace un buen candidato para ser utilizado como dosímetro termoluminiscente en el área clínica.

PERSPECTIVAS

Para investigaciones futuras, se propone realizar un estudio mediante la incorporación de dopantes, esto con el fin de mejorar tanto la estabilidad como la sensibilidad del material.

Caracterizar estructural, morfológica y termoluminiscentemente los materiales dopados.

Llevar a cabo la deconvolución de las curvas de brillo con el fin de determinar los parámetros cinéticos de los estados de reatrapamiento involucrados en la emisión termoluminiscente.

Realizar estudios de fotoluminiscencia (FL) de los materiales sintetizados para tratar de relacionar los defectos responsables de la señal de FL con los posibles mecanismos involucrados en la respuesta termoluminiscente.

BIBLIOGRAFÍA

Azorín Nieto J. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*. México, D.F. Ediciones Técnico-Científicas SA de CV, (1990).

Azorín-Vega, J. C., Azorín-Nieto, J., García-Hipólito, M., & Rivera-Montalvo, T. *Thermoluminescence properties of TiO₂ nanopowder*. México, D.F. Radiation Measurements 42, 613 – 616 (2007).

Bos A.J.J. *Theory of thermoluminescence*. Radiation measurements 41, 45-56 (2007).

Brown T. L., LeMay H. E., Bursten J., Bruce E., y Burdge J. R. *Química: la ciencia central*. Novena edición. México. Editorial Pearson. Pág. 395 (2004).

Cernea, M.; Secu, M.; Secu, C. E.; Baibarac, M.; Vasile, B. S. *Structural and thermoluminescence properties of undoped and Fe-doped-TiO₂ nanopowders processed by sol-gel method*. Journal of Nanoparticle Research 13(1), 77-85 (2011).

Chen R., Mckeever S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific, (1997).

Fernández, P., Molina, A. *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Universidad de Granada, Departamento de Física Aplicada (2003).

Furetta C., Weng P. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific. USA. Pág. 5-23 (1998).

Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Battaglin G., Quaranta A., Deand G., Montechi M. *Structural and Optical Properties of Silver-Doped Zirconia and Mixed Zirconia-Silica Matrices Obtained by Sol-Gel Processing*. Chemistry of Materials 11, 814-821 (1999).

Huang, J.; Wang, M.; Zhao, J.; Gao, N.; Li, Y. *Application of concentrated TiO₂ sols for g-ray radiation dosimetry*. Applied Radiation and Isotopes 54, 475-481 (2001).

Maimone, A., Camero, S., Blanco, S. *Characterization of titanium oxide obtained by heat treatment and electrochemical anodized*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 3, 189-200 (2015).

McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*; World Scientific: New Jersey (1985).

McKeever S. W. S. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*; Nuclear Technology Publishing: Inglaterra (1995).

Mendoza Anaya, D., Salas, P., Angeles Chávez, C., Pérez Hernández, R., Castaño, V. M. *Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes*. REVISTA MEXICANA DE FÍSICA 50 SUPLEMENTO 1, 12–16 (2004).

Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G., Sohlberg, K. *International Journal of Photoenergy* 2009, 1-22 (2009).

Ortega Aramburu, X., Jorba Bisbal, J. *Radiaciones Ionizantes. Utilización y Riesgos I*. Ediciones UPC. 2da Edición Barcelona, España. (1994).

Pal M., Pal U., Chernov V., Meléndrez R., and Barboza-Flores M. *Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Properties of β -Irradiated TiO₂:Yb Nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9, 1851–1857 (2009).

Preciado F. S. L. *Caracterización dosimétrica de diamantes crecidos por los métodos HPHT y CVD, previamente expuestos a partículas beta y ultravioleta*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. México. Pág. 19-23. (2008).

Smith WF. *Ciencia e ingeniería de materiales, tercera edición*. Aravaca, Madrid. Pág. 15-73 (2004).

ANEXOS

Resultados obtenidos a partir de este proyecto:

- Evaluation of thermoluminescent properties of TiO₂ synthesized by the method of CBD for use as a radiation detector and dosimeter high doses - XVI Simposio Internacional de Dosimetría de Estado Sólido I (ISSSD2016).
- Synthesis and Thermoluminescence Properties Of New TiO₂ Phosphors For High Doses Detectors And Dosimeters – XXVI International Materials Research Congress (IMRC2017).