

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

**Modulación Mediante Tratamientos Térmicos de las  
Curvas de Brillo Termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> para el  
Desarrollo de Dosímetros de Radiación Ionizante**



**Christian Javier Salas Juárez**

**Hermosillo, Sonora**

**Mayo del 2016**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



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

## **APROBACIÓN DE TESIS**

Los miembros del Jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Christian Javier Salas Juárez han dictaminado:

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

---

Dr. Rodolfo Bernal Hernández  
Presidente

---

Dra. Catalina Cruz Vásquez  
Secretaria

---

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano  
Sinodal

---

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses  
Sinodal externo

---

Dra. Alma Ruth García Haro.  
Suplente

## DEDICATORIAS

Doy gracias,

A mi Familia. Gracias **Padres** por todo su apoyo incondicional para lograr siempre mis metas y objetivos. Todo esto es gracias a ustedes, por su sacrificio y dedicación. A mis **Hermanos**, por ser parte de mi motivación para seguir esforzándome.

A **Diana Brau**. No tengo espacio para agradecerte los grandes momentos juntos, tu apoyo y cariño. Siempre en mis pensamientos e inspiración... Te quiero mucho.

A **Jaudiel Salado**. Gracias por ser ese Amigo y guía que está conmigo en todo momento, por tus palabras de aliento y una fortaleza en mi vida. Sin duda alguna, el mejor... Gracias.

A **Carmen Camacho**, nadie mejor que tu conoce este trabajo de Tesis. Gracias por tu compañía y apoyo todo este tiempo, como compañera y amiga. Gracias

## AGRADECIMIENTOS

A mi alma Máter: **Universidad de Sonora**, por permitirme formarme como profesionista y darme las mejores herramientas para superarme..

Un enorme agradecimiento a mi asesor y director: **Dr. Rodolfo Bernal Hernández**. Gracias por su asesoría y permitirme formar una amistad con usted, siempre será un orgullo aprender de los mejores. Gracias Dr. Rodolfo.

No tengo palabras para agradecer a la **Dra. Catalina Cruz Vázquez**, por su asesoría y valiosa ayuda en todo momento, por sus atenciones y amistad. Mil Gracias.

A los miembros del comité evaluador, Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano, Dr. Víctor Castaño Meneses y Dra. Alma Ruth García por la revisión de este trabajo.

Al **Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales**, que orgullosamente pertenezco. Una mención especial para **Dra. Silvia Burrel** por sus consejos, regaños y amistad. A mis amigos y compañeros: Dra. Alma García Jorge Iriquí, Raúl Avilés, Aidé Bustamante, Iván Castro y Flor Escobar por su amistad.

A Maestros y compañeros en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, en especial a mis compañeros de Maestría: María Landavazo y Octavio Serna.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo financiero para la realización de mi tesis.

La ciencia no es solo una disciplina de razón,  
sino también de romance y pasión.

**Stephen Hawking**

## INDICE

	Página
ÍNDICE.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABLAS.....	15
OBJETIVOS.....	16
RESUMEN.....	18
INTRODUCCIÓN.....	19
ANTECEDENTES.....	20
Luminiscencia.....	20
Estructura cristalina y defectos.....	25
Termoluminiscencia.....	28
Primera etapa: irradiación.....	30
Segunda etapa: calentamiento.....	31
Modelo de Randall Wilkins.....	32
Modelo de Garlick-Gibson.....	36
Características generales de las curvas de brillo de primer y segundo orden.....	38
Picos de primer orden.....	38
Picos de Segundo Orden.....	42
Métodos experimentales para evaluar los parámetros termoluminiscentes.....	43
Método de Levantamiento Inicial.....	44
Método Basado en Diferentes Razones de calentamiento.....	45
Dosimetría de radiaciones.....	46
Dosimetría termoluminiscente.....	47
Método sol-gel.....	48
Catalizadores en sol-gel.....	51
Propiedades de SiO <sub>2</sub> .....	53

Estructura cristalina de SiO <sub>2</sub> .....	54
Defectos en SiO <sub>2</sub> .....	57
Termoluminiscencia de SiO <sub>2</sub> .....	60
<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>62</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>68</b>
Síntesis de SiO <sub>2</sub> por catálisis ácida.....	68
Difracción de rayos X (DRX).....	69
Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	70
Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	71
Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	71
Caracterización termoluminiscente de SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido.....	72
Reusabilidad.....	76
Dosimetría Termoluminiscente.....	78
Dosimetría Afterglow.....	80
<i>Fading</i> .....	83
Número atómico efectivo.....	85
Experimentos de Mckeever .....	87
Determinación de Parámetros Cinéticos.....	88
Métodos basados en la forma de la curva de brillo.....	89
Método del levantamiento inicial.....	90
Método Basado en Diferentes Razones de calentamiento.....	91
Determinación del tiempo de vida media y probabilidad de escape.....	93
Síntesis de SiO <sub>2</sub> :X (X: Eu, Cu, Na, Mg) por catálisis ácida.....	95
Caracterización termoluminiscente de SiO <sub>2</sub> :X (X: Eu, Cu, Na, Mg) sintetizado en medio ácido.....	96
Reusabilidad de SiO <sub>2</sub> :Eu.....	102



<b>Síntesis de SiO<sub>2</sub> mediante catálisis básica.....</b>	<b>105</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>107</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>112</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1	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; $\beta$ es la razón de calentamiento; y $t$ es el tiempo (McKeever 1985).	24
2	Estructura de $\text{SiO}_2$ obtenido durante un calentamiento y enfriamiento controlado para la formación de materiales cristalinos (a), en comparación de materiales amorfos durante un calentamiento y enfriamiento repentino o descontrolado (b).	26
3	Defectos intrínsecos y extrínsecos que pueden estar presentes en las estructuras cristalinas.	27
4	Representación esquemática de procesos que pueden ocurrir en la estructura cristalina por la irradiación.	31
5	Esquema de los fenómenos causados por el calentamiento de un cristal irradiado.....	32
6	Curva de brillo con un solo máximo de emisión termoluminiscente. Los datos para la gráfica se generaron con una simulación usando el software MathCad versión 15.0, Se muestran los parámetros para el cálculo del factor geométrico (McKeever, 1985).	39
7	Simulación usando MathCad, de curvas de brillo de primer orden (modelo de Randall y Wilkins) con diferentes concentraciones iniciales de portadores de carga atrapados, $n_0$ , lo que equivale a diferentes dosis de irradiación	39
8	Simulación con MathCad de curvas de brillo para distintos valores de la energía de activación E.	40

---

9	Simulación con MathCad de curvas de brillo de primer orden variando el factor de frecuencia $s$	41
10	Curvas de brillo de primer orden simuladas en MathCad, para distintos valores de la razón de calentamiento.	42
11	Simulación usando MathCad, de curvas de brillo de Segundo orden (modelo de Garlick y Gibison) con diferentes concentraciones iniciales de portadores de carga atrapados, $n_0$ , lo que equivale a diferentes dosis de irradiación	43
12	Levantamiento inicial en una curva de brillo, tomando en cuenta 15 % del levantamiento.	45
13	Descripción esquemática del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales mediante de hidrolisis y condensación en diferentes matrices.	51
14	Representación del tetraedro de $\text{SiO}_4$ como unidad básica de la estructura del $\text{SiO}_2$ . En el centro de se muestra el átomo de Silicio con una hibridación $sp^3$ y ligado a 4 átomos de Oxígeno	54
15	Diagrama de fase de $\text{SiO}_2$ .	55
16	Estructura cristalina de $\beta$ -Cristobalita en el sistema FCC	57
17	Ejemplo de defectos puntuales en vidrio : a) Red de $\text{SiO}_2$ , (b) Impurezas en uniones de oxígeno; (c) Vacancia de Oxígeno; (d) Impurezas sustitucionales; (e) Oxígenos intersticiales.	59
18	Diagrama esquemático de (a) vacancia de Oxígeno, (b) Centro E' y Centro E'' sitio (weeks1994).	
19	a) Fotomultiplicador; B) fuente de irradiación de $^{90}\text{Sr}$ ; C) apertura de colocación de muestras; d) Unidad de control	65
20	Colocación de los polvos sintetizados en los portamuestras del sistema Risø.	66
21	Obtención de cristales de $\text{SiO}_2$ mediante gelación en catálisis ácida. A) Solución inicial de la mezcla de los precursores antes de su gelación, B) gelación de TEOS a 24 h de reacción	68

---

22	Difractograma de SiO <sub>2</sub> obtenido por el método de Sol-Gel en catálisis ácida tratado térmicamente en aire a 600 °C durante 6. Las líneas azules corresponden a la referencia ICDD # 30-0449, correspondiente a la fase cristobalita.	69
23	Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (SEM) de SiO <sub>2</sub> sintetizado mediante reacción ácida y tratado térmicamente en aire a 600 °C durante 6. La micrografía se obtuvo con un factor de amplificación de 2000.....	70
24	Espectros de XPS de tratado térmicamente a 600°C durante 6 horas.	72
25	Curvas de brillo termoluminiscente de SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 o 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta.	74
26	Curvas de brillo termoluminiscentes de SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta.	74
27	Curvas de brillo de una muestra de SiO <sub>2</sub> tratada térmicamente en aire a 600 °C durante 6 h, obtenidas en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta	77
28	Termoluminiscencia integrada de una muestra de SiO <sub>2</sub> tratada térmicamente en aire a 600 °C durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.	77
29	Curvas de brillo termoluminiscente de muestras de SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a 600 °C por 6 h, expuestas a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.	79
30	Termoluminiscencia integrada (TLI) en función de la dosis de	

muestras de SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a 600 °C por 6 h.	79
31 Termoluminiscencia integrada (TLI) SiO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a 600 °C por 6 h, correspondiente a la respuesta lineal	80
32 Curvas de afterglow obtenidas al exponer muestras de SiO <sub>2</sub> a diferentes dosis de irradiación con partículas beta	82
33 Afterglow integrado en función de la dosis, en el rango desde 0.5 hasta 8 256 Gy.....	82
34 Afterglow integrado en función de la dosis, en el rango desde 0.5 hasta 8 Gy, correspondiente a la región de dependencia lineal.	83
35 Curvas de brillo termoluminiscente de SiO <sub>2</sub> expuesto a 50 Gy de irradiación con partículas beta, obtenidas después de diferentes intervalos de tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de termoluminiscencia.	
36 Termoluminiscencia (TL) Integrada normalizada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL, de muestras de SiO <sub>2</sub> expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.	85
37 Gráfica TM–Tstop de una muestra de SiO <sub>2</sub> tratada térmicamente a 600 °C durante 6 h. 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 50 Gy	88
38 Curva de brillo de una muestra de SiO <sub>2</sub> tratada térmicamente a 600 °C durante 6 h, obtenida luego de ser expuesta a 50 Gy de radiación beta. Se muestran los parámetros $\delta=39$ , $\omega=82$ , $T_m= 171$ °C, $T_1=128$ °C, $T_2= 210$ °C.	90
39 Curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de SiO <sub>2</sub> tratada térmicamente a 600 °C durante 6 h, obtenidas a dos razones de calentamiento distintas. Previo a cada lectura de termoluminiscencia, la muestra fue expuesta a 50 Gy de radiación beta.	92

- 40 Curva de decaimiento de luminiscencia persistente de una muestra de SiO<sub>2</sub> ajustada a dos funciones para la determinación del tiempo de vida media  $\tau$  y la probabilidad de escape  $p$ . 95
- 41 Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> con diferentes impurezas sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. 97
- 42 Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub>:Eu sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 y 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. 99
- 43 Curvas de brillo termoluminiscentes de SiO<sub>2</sub>:Eu sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta. 100
- 44 Curvas de brillo termoluminiscentes de SiO<sub>2</sub>:Eu sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta. 102
- 45 Curvas de brillo de una muestra de SiO<sub>2</sub>:Eu tratada térmicamente en aire a 600 °C durante 6 h, obtenidas en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta. 103
- 46 Termoluminiscencia integrada de una muestra de SiO<sub>2</sub>:Eu tratada térmicamente en aire a 600 °C durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta. 103
- 47 TL integrada medida en 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura, de muestras de SiO<sub>2</sub>:Eu tratadas térmicamente a 700 °C durante 6 h. La muestra se irradió a 25 Gy para cada ciclo. 104
- 48 Termoluminiscencia integrada de una muestra de SiO<sub>2</sub>:Eu tratada

- térmicamente en aire a 700 °C durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.... 105
- 49 Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio básico y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 o 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. 106

## TABLAS

Tabla.		Pág..
1	Clasificación de la luminiscencia en términos de la fuente de excitación.	22
2	Clasificación de las formas cristalinas de los cristales SiO <sub>2</sub>	56
3	Análisis elemental de muestra de SiO <sub>2</sub> sintetizado en vía ácida por el método Sol-Gel.	71



## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Modular la curva de brillo termoluminiscente de  $\text{SiO}_2$  sintetizado por el método de Sol-Gel a través de tratamientos térmicos para determinar la mejor condición en el desarrollo de dosímetros de radiación.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Sintetizar  $\text{SiO}_2$  a partir del método Sol-Gel mediante catálisis ácida y básica.
- Caracterizar estructuralmente y morfológicamente las muestras sintetizadas, mediante las técnicas de DRX, MEB, EDS y XPS.
- Tratar térmicamente en atmosfera de aire las muestras de  $\text{SiO}_2$  a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado.

- Medir la respuesta termoluminiscente de las muestras de  $\text{SiO}_2$  con los diferentes tratamientos aplicados.
- Evaluar el  $\text{SiO}_2$  como posible dosímetro de radiación.

## RESUMEN

Se sintetizó  $\text{SiO}_2$  a partir del método sol-gel mediante catálisis ácida. La difracción de rayos X mostró que se obtuvo  $\text{SiO}_2$  en fase cristobalita con apilamientos de tridimita. Se estudió el efecto de diferentes condiciones de tratamientos térmicos sobre las propiedades termoluminiscentes de las muestras sintetizadas. Las muestras de  $\text{SiO}_2$  que mostraron mejores características para dosimetría de radiaciones fueron las tratadas térmicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. Para estas muestras se obtuvo una variación del 18 % de la termoluminiscencia (TL) integrada en 10 ciclos sucesivos de irradiación – lectura de TL, y una dosis mínima detectable de 0.0692 Gy. La TL integrada como función de la dosis presenta un comportamiento lineal en el rango desde 0.5 hasta 128 Gy. La señal termoluminiscente (*fading*) de la muestra de  $\text{SiO}_2$  disminuye muy poco en las primeras horas, tendiendo a estabilizarse después de 3 días, con una pérdida de 19.5 % a los 6 días. Los resultados presentados en esta tesis son evidencia experimental de que es posible modular la forma de las curvas de brillo del  $\text{SiO}_2$  sintetizado en catálisis ácida, por medio de tratamientos térmicos variando el tiempo y la temperatura de los mismos. Esto es de gran relevancia, ya que se tiene un mismo material cuyas características termoluminiscentes pueden diseñarse de acuerdo al requerimiento de aplicaciones específicas. También se sintetizó  $\text{SiO}_2$  mediante catálisis básica, en las que no se observaron cambios significativos de las curvas de brillo al aplicar condiciones de tratamiento térmico similares a las aplicadas a las muestras sintetizadas mediante catálisis ácida.

## INTRODUCCIÓN

Debido al incremento en el uso de las radiaciones ionizantes, es necesario el monitoreo de los campos de radiación y la dosis de exposición en las instalaciones en las que se utilizan. Diferentes aplicaciones implican el uso de diferentes tipos y dosis de radiaciones. La Dosimetría de Radiaciones se encarga de la medida de las dosis absorbidas por un material o tejido como consecuencia de su exposición a radiaciones ionizantes. A través de la dosimetría termoluminiscente, que es dosimetría basada en el fenómeno de termoluminiscencia (TL), se pueden detectar y medir radiaciones.

Entre los materiales termoluminiscentes más investigados en relación a su aplicación como dosímetros se encuentran los halogenuros alcalinos, incluyendo LiF, KBr, KCl, y LiMgF<sub>3</sub>. En la última década, se han propuesto para fines dosimétricos materiales semiconductores, tales como ZnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, los materiales propuestos no satisfacen todas las necesidades requeridas en las distintas aplicaciones de dosimetría. Por tal razón, es necesario el desarrollo de nuevos materiales dosimétricos, y mejorar los ya existentes.

El SiO<sub>2</sub> es el material más abundante en la tierra. Inicialmente fue estudiado como ópalo natural para relacionarla con su origen y el tipo de irradiación expuesta. (Meakins, 1978). Fue hasta 1985 cuando donde Hujimura y Yamashita reportaron que el SiO<sub>2</sub> natural podría ser usado como dosímetro termoluminiscente por la

ubicación de sus máximos luminiscentes alrededor de 150 °C, 230 °C y 303 °C, pero de muestra a muestra pueden variar las formas de sus curvas, por lo que se tienen problemas de es un inconveniente para la reproducibilidad.

Una de las ventajas del SiO<sub>2</sub> es que puede obtenerse de materia sintética, y así tener un control en el proceso para una mejor reproducibilidad de las curvas de brillo de muestra a muestra. Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de SiO<sub>2</sub> es el método de Sol-Gel.

De esta manera (mediante sol-gel), puede obtenerse SiO<sub>2</sub> para aplicarse en dosimetría de radiaciones. Mediante la modificación del método de síntesis, es posible modular la estructura de la curva de brillo, para el requerimiento que se busque cubrir. Una de las modificaciones más importantes que se pueden realizar en la síntesis de materiales, es el tipo de tratamiento térmico a utilizar.

En el presente trabajo de investigación se varió el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico de fósforos basados en SiO<sub>2</sub> para determinar la mejor condición en el desarrollo de dosímetros de radiación.

## **ANTECEDENTES**

### **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 *et al.*, 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.

<b>FENÓMENO LUMINISCENTE</b>	<b>EXCITACIÓN</b>
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos (ultravioleta (UV), 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 termoluminiscencia difieren en el periodo de tiempo que transcurre desde la absorción de energía hasta la emisión de luz. En la figura 1 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 *et al.*,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 1, si el tiempo de retardo  $t_c$  de 1 s, es fácil clasificar la emisión como fosforescencia. Sin embargo, para valores menores de  $t_c$  es más difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia (Furetta *et al.*, 1985).

Desde un punto de vista práctico, una manera clara de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia es estudiar el efecto de la temperatura sobre la luminiscencia. La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que la fosforescencia depende de la temperatura. 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 se muestra en la figura 1 (c), y es el decaimiento que inicia al tiempo  $t_r$ , cuando se detiene la excitación.



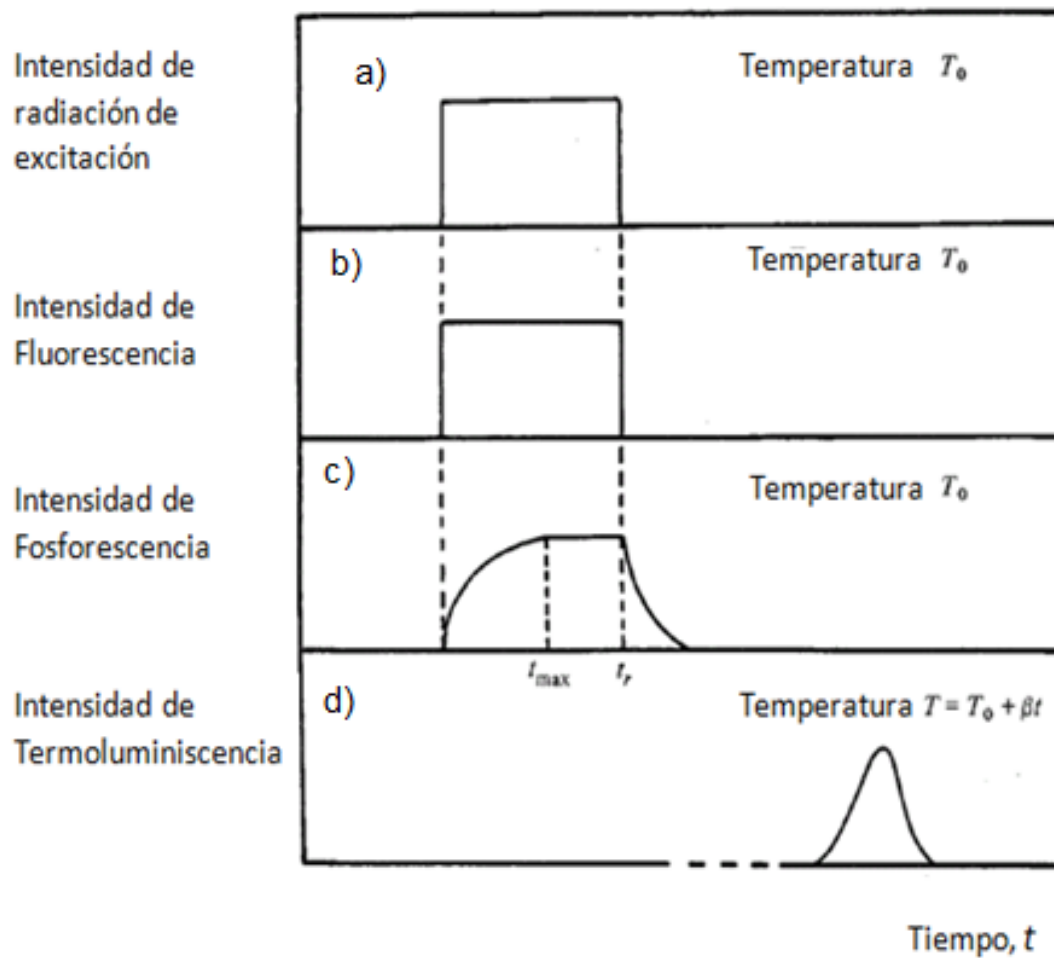


Figura 1. Relaciones entre la intensidad de la excitación (a) y la luminiscencia en fluorescencia (b), fosforescencia (c) y termoluminiscencia (d).  $T_0$  es la temperatura a la cual tiene lugar la excitación;  $\beta$  es la razón de calentamiento; y  $t$  es el tiempo (McKeever 1985).

## ESTRUCTURA CRISTALINA Y DEFECTOS

De acuerdo al 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 (Smith 2004).

Sin embargo, si pudiera obtenerse un cristal perfecto con las características descritas anteriormente, sus átomos estarían fijos y ubicados en posiciones bien definidas. Toda desviación de la estructura periódica perfecta de un cristal se llama defecto. En realidad no existen cristales perfectos y contienen varios tipos de defectos o imperfecciones que afectan a sus propiedades físicas (Smith, 2004)

Los materiales cristalinos presentan un ordenamiento a mayor alcance en comparación de los amorfos, además de su dependencia de la temperatura del tratado térmico a que son sometidos para alcanzar cierto grado de cristalinidad. En la Figura 2 se muestra el  $\text{SiO}_2$  al cual le fue aplicado una temperatura de sinterizado en comparación de una sin sinterizado.

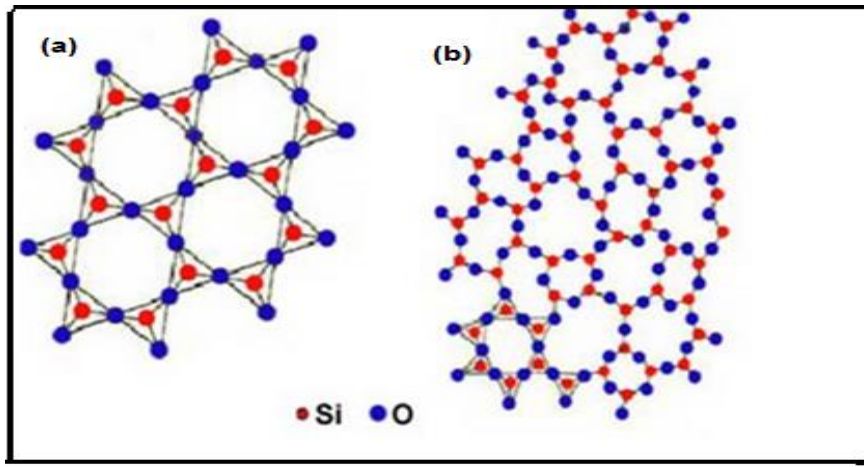


Figura 2. Estructura de SiO<sub>2</sub> obtenido durante un calentamiento y enfriamiento controlado para la formación de materiales cristalinos (a), en comparación de materiales amorfos durante un calentamiento y enfriamiento repentino o descontrolado (b).

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 de los cuales podemos clasificarlos en 3 tipos: Intrínsecos, extrínsecos y los producidos por la radiación ionizante (McKeever 1985).

Los defectos intrínsecos (Figura 3) 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 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

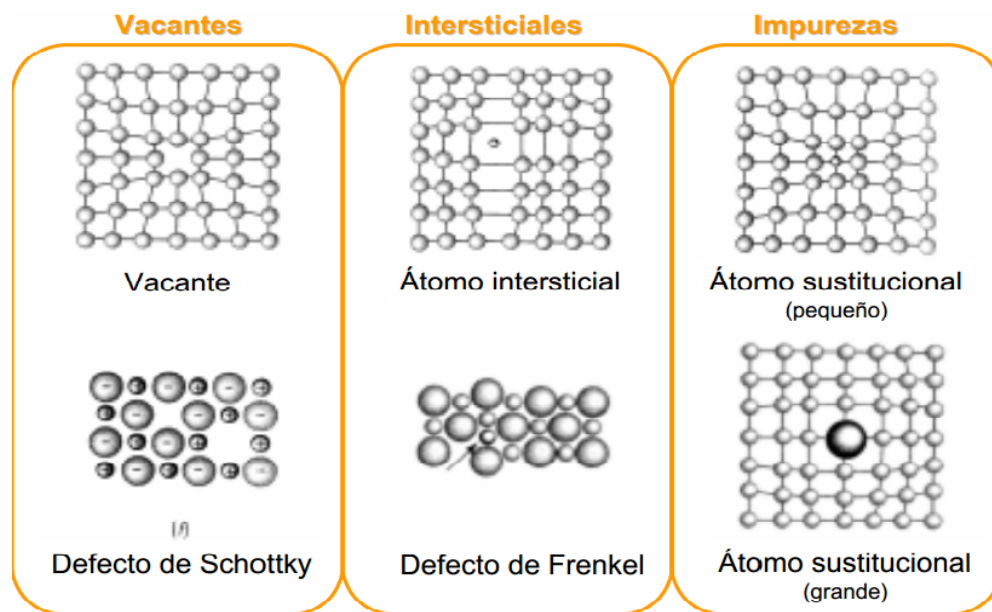


Figura 3. Defectos intrínsecos y extrínsecos que pueden estar presentes en las estructuras cristalinas.

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 vacancia. De esta manera podemos clasificar los centros de color:

- Centro F. Electrón atrapado en una vacancia de ion positiva.
- Centro V. Hueco atrapado en una vacancia de ion negativa.
- Centro  $V_k$ . Hueco atrapado en un par de iones negativos
- Centro  $V_3$ . Par de huecos atrapados en par de iones negativos.

## **TERMOLUMINISCENCIA**

La Termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmica estimulada es el fenómeno luminiscente que se observa en algunos semiconductores o aislantes al ser calentados previamente irradiados con radiación ionizante. Es conocido que la Termoluminiscencia 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  $\alpha$  y  $\beta$ , rayos X y  $\gamma$ ; 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 termoluminiscencia 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*.

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 termoluminiscencia (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 (termoluminiscencia).

**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 4a), o pueden regresar a la banda de valencia recombinándose ya sea radiativa (fluorescencia) o no radiativamente con huecos (Figura 4b), o pueden ser capturados en centros de color activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (Figura 4c): este último proceso es llamado radioluminiscencia (McKeever 1985).-

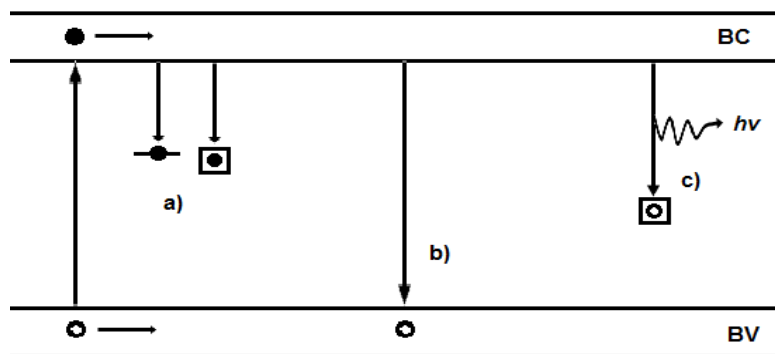


Figura 4. Representación esquemática de procesos que pueden ocurrir en la estructura cristalina por la irradiación.

## 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 ser reatrapados en defectos (Figura 5a), o pueden regresar a la banda de valencia y recombinarse radiativa o no radiativamente con huecos (Figura 5b) o recombinarse radiativamente en centros de color activados por huecos (Figura 5c). La luz emitida en estos procesos es la termoluminiscencia (McKeever, 1985).

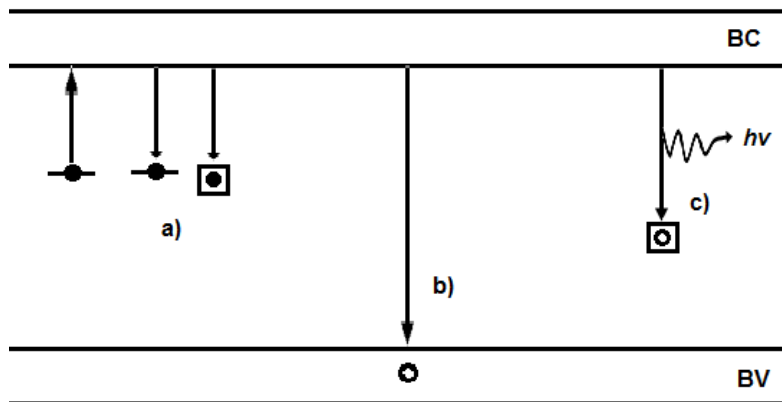


Figura 5. Esquema de los fenómenos causados por el calentamiento de un cristal irradiado.



## 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), es:

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

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann ( 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,  $\tau$ , 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  $\dagger$  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 ( $\beta$ ).
- Para un valor fijo de  $\beta$ ,  $T_M$  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.

Puede demostrarse que, para cinética de segundo orden:

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

El termino  $s' = s/N$  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:

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

Si se supone 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

### Picos de primer orden.

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 6).

La posición del máximo de emisión termoluminiscente ( $T_M$ ) no depende de la dosis es decir, es independiente de  $n_0$ , tal como se aprecia en la figura 7 que muestra la simulación mediante el software MathCad, de curvas de brillo de primer orden obtenidas a diferentes dosis de irradiación, observándose que no hay desplazamiento del máximo al aumentar la dosis.

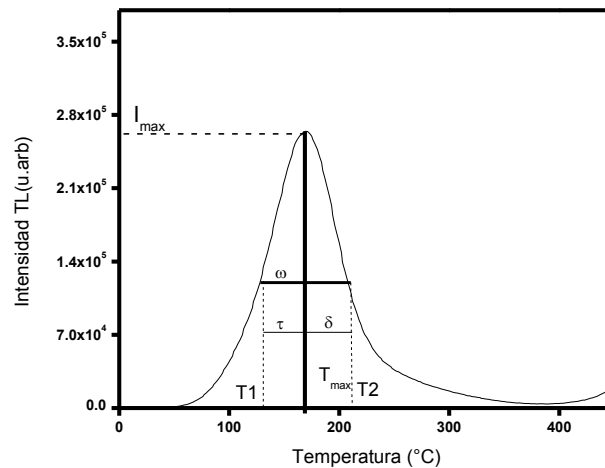


Figura 6. Curva de brillo con un solo máximo de emisión termoluminiscente. Los datos para la gráfica se generaron con una simulación usando el software MathCad versión 15.0, Se muestran los parámetros para el cálculo del factor geométrico (McKeever, 1985).

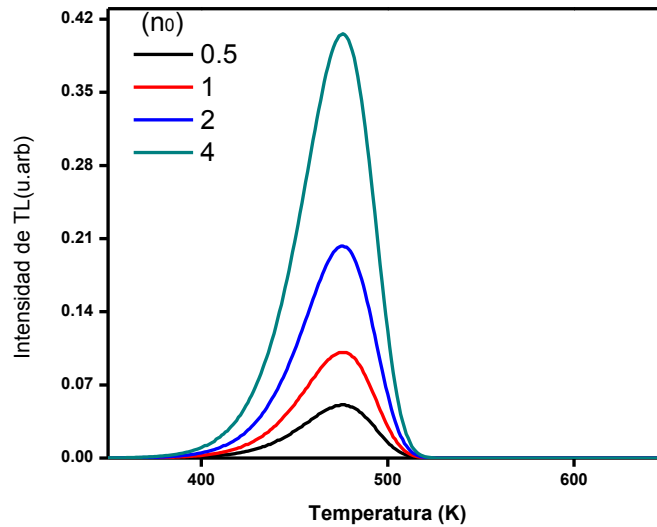


Figura 7. Simulación usando MathCad, de curvas de brillo de primer orden (modelo de Randall y Wilkins) con diferentes concentraciones iniciales de portadores de carga atrapados,  $n_0$ , lo que equivale a diferentes dosis de irradiación.

Otro parámetro a considerar es la energía de activación  $E$ . En la Figura 8 podemos observar el comportamiento de las curvas de brillo termoluminiscentes para diferentes valores de la energía de activación, mostrándose un corrimiento de los máximos de emisión termoluminiscentes hacia temperaturas mayores al aumentar los valores de  $E$ . Este corrimiento se puede entender teniendo en cuenta que a mayor valor en la profundidad de la trampa, se requiere más energía térmica para liberar de la misma los portadores de carga atrapados.



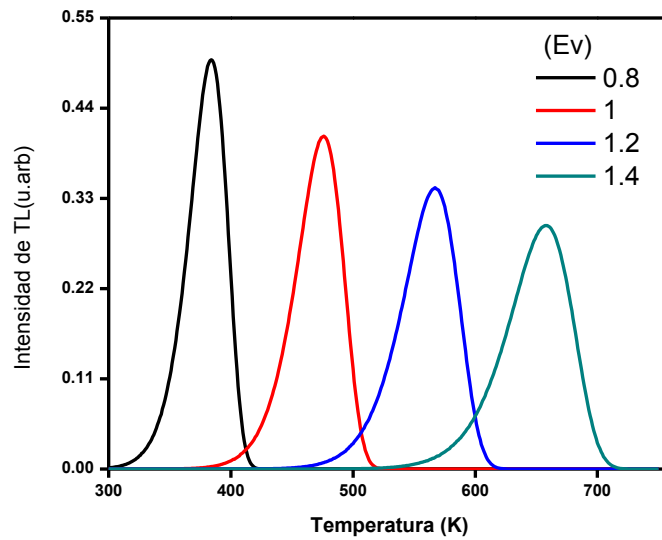


Figura 8. Simulación con MathCad de curvas de brillo para distintos valores de la energía de activación  $E$ .

En la figura 9 pueden observarse las curvas de brillo que se obtienen para distintos valores del factor de frecuencia  $s$ . En este caso, conforme el valor de  $s$  va disminuyendo se observa un corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores, indicando que a mayor valor de  $s$ , menor es la temperatura que se requiere para liberar los electrones atrapados.

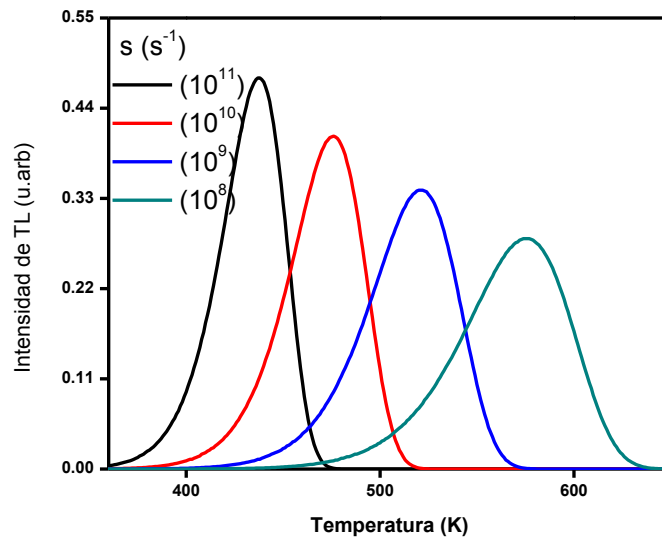


Figura 9. Simulación con MathCad de curvas de brillo de primer orden variando el factor de frecuencia  $s$ .

En la figura 10 se muestran el comportamiento de las curvas de brillo al variar la razón de calentamiento  $\beta$ . Puede observarse que el máximo de emisión termoluminiscente,  $T_M$ , se desplaza a temperaturas mayores si se incrementa la razón de calentamiento ( $\beta$ ).

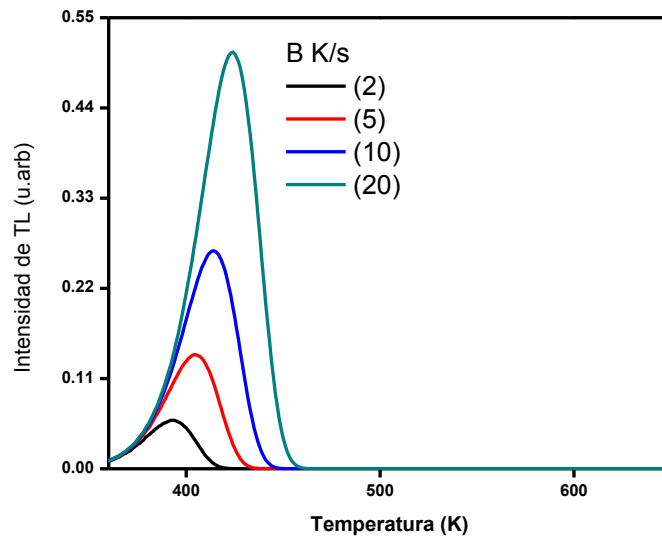


Figura 10. Curvas de brillo de primer orden simuladas en MathCad, para distintos valores de la razón de calentamiento.

### Picos de Segundo Orden

El modelo de Garlick y Gibson produce picos de termoluminiscencia prácticamente simétricos, con un factor de forma  $\mu \approx 0.52$ . La dependencia de las curvas de brillo de segundo orden al variar los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) en general siguen el mismo comportamiento que las curvas de brillo de primer orden (figuras 8 a la 9), pero a diferencia de lo que se observa de acuerdo al 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. Este comportamiento puede observarse en la figura 11.

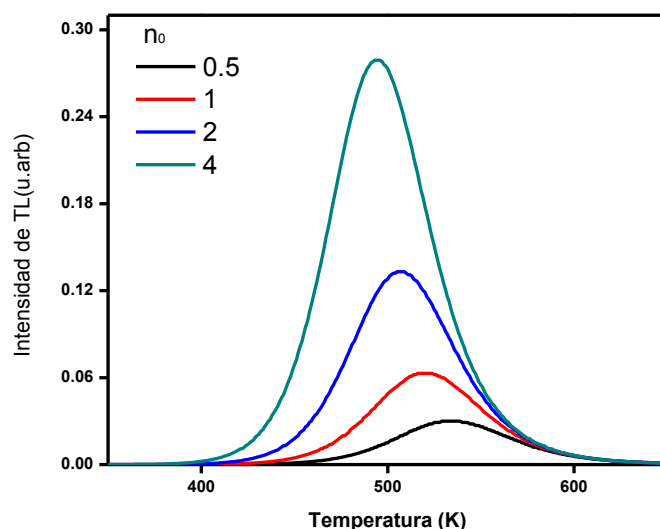


Figura 11. Simulación usando MathCad, de curvas de brillo de Segundo orden (modelo deGarlick y Gibison ) con diferentes concentraciones iniciales de portadores de carga atrapados,  $n_0$ , lo que equivale a diferentes dosis de irradiación

### **Métodos experimentales para evaluar los Parámetros Termoluminiscentes.**

En el estudio de las propiedades termoluminiscentes de un material, es de gran importancia la determinación de los parámetros cinéticos  $E$  (energía de activación),  $s$  (factor de frecuencia), y  $b$  (orden de la cinética). Anteriormente se explicó cómo estimar el orden de la cinética a partir de la geometría de las curvas de brillo. En esta sección se explican dos métodos utilizados para estimar los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia: el método del levantamiento inicial y el método basado en diferentes razones de calentamiento.

### **Método de Levantamiento Inicial.**

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

En la parte de baja temperatura de la curva de brillo, la cantidad de portadores de carga atrapados se puede considerar como constante, es decir, la dependencia con la temperatura es despreciable. Por lo tanto, a medida que aumenta la temperatura por arriba de temperatura crítica ( $T_C$ ), donde la correspondiente intensidad no debe ser mayor que el 15% de la intensidad máxima de toda la curva de brillo, la primera exponencial de la ecuación (9) aumenta, mientras que el segundo término se mantiene. A medida que aumenta la temperatura ( $T > T_C$ ), el segundo término disminuye. En la figura 12, se muestra la parte inicial de una curva de brillo. Mediante la consideración de que antes de  $T_C$  la concentración de electrones se mantiene constante, la emisión termoluminiscente se puede describir como:

$$I(T) \propto e^{-E/kT} \quad (19)$$

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

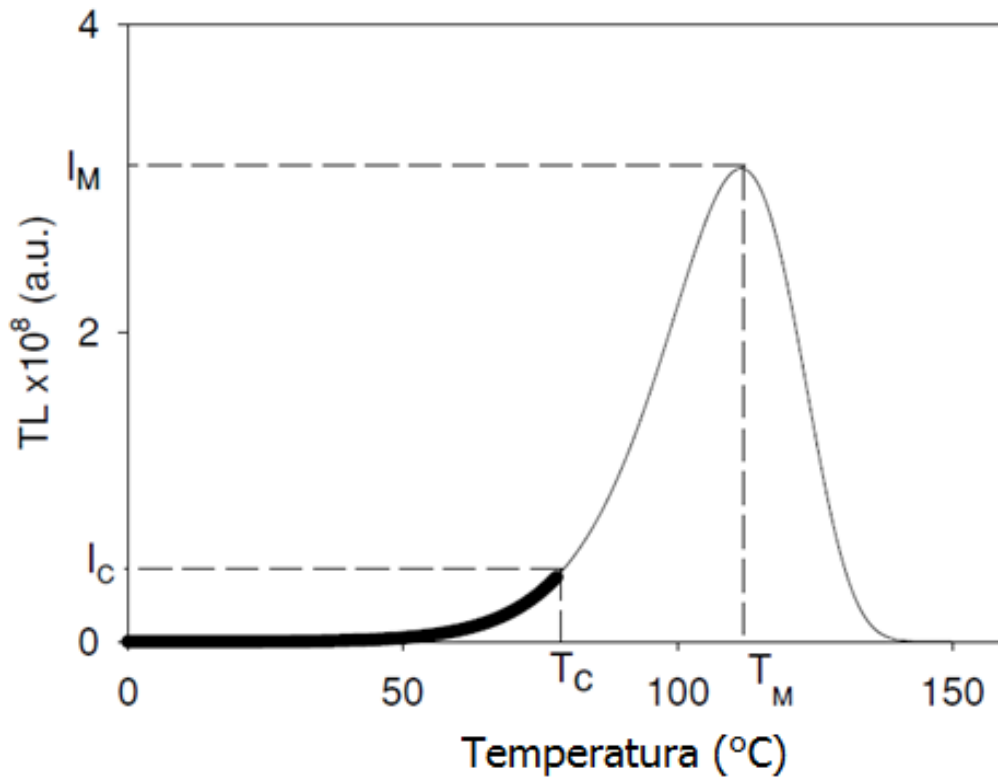


Figura 12. Levantamiento inicial en una curva de brillo, tomando en cuenta 15 % del levantamiento.

### **Método Basado en Diferentes Razones de Calentamiento.**

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

la condición del máximo expresada en la ecuación (10), y usando dos razones de calentamiento diferentes obtuvieron

$$\frac{\beta_1 E}{kT_{M_1}^2} = s e^{-E/kT} \quad (20)$$

$$\frac{\beta_2 E}{kT_{M_2}^2} = s e^{-E/kT} \quad (21)$$

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

$$E = k \frac{T_{M_1} T_{M_2}}{T_{M_1} - T_{M_2}} \ln \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{T_{M_2}}{T_{M_1}} \right)^2 \quad (22)$$

Donde,  $T_{M_1}$  y  $T_{M_2}$  son los valores correspondientes al máximo de la intensidad de TL para  $\beta_1$  y  $\beta_2$  respectivamente. El valor de  $s$  puede ser calculado sustituyendo el valor de  $E$  en cualquiera de las ecuaciones (20) o (21). (Mackeever, 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. (Borbón, 2008)

La unidad de medición para la dosis de radiación es el Gray, y su símbolo es Gy,  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ , equivalente a la absorción de un joule de energía ionizante por un

kilogramo de material irradiado. Antiguamente se utilizaba el rad (radiation absorbed dose, por sus siglas en ingles), que es la cantidad de radiación que se lleva a la absorción de  $1 \times 10^{-2}$  por kilogramo de material irradiado, equivalente 1 Gy a 100 rad. (Chang, 2010)

La detección de la radiación significa determinar la presencia de la radiación en un lugar, su intensidad, el tipo específico de radiación, 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 las propiedades adecuadas para su uso (Kortov,2007) .

Las principales características de los materiales con aplicación termoluminiscentes se enlistarán a continuación:

- 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 colaboradores., 1995).

## MÉTODO SOL-GEL.

La técnica Sol-Gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura, alta pureza y homogeneidad, que se atribuye a su forma de preparación. La técnica Sol-Gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades (Klein, 1998).

Las ventajas del procedimiento Sol-Gel se pueden resumir en los siguientes puntos (Klein, 1990):

- Se pueden preparar materiales vítreos y transparentes sin fundir.
- Se puede conseguir la incorporación de ciertos cationes en un estado de oxidación determinado.
- Se pueden obtener vidrios ultrapuros ya que muchos alcóxidos son líquidos y se pueden purificar por destilación.
- Se pueden obtener una gran variedad de materiales, entre ellos destacan una gran variedad de óxidos:  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  entre otros.
- Los materiales vítreos se pueden obtener a temperaturas más bajas que los vidrios preparados por fusión convencional y en tiempos más cortos.

Los materiales por el método Sol-Gel pueden obtenerse mediante dos variantes que , aunque tienen en común en su paso una fase en estado gel, son esencialmente diferentes ya que sus productos de partida y primeras etapas de

reacción son diferentes: la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos (Brinker y col., 1990).

La ruta coloidal se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se seca lentamente, y posteriormente se trata térmicamente a temperaturas entre 1000 y 1400 ° C formando vidrio.

La ruta de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas (Sakka, 1980). Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son: la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua llamado gel (Figura 13) (Sakka, 1982).

El proceso final consiste en eliminar el solvente, ya sea por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). En la mayoría de los casos el material final se obtiene tratando térmicamente el gel a temperaturas relativamente bajas, típicamente en el intervalo de 400 a 1000 °C (Brinker y col., 1990).

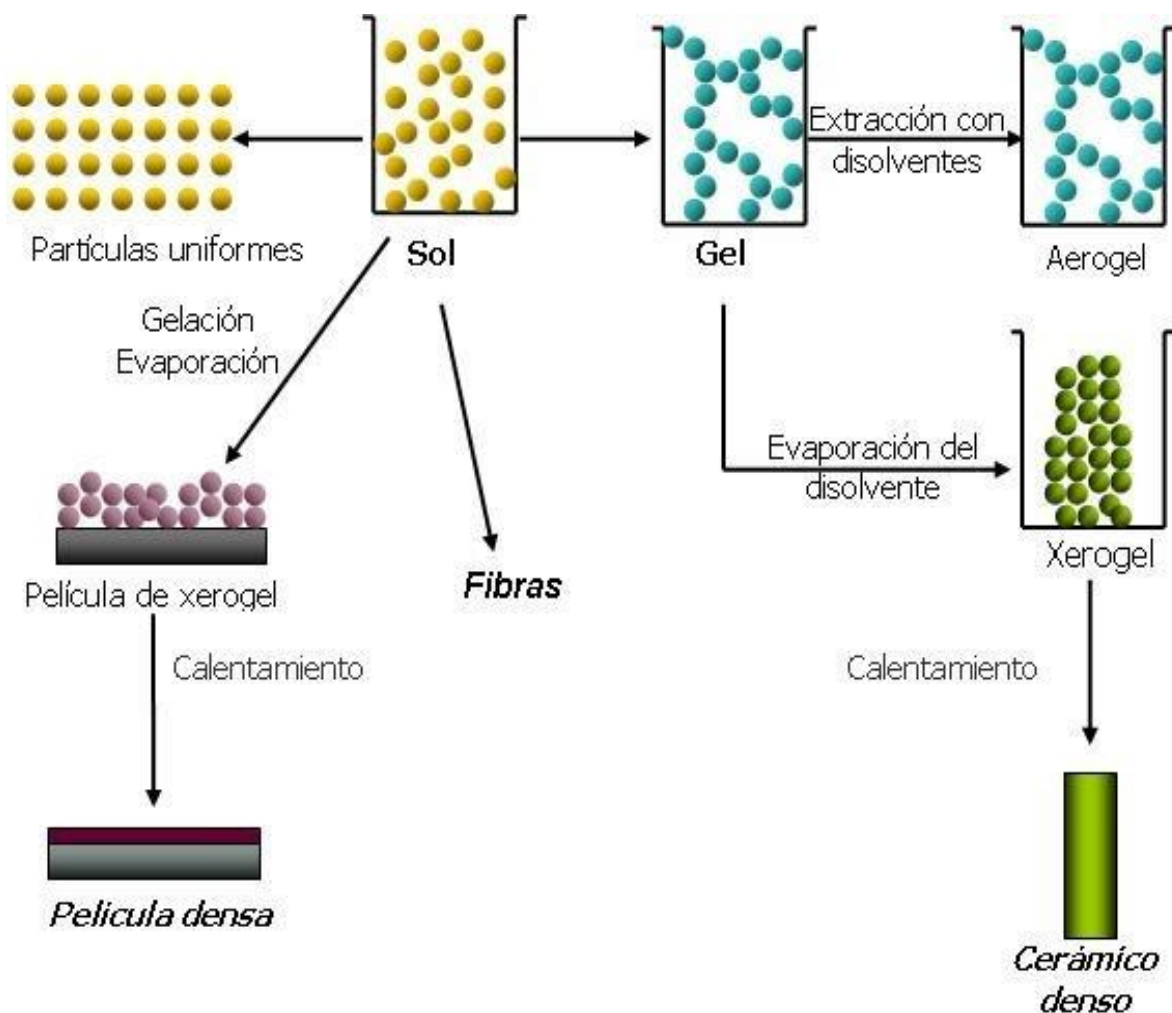


Figura 13. Descripción esquemática del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales mediante de hidrolisis y condensación en diferentes matrices.

### Catalizadores en sol-gel

La síntesis se puede realizar bajo condiciones ácidas o básicas. Brinker y colaboradores demostraron que la naturaleza de los polímeros obtenidos es diferente para geles catalizados mediante catálisis ácida o básica, ya que el mecanismo que opera es diferente.

En condiciones de catálisis básica, la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación (Chang y col., 1992). El mecanismo de reacción que actúa en este caso es un ataque nucleofílico, donde el átomo metálico que está enlazado a átomos de oxígeno más electronegativos y rodeado de grupos OR (R = grupo alquilo) pequeños, presenta sitios favorables para el ataque de los iones negativos OH<sup>-</sup>. Este ataque por parte del grupo OH<sup>-</sup> y desprendimiento del grupo OR, dependerá del tamaño y carga de ambas especies. Las especies poliméricas mayores tienden a reaccionar con las menores, originando estructuras de mayor tamaño y entrecruzadas densamente.

En el caso de catálisis ácida, la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso, los iones H<sup>+</sup> que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados

El SiO<sub>2</sub> es un material que se puede preparar por el método de Sol-Gel. En años recientes, el SiO<sub>2</sub> ha atraído mucho interés en la investigación debido a su potencial aplicación en catálisis, liberación de drogas, farmacia, además de presentar aplicaciones industriales como aislante térmico y electrónico; sin embargo, son pocos los trabajos reportados para dosimetría termoluminiscente a pesar de ser un material con propiedades termoluminiscentes ya reportadas en su estructura de Ópalo. Para conocer las propiedades del material, es necesario analizar su característica estructural.

## PROPIEDADES DE $\text{SiO}_2$

El Óxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es el material más abundante de la tierra. En la naturaleza existe como arcilla, arena silica o cuarcita, es el material precursor para la producción de vidrios silicatos y cerámicos. Sin embargo, a pesar de estar en abundancia, se obtiene por medios sintéticos para su uso en aplicaciones tecnológicas (Brinker, 1990).

Desde el punto de vista fundamental el  $\text{SiO}_2$  es considerado un material amorfo, pero presenta propiedades muy interesantes dado su estructura simple. El  $\text{SiO}_2$  presenta una unidad estructural básica de  $\text{SiO}_4$  en un arreglo de tetraedro debido a la razón de radios de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{O}^{-2}$  correspondiente a 0.29. El tetraedro anteriormente mencionado se muestra en la figura 14, donde se localiza el átomo de silicio con una hibridación  $sp^3$  que comparten cada uno de sus vértices con átomos de oxígeno. De esta manera es posible construir arreglos de estructuras como cadenas, planos y redes tridimensionales infinitas (Regalado, 2010). Cuando se sustituyen átomos de silicio por otro tipo de átomo se incrementa aún más la diversidad de tales estructuras (silicatos cristalinos).

En estructuras donde cada uno de los cuatro vértices del tetraedro de  $\text{SiO}_2$  está conectado a otro tetraedro se consigue una red tridimensional infinita cuya fórmula química se conoce como  $\text{SiO}_2$ , debido a que cada átomo de oxígeno se comparte por dos átomos de silicio.

Los enlaces del SiO<sub>2</sub> son interesantes desde el punto de vista químico. La energía de enlace entre Si-O es relativamente muy alta (4.5 eV) comparada con el enlace Si-Si (2.3 eV) además de presentar el SiO<sub>2</sub> un 50% de enlace iónico y covalente, con 2 pares de electrones no compartidos por parte del Oxígeno; estas características de la estructura le confiere al material SiO<sub>2</sub> muchas de sus propiedades como estabilidad química y casi nula reactividad en el medio ambiente, además de las ya mencionadas propiedades de resistencia mecánica al desgaste, anticorrosivas, dieléctricas u ópticas (Basu,2011).

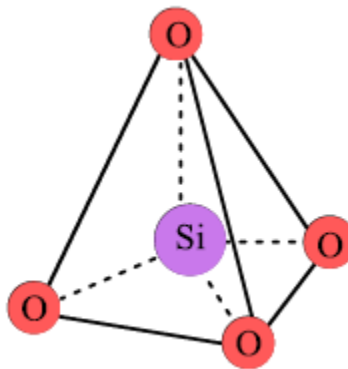


Figura 14. Representación del tetraedro de SiO<sub>4</sub> como unidad básica de la estructura del SiO<sub>2</sub>. En el centro se muestra el átomo de Silicio con una hibridación sp<sup>3</sup> y ligado a 4 átomos de Oxígeno.

### **Estructura Cristalina de SiO<sub>2</sub>**

Es bien conocido que el SiO<sub>2</sub> o sílice cuenta con varias fases cristalinas como Cuarzo, cristobalita, tridimita, cada una de las cuales puede existir en dos o tres modificaciones llamadas alótropos o polimorfos de sílice (Mangonon, 2001). La

forma amorfa de esta estructura se conoce como vidrio silicato. Estas fases cristalinas del  $\text{SiO}_2$  se forman a diferentes temperaturas de transición.

En la Figura 15 podemos observar el diagrama de fase para el  $\text{SiO}_2$ , representándose en una gráfica de temperatura en relación a la presión. Las estructuras más estables son el cuarzo a baja temperatura ( $\alpha$ -cuarzo) debajo de  $573^\circ\text{C}$ , el cuarzo a alta temperatura ( $\beta$ -cuarzo) de  $573$  a  $867^\circ\text{C}$ , la tridimita de alta temperatura ( $\beta$ -tridimita) de  $867$ - $1470^\circ\text{C}$  y la cristobalita de alta temperatura ( $\beta$ -cristobalita) de  $1470$  a  $1710^\circ\text{C}$  (Regalado, 2010).

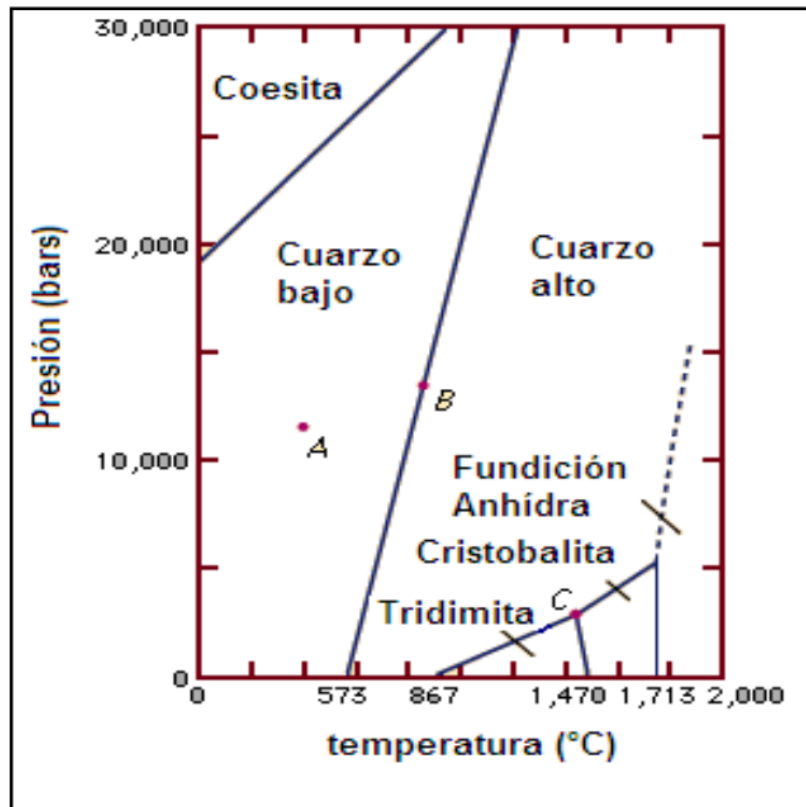


Figura15. Diagrama de fase de  $\text{SiO}_2$ .



Las estructuras antes mencionadas de la sílice cristalizan en un sistema cristalino diferente o combinaciones de ambas como se muestran en la tabla 2. En la figura 16 se muestra la estructura de  $\beta$ -cristobalita, esta estructura es similar a la estructura tipo diamante o de silicio, con la diferencia que se colocan átomos de oxígeno entre cada par de átomos de silicio, resultando una estructura cubica FCC o pseudocubica (Mangonon, 2001).

Tabla 2. Clasificación de las formas cristalinas de los cristales  $\text{SiO}_2$ .

<b>Estructura</b>	<b>Sistema Cristalino</b>
$\alpha$ -Cuarzo	Trigonal
$\beta$ -Cuarzo	Hexagonal
$\alpha$ -Tridimita	Rombico(Pseudohexagonal)
$\beta$ -Tridimita	Hexagonal
$\alpha$ - Cristobalita	Tetragonal, trigonal
$\beta$ - Cristobalita	Tetragonal( pseudocubica FCC)

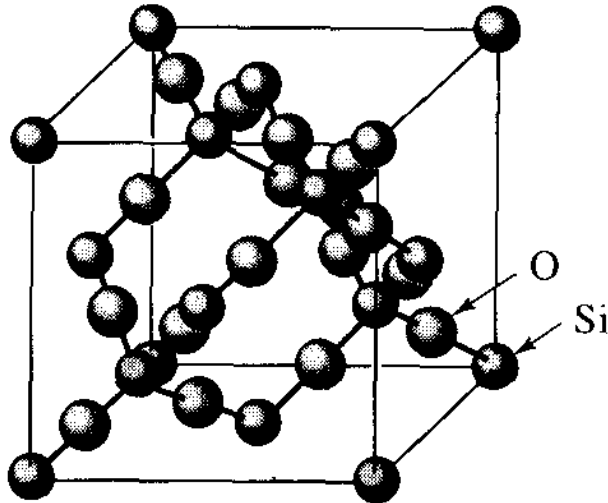


Figura 16. Estructura cristalina de  $\beta$ -Cristobalita en el sistema FCC.

### Defectos en $\text{SiO}_2$

La presencia de defectos en el  $\text{SiO}_2$  puede cambiar drásticamente la estructura, propiedades eléctricas y ópticas. Parámetros tales como el proceso de síntesis, irradiación, estrés mecánico, cambio de temperatura y la presencia de impurezas puede dar origen a la formación de defectos o transformación de defectos existentes.

Una variedad de defectos ya son conocidos en el  $\text{SiO}_2$  y materiales tipo sílice. Los principales defectos de la red de sílice deben de tener en cuenta que aún no son bien entendidos y muchos están en constante estudio sobre su mecanismo de formación.

Los defectos del  $\text{SiO}_2$  pueden clasificarse como puntuales mostrados en la Figura 17. El defecto más famoso y estudiado en vidrios tipo óxidos es el centro  $E'$ .

Existen muchas formas de Centro E' que han sido observados en cuarzos y vidrios silicatos. El defecto E' está asociado con vacancias de Oxígeno en redes vítreas, mostrados en la Figura 18. Una simple descripción de un centro E' se puede definir como un electrón desapareado atrapado en orbitales híbridos tipo  $sp^3$ . Otro tipo de defecto es el Centro E'' el cual él se forma cuando 2 electrones son atrapados en una sola vacancia de Oxígeno.

La nomenclatura usada para distinguir estos defectos está basada en las señales de Resonancia Paramagnética de Electrón (EPR por sus siglas en inglés). La letra E indica que en el sitio de la vacancia de Oxígeno se encuentra un electrón atrapado, y el número de primas (') indica el número de electrones atrapados en ese sitio (weeks,1994).

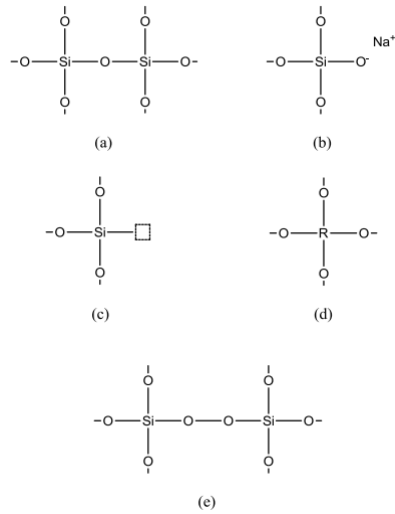


Figura 17. Ejemplo de defectos puntuales en vidrio: a) Red de  $\text{SiO}_2$ , (b) Impurezas en uniones de oxígeno; (c) Vacancia de Oxígeno; (d) Impurezas sustitucionales; (e) Oxígenos intersticiales.

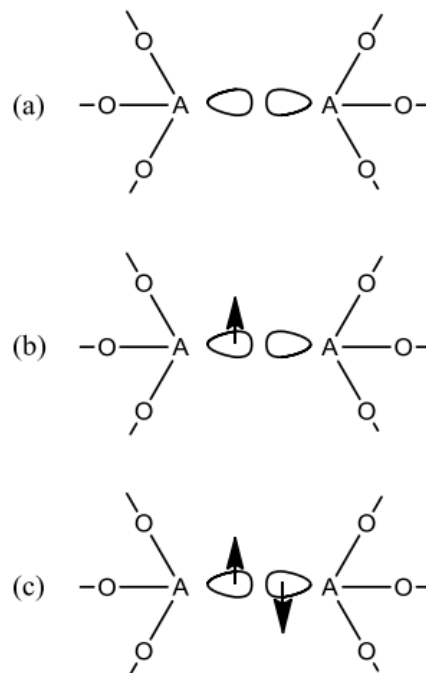


Figura 18. Diagrama esquemático de (a) vacancia de Oxígeno, (b) Centro E' y Centro E'' (weeks1994).

## **Termoluminiscencia de SiO<sub>2</sub>**

Son pocos los trabajos de SiO<sub>2</sub> reportados para aplicaciones de dosimetría de Radiaciones. Meakins y colaboradores en 1978 investigaron la termoluminiscencia de Ópalos naturales en relación con la dependencia de su origen y el tipo de la fuente de irradiación utilizada, pero fue hasta 1985 cuando Hujimura y Yamashita reportaron que el SiO<sub>2</sub> natural podría ser usado como dosímetro termoluminiscente por la ubicación de sus máximos luminiscentes alrededor de 150 °C, 230 °C y 303 °C, pero de muestra a muestra pueden variar las formas de sus curvas, por lo que es un inconveniente para la reproducibilidad.

Pandey y colaboradores en 2004 reportaron SiO<sub>2</sub> dopado con Europio, modificándose la curva de brillo con un solo máximo ubicado a 170 °C sin desarrollar un estudio dosimétrico. Yusoff y Colaboradores en 2005 reportaron SiO<sub>2</sub> con diferentes dopajes (Al, Cu, Ge, Mn, Zn) para dosimetría termoluminiscente, obteniendo curvas de brillo a bajas temperaturas (~ 100°C).

En 2011, Burrueal y colaboradores reportan SiO<sub>2</sub>:V para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente a dosis altas, mostrando curvas de brillo con máximos termoluminiscentes a bajas y altas temperaturas, para lo cual en 2012 Hernández y colaboradores reportaron una variedad de sílice en forma de ópalo para dosimetría de luminiscencia persistente.

En 2013 Namrata Bajpai y colaboradores hicieron estudios de SiO<sub>2</sub> con diferentes tierras Raras (Tb, Ce, Eu, Dy) en el cual solamente encontraron señal

termoluminiscente con Eu siendo también la más eficiente, pero dejando sin aclarar el efecto de los demás Dopantes, así como la síntesis Química.

Estos reportes nos dan información suficiente para mejorar y modificar las curvas termoluminiscentes del SiO<sub>2</sub> a través de un tratamiento térmico adecuado, selección de dopajes y método de síntesis.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  con diferentes dopantes (Na, Mg, Cu y Eu) por el método de Sol-Gel se utilizaron los siguientes reactivos:

1. TEOS (Tetraetilortosilicato), marca Aldrich con 98 % de pureza.
2. Agua deionizada.
3. Etanol absoluto marca Faga Lab.
4.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , marca Sigma-Aldrich, reactivo A.C.S,  $\text{NH}_3$  (28 - 30 %).
5. HCl preparado a 0.027 M, obtenido de marca Faga Lab 35 % de pureza.
6. NaCl, marca Puratronic, 99 % de pureza.
7.  $\text{MgCl}_2$ , Marca Sigma-Aldrich, 98 % de pureza.
8.  $\text{CuCl}_2$ , Marca Sigma-Aldrich, 98 % de pureza.
9.  $\text{EuCl}_3$ , Marca Sigma-Aldrich, 99 % de pureza.

### Métodos

La síntesis de  $\text{SiO}_2$  sin dopar y  $\text{SiO}_2 :X$  ( $X= \text{Na}, \text{Mg}, \text{Cu}$  y  $\text{Eu}$ ) fue realizada utilizando el método de Sol-Gel. Debido a que el método de Sol-Gel se puede llevar a cabo utilizando 2 catalizadores, en este trabajo se utilizaron HCl y  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizadores de reacción.

Debido a que el catalizador básico utilizado fue  $\text{NH}_4\text{OH}$ , es conveniente que los Óxidos de silicio dopados sean sintetizados en medio ácido; de esa manera se asegura que las reacciones de dopaje no formen mezclas indeseadas en el

sistema, debido a que los precursores de los dopantes son sales metálicas tipo cloruros, pudiendo reaccionar con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Gutzov et al ,2002).

El  $\text{SiO}_2$  no dopado se sintetizó utilizando las dos rutas de reacción: ácida y Básica. Para la reacción básica, en un vaso de precipitado se mezclaron 25 ml de etanol, 4 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 4 ml de agua, los cuales se colocaron en agitación magnética a 320 RPM (mezcla 1). En otro vaso de precipitado se colocaron 25 ml de etanol y 4 ml de TEOS (mezcla 2). La mezcla 2 se agregó a la mezcla 1, posteriormente se aumentó la velocidad de agitación a 400 RPM, y se mantuvo así durante un tiempo de 30 minutos. Durante este tiempo se obtuvo una solución de color blanquecino, considerándose suficiente para que ocurra la hidrólisis y condensación del TEOS.

Para la ruta ácida se llevó acabo mezclando en un vaso de precipitado 1.3 ml de etanol y 5 ml de TEOS. Posteriormente se colocó bajo agitación magnética a 400 rpm por 5 minutos hasta observar homogeneidad. A la solución se le agregó 1.6 ml de agua seguido de 6 gotas de  $\text{HCl}$  0.027M a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . De 24-48 horas se observaba la presencia de un gel, que con el transcurso del tiempo y temperatura se secaba y se obtenía el material en forma de cristal. Todas las muestras fueron molidas en un mortero con mano para obtener materiales en forma de polvo.

Para la síntesis de  $\text{SiO}_2: \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Cu}$  y  $\text{Eu}$ ) se siguió la ruta ácida, para evitar formar otros tipos de compuestos (Gustov, 2002). El dopante se añadió al mezclar



1.3 ml de etanol y 5 ml de TEOS, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente mencionado.

## **SECADO**

La solución blanquecina obtenido de la reacción básica, se centrifugó en una centrífuga Berckman Coulter a 3000 RPM, con el fin de eliminar el solvente, y posteriormente se secó en vacío durante un tiempo de 3 horas. Después de este tiempo, se obtuvo un polvo de color blanco.

Para las muestras hechas en medio ácido, se obtuvieron en forma de cristales por el proceso de gelado y secado simultaneo, debido a la temperatura proporcionada en la reacción. Posteriormente, los cristales obtenidos fueron molidos en un mortero con mano para obtener el material en forma de polvo.

## **TRATAMIENTO TÉRMICO.**

Los polvos obtenidos se colocaron en crisoles de alúmina y se sometieron a un proceso de tratamiento térmico en un horno Thermo Scientific Thermolyne modelo 48000. Todas las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos variando la temperatura de 600, 700, 800 y 900 °C, además, utilizando diferentes tiempos de tratamiento: 3, 6, 9 y 12 h.

## CARACTERIZACIÓN TERMOLUMINISCENTE.

La caracterización termoluminiscente se llevó a cabo utilizando un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de  $^{90}\text{Sr}$ . Para llevar a cabo el estudio termoluminiscente, se pesaron 0.04 g de muestra en todos los casos. En la figura 19 se muestran las partes principales del sistema, mientras que en la figura 20 se observa la parte interna del equipo.

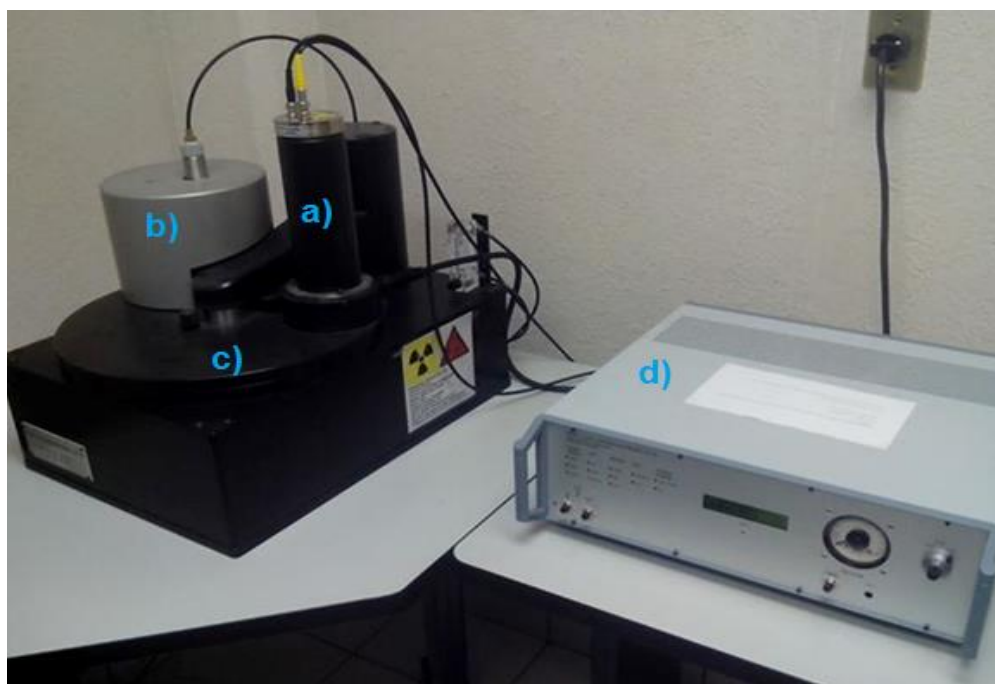


Figura 19. a) Fotomultiplicador; b) fuente de irradiación de  $^{90}\text{Sr}$ ; c) apertura de colocación de muestras; d) Unidad de control.



Figura 20. Colocación de los polvos sintetizados en los portamuestras del sistema Risø.

### **CARACTERIZACIÓN DE LUMINISCENCIA PERSISTENTE (AFTERGLOW).**

Para llevar a cabo el estudio de luminiscente persistente se utilizó un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de  $^{90}\text{Sr}$ . Se irradió la muestra a diferentes dosis, posteriormente se dejó 10 minutos sin calentar, solamente con el fotomultiplicador abierto para recibir la emisión de luz del material.

### **CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.**

La caracterización morfológica y el análisis elemental de las muestras de Ópalo se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con EDS.

## **CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.**

La caracterización por rayos X de los materiales obtenidos se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X, marca Bruker D8 Advance, equipado con radiación de Cu Ka ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis de SiO<sub>2</sub> por catálisis ácida.

Mediante catálisis ácida, se obtuvieron cristales de SiO<sub>2</sub> de aspecto vítreo, correspondientes a la gelación en la reacción en medio ácido (RA) y evaporación del solvente, mostrados en la figura 20. Las muestras de SiO<sub>2</sub> fueron tratadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas y tiempos. Posteriormente, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata.

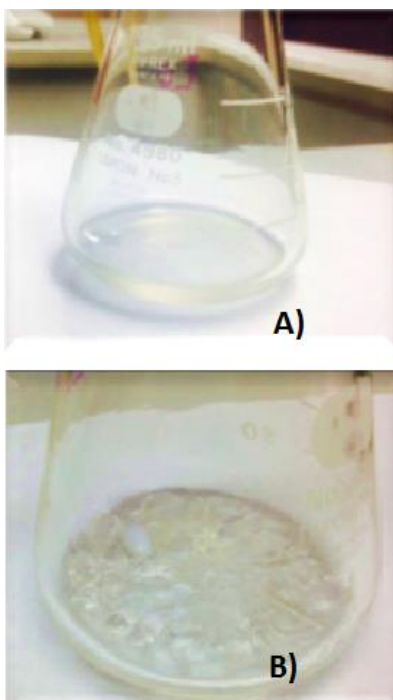


Figura 21. Obtención de cristales de SiO<sub>2</sub> mediante gelación en catálisis ácida. A) Solución inicial de la mezcla de los precursores antes de su gelación, B) gelación de TEOS a 24 h de reacción.

## Difracción de rayos X (DRX).

La figura 22 muestra el patrón de difracción de una muestra de  $\text{SiO}_2$  sintetizada mediante la reacción ácida y tratada térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. Las líneas verticales azules muestran las líneas correspondientes a la referencia ICDD # 30-0449, correspondiente a la fase cristobalita. El patrón de difracción de la muestra sintetizada exhibe un pico entre 22 y 23 grados, el cual coincide con la línea de referencia más intensa del patrón de referencia. Puede observarse además otro pico a ángulos menores, con máximo en 19 grados, el cual es atribuido en la literatura a la fase tridimita. El patrón de difracción en la figura 21 revela que se obtuvo  $\text{SiO}_2$  en fase cristobalita con apilamientos de tridimita (Guthrie y Dish, 1995). El difractograma también indica un grado de cristalinidad bajo.

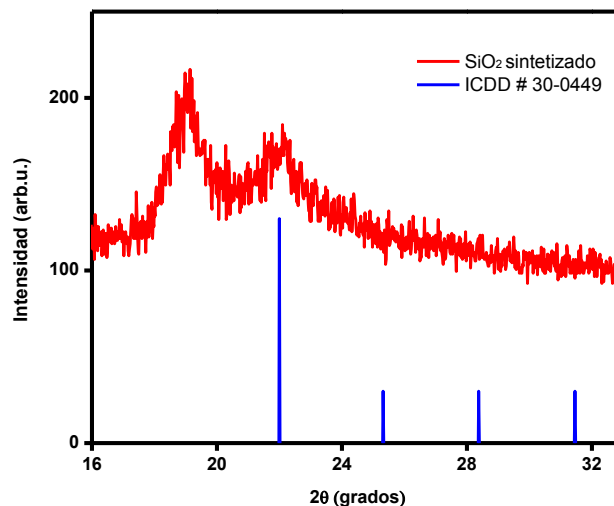


Figura 22. Difractograma de  $\text{SiO}_2$  obtenido por el método de Sol-Gel en catálisis ácida tratado térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6. Las líneas azules corresponden a la referencia ICDD # 30-0449, correspondiente a la fase cristobalita.

### **Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

En la figura 23 se muestra una imagen de polvo de  $\text{SiO}_2$  sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenida por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) usando una amplificación de 2000 X. Pueden observarse partículas con tamaños muy variados en el orden de micras, con composición homogénea.

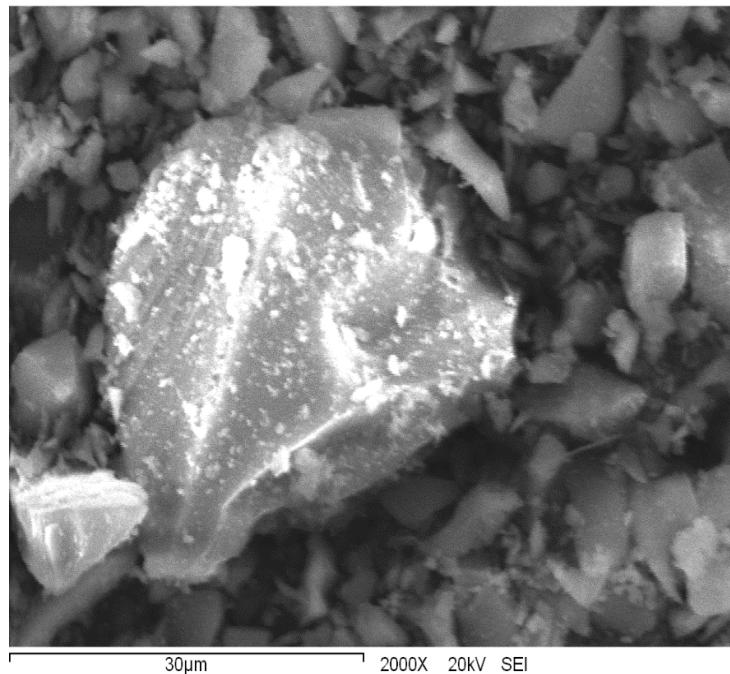


Figura 23. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (SEM) de  $\text{SiO}_2$  sintetizado mediante reacción ácida y tratado térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. La micrografía se obtuvo con un factor de amplificación de 2000.

### **Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).**

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), para una muestra de SiO<sub>2</sub> sintetizada por reacción ácida y tratada térmicamente en aire por 6 h a 600 °C. Se obtuvo una proporción atómica relativa O/Si de 73.75/26.25, en acuerdo con la composición química del SiO<sub>2</sub>.

Tabla 3. Análisis elemental de muestra de SiO<sub>2</sub> sintetizado en vía ácida por el método Sol-Gel.

Elemento	% atómico
O	73.75
Si	26.25
Total	100

### **Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)**

Se llevó a cabo la caracterización por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) del SiO<sub>2</sub> sintetizado mediante catálisis ácida y tratado térmicamente en aire a 600 °C por 6 h.

En la figura 24 se observa el espectro de emisión de electrones de diferentes energías de enlace al ser expuestas a rayos X, donde además se observan los



picos correspondientes al Si de los niveles de energía *s* y *p*, localizados a 155 y 104 eV respectivamente. Adicionalmente, a 533 eV se localiza el pico correspondiente al Oxígeno y a 2855 eV aparece un pico pequeño, que puede asociarse a trazas de C residual de la hidrolisis y condensación de TEOS.

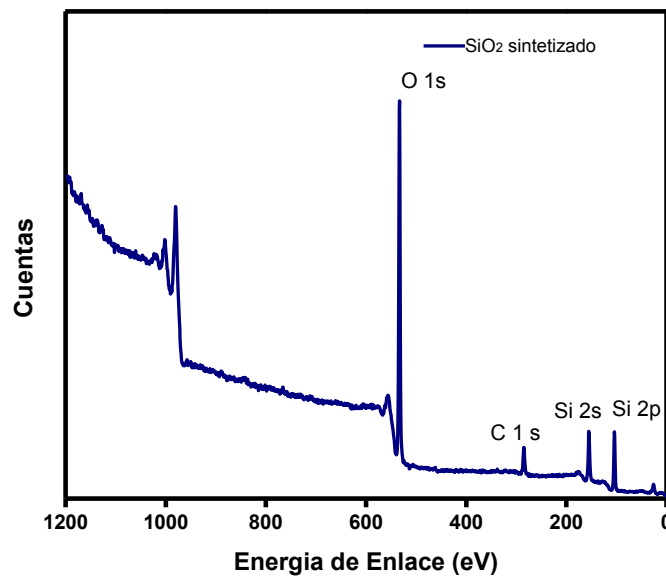


Figura 24. Espectros de XPS de SiO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 600°C durante 6 h.

### Caracterización termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio ácido.

El SiO<sub>2</sub> sintetizado mediante catálisis ácida recibió tratamientos térmicos en aire durante 6 h, a temperatura de 600, 700, 800 o 900 °C. Se tomaron muestras de 0.04 g de SiO<sub>2</sub> sometido a los tratamientos térmicos anteriores, y se expusieron a irradiación con partículas beta para estudiar su termoluminiscencia. En la figura 25 se muestran las curvas de brillo de muestras tratadas térmicamente a diferentes

temperaturas, luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. En todos los casos se utilizó una razón de calentamiento de 5 °C/s.

Como puede observarse (figura 25), la curva de brillo de muestras tratadas a 600 °C exhibe solo un máximo, localizado a 171 °C, mientras que las muestras sometidas a tratamientos térmicos a otras temperaturas presentan curvas con al menos tres máximos, además de emitir señal termoluminiscente a temperaturas mayores que 450 °C.

Las muestras tratadas a 700°C, 800°C y 900 °C muestran una similitud en su estructura, y su sensibilidad aumenta al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Presentan forma mucho más compleja en comparación con la muestra tratada a 600°C, debido a que no se observan máximos aislados, y presentan emisión termoluminiscente a bajas temperaturas, con un máximo alrededor de 110 °C.

Debido a que la mejor curva de brillo obtenida tomando en cuenta las características de interés para aplicaciones en dosimetría termoluminiscente fue la de las muestras tratadas térmicamente a 600 °C durante 6 h, se decidió estudiar la influencia de variar el tiempo de duración de éste tratamiento térmico sobre la curva de brillo. En la Figura 26 se pueden observar las curvas de brillo de muestra

de SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 600 °C en aire por 3 h, 6 h, 12 h o 24 h. En todos los casos las muestras se expusieron a 50 Gy de radiación beta.

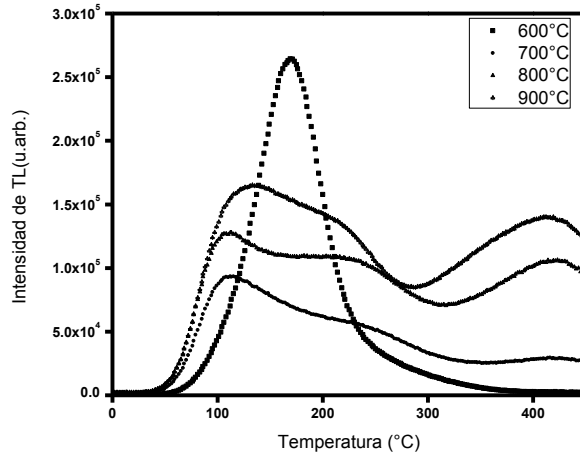


Figura 25. Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 o 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta.

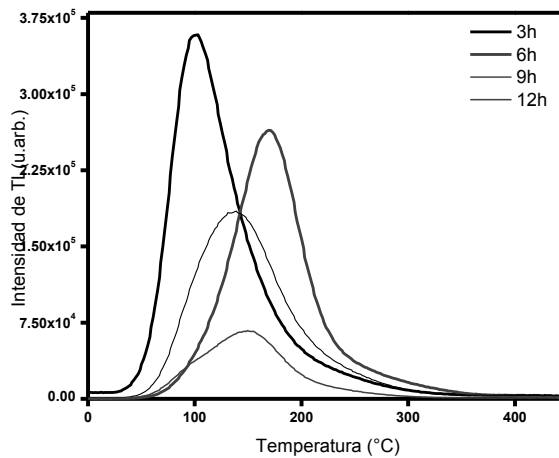


Figura 26. Curvas de brillo termoluminiscentes de SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta.

La muestra tratada térmicamente en aire durante 3 h a 600 °C muestra un sólo máximo de emisión termoluminiscente, localizado alrededor de 100 °C. En la figura 25 puede observarse además que al aumentar el tiempo de sinterizado la señal termoluminiscente disminuye con un desplazamiento del pico principal hacia temperaturas mayores (171°C) para las muestras tratadas por 6 h. Al tratar térmicamente las muestras por 9 h, el máximo se desplaza a 140 °C, sin cambiar (la posición del máximo de emisión termoluminiscente) cuando el tiempo de sinterizado aumenta a 12 h.

El tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras de SiO<sub>2</sub> sintetizados en reacción ácida influyen sobre las curvas de brillo, permitiendo modularlas para obtener la estructura más adecuada de acuerdo a los requerimientos de una aplicación específica. Por ejemplo, si el interés es dosimetría de luminiscencia persistente, un tratamiento por 3 h es conveniente, mientras que para dosimetría termoluminiscente son más apropiadas las muestras tratadas por 6 h.

Hasta aquí, la curva de brillo termoluminiscente con mejores características para dosimetría termoluminiscente es la de las muestras de SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 600 °C durante 6 h, por lo que se continuó con caracterización termoluminiscente de éstas en mayor detalle.

## Reusabilidad

Una de las características necesarias de un fósforo utilizado en dosimetría termoluminiscente, es que sea reusable. Puede determinarse la reusabilidad de un material termoluminiscente caracterizando la reproducibilidad de sus curvas de brillo, cuando se expone repetidamente a la misma dosis. Una buena reproducibilidad de la TL en ciclos repetidos irradiación – lectura de TL garantiza una estimación confiable de la dosis.

En la figura 27 se muestran las curvas de brillo de  $\text{SiO}_2$  tratado térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h en ciclos repetidos irradiación – lectura de TL. Cada irradiación consistió en una exposición a 25 Gy de irradiación con partículas beta. En la figura 28 se muestra la TL integrada (el área bajo la curva de brillo) normalizada de cada ciclo. Existe una diferencia de 18 % entre las TL integradas normalizadas del décimo y del primer ciclo. Sin embargo, se observa que las variaciones entre ciclos consecutivos son mayores en los primeros ciclos, reduciéndose considerablemente a partir del quinto ciclo, resultando que del sexto al décimo ciclo la variación es del 5 %. Se calculó la dosis mínima detectable (Furetta *et al.*, 1998) obteniéndose 0.0692 Gy.

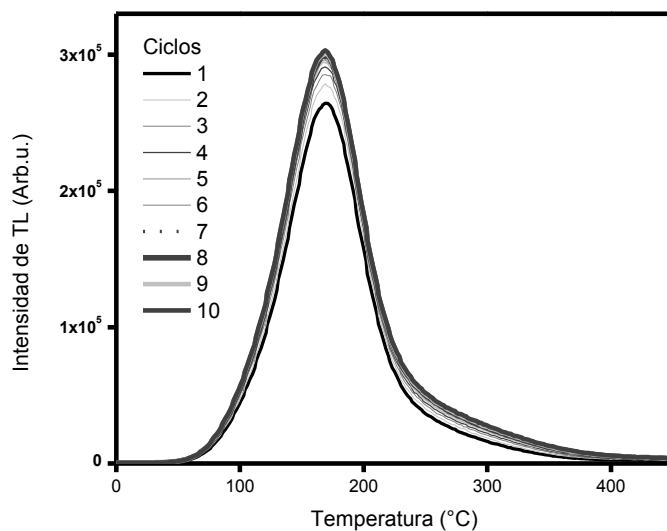


Figura 27. Curvas de brillo de una muestra de  $\text{SiO}_2$  tratada térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenidas en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.

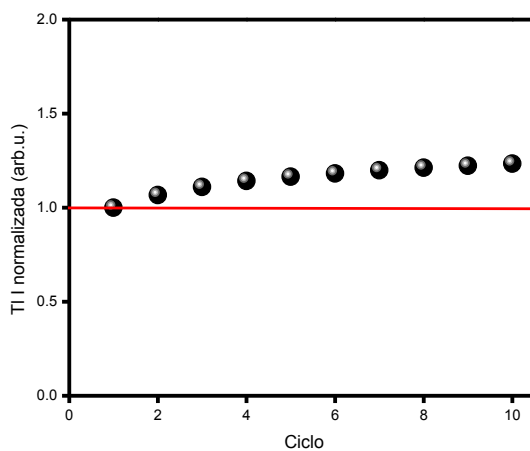


Figura 28. Termoluminiscencia integrada de una muestra de  $\text{SiO}_2$  tratada térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.

### **Dosimetría Termoluminiscente.**

Continuando con la caracterización del  $\text{SiO}_2$  sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h, en la figura 29 se muestran las curvas de brillo obtenidas tras exposición a diferentes dosis de irradiación con partículas beta, en el rango desde 0.5 hasta 512 Gy. Puede observarse que la intensidad de las curvas de brillo aumenta al incrementarse la dosis, sin indicios de saturación. No se observa desplazamiento del máximo al cambiar la dosis, lo que sugiere que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden. Tampoco se observa cambio en la forma de las curvas de brillo, indicando que los mismos estados de atrapamiento están involucrados a las distintas dosis.

En la figura 30 se muestra la TL integrada para dosis desde 0.5 hasta 512 Gy. Considerando todo este rango de dosis, la respuesta de la TL a la dosis exhibe un comportamiento sublineal sin saturación. Por otra parte, considerando el rango de dosis de 0.5 a 128 Gy, la TL integrada como función de la dosis muestra una respuesta lineal, como se puede observar en la figura 31.

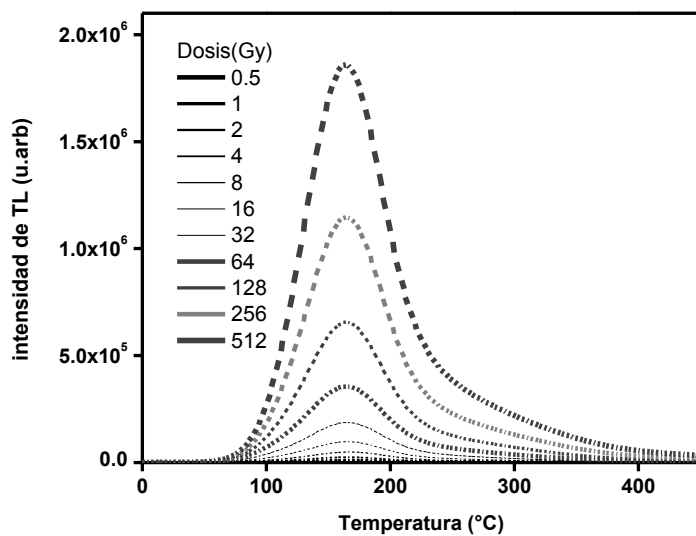


Figura 29. Curvas de brillo termoluminiscente de muestras de  $\text{SiO}_2$  sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h, expuestas a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

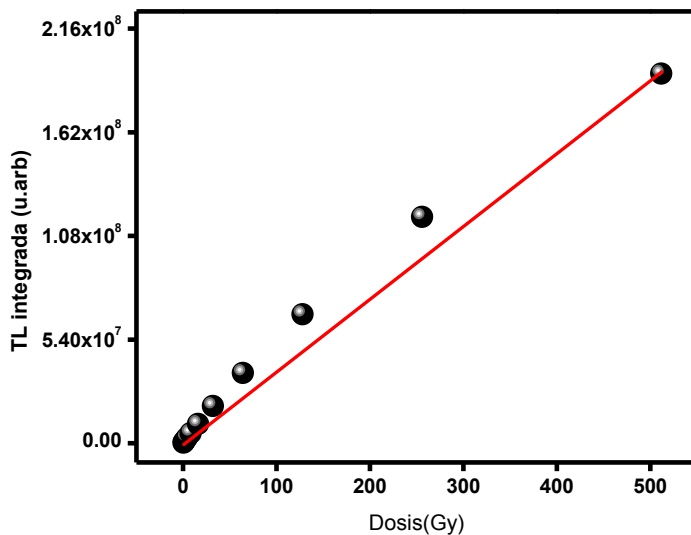


Figura 30. Termoluminiscencia integrada (TLI) en función de la dosis de muestras de  $\text{SiO}_2$  sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h.



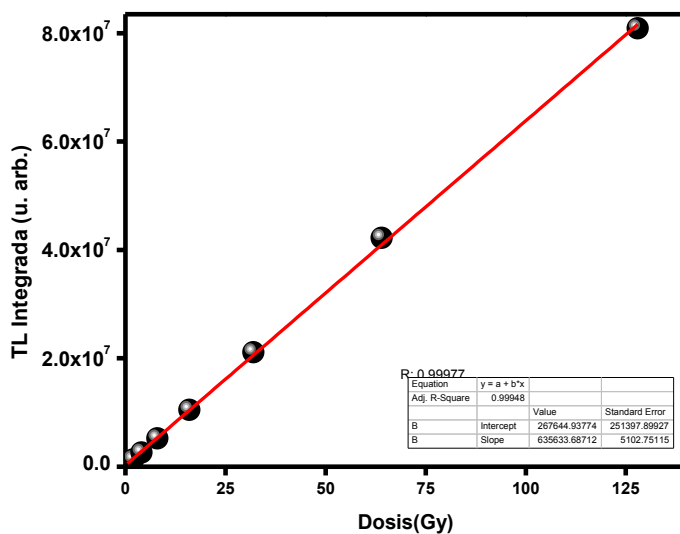


Figura 31. Termoluminiscencia integrada (TLI) SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y tratada térmicamente en aire a 600 °C por 6 h, correspondiente a la respuesta lineal.

### Dosimetría Afterglow.

El fenómeno de afterglow (AG), o luminiscencia persistente (LP), ha sido propuesto como base de una técnica dosimétrica no termoluminiscente que permite realizar dosimetría *in-situ* y *in-vivo*, que es considerada importante, por ejemplo, para la verificación de la dosis de radiación en tiempo real en diferentes procedimientos clínicos durante los tratamientos médicos.

En la figura 32 se muestran las curvas de decaimiento de AG de SiO<sub>2</sub> registradas en los primeros 10 min después de ser irradiado con diferentes dosis de

irradiación con partículas beta en el rango desde 0.5 hasta 256 Gy. Puede observarse un aumento de la intensidad de las curvas a medida que se incrementa la dosis, manteniéndose la forma. La intensidad registrada en estas curvas de brillo se debe a la recombinación de portadores de carga que al quedar atrapados durante la irradiación en trampas poco profundas, son liberados térmicamente a temperatura ambiente. La base de la dosimetría basada en el fenómeno de AG es considerar que la integral bajo cada curva de decaimiento es proporcional a la dosis a la que la muestra fue expuesta.

En la figura 33 se muestra el AG integrado a diferentes dosis de irradiación, observándose un incremento conforme aumenta la dosis, con indicios de saturación a las dosis más altas utilizadas. En la figura 34 se aprecia que en el rango entre 0.5 a 8.0 Gy se presenta un comportamiento lineal del AG integrado respecto a la dosis. En este rango podría utilizarse el material para aplicaciones de dosimetría *in situ* y tiempo real.

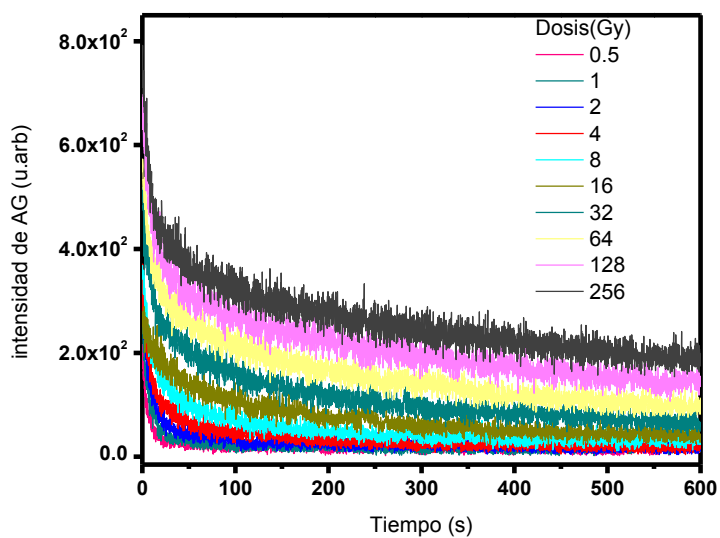


Figura 32. Curvas de afterglow obtenidas al exponer muestras de  $\text{SiO}_2$  a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

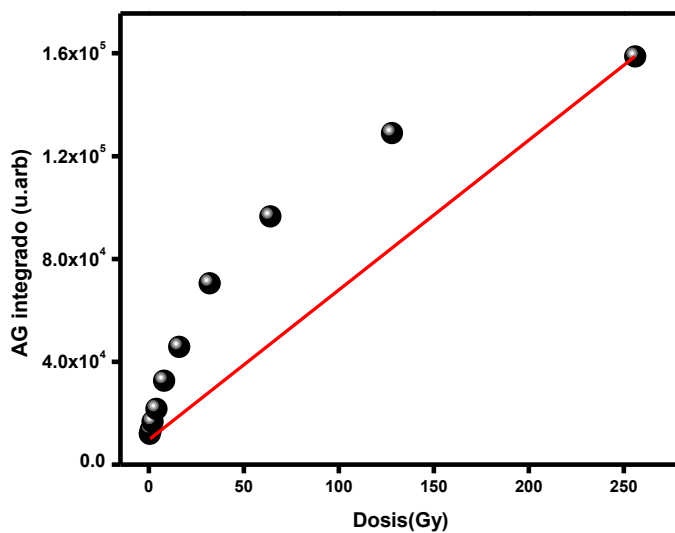


Figura 33. Afterglow integrado en función de la dosis, en el rango desde 0.5 hasta 256 Gy

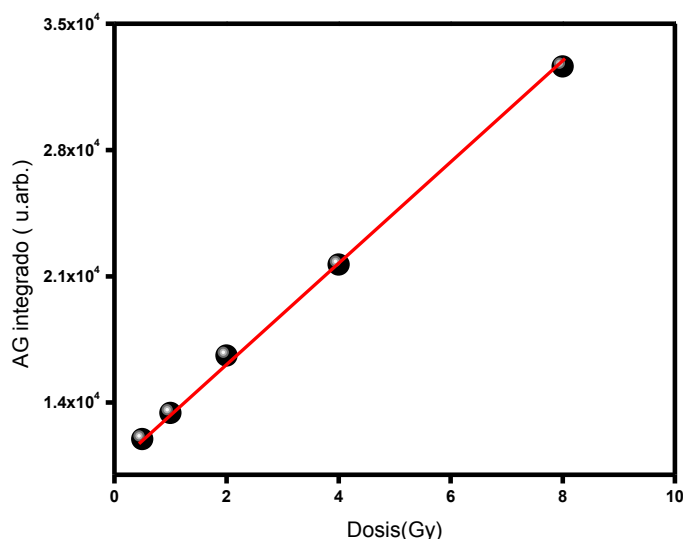


Figura 34. Afterglow integrado en función de la dosis, en el rango desde 0.5 hasta 8 Gy, correspondiente a la región de dependencia lineal.

### ***Fading***

El desvanecimiento de la señal termoluminiscente de una muestra almacenada tras su exposición a radiación (*fading*) proporciona información sobre la estabilidad de la señal de TL almacenada por un material termoluminiscente en función del tiempo transcurrido después de la irradiación. En la figura 35 se muestran las curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> irradiado con 50 Gy de partículas beta, obtenidas a diferentes intervalos de tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. Puede observarse una disminución en la región de más bajas temperaturas (menores que 130 °C) acompañada de una sensibilización de la TL a temperaturas mayores para los intervalos de tiempo más cortos (menores que 6 h).

En la figura 36 se muestra la TL integrada (TLI) de cada una de las curvas de brillo de la figura 35, donde puede observarse que la TLI disminuye muy poco en las primeras horas, tendiendo a estabilizarse después de 3 días, con una pérdida de 19.5 % a los 6 días. Estos resultados nos dan una valiosa información que el  $\text{SiO}_2$  es un material con muchas posibilidades de aplicación como dosímetro termoluminiscente.

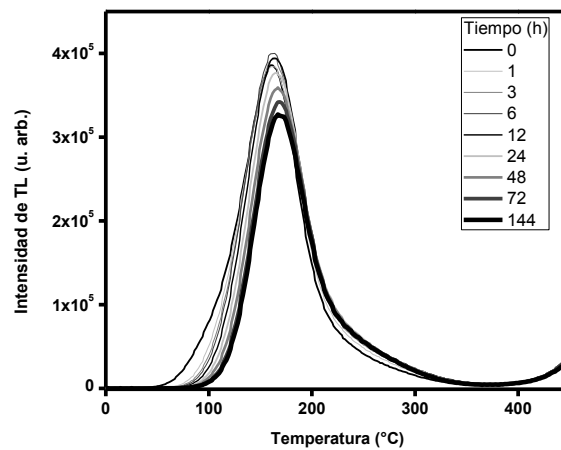


Figura 35. Curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{SiO}_2$  expuesto a 50 Gy de irradiación con partículas beta, obtenidas después de diferentes intervalos de tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de termoluminiscencia.

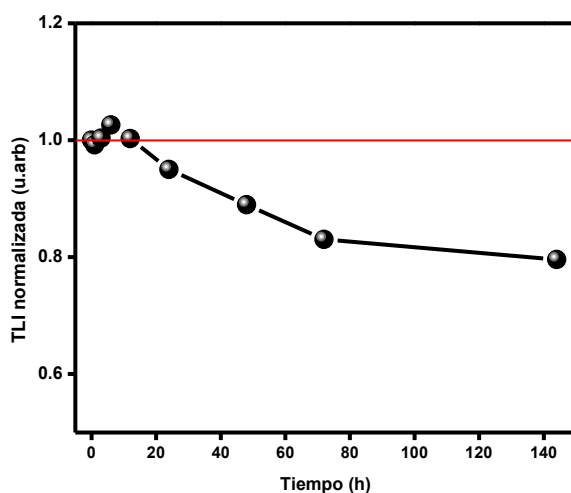


Figura 36. Termoluminiscencia (TL) Integrada normalizada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL, de muestras de SiO<sub>2</sub> expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.

### Número atómico efectivo

Para determinadas aplicaciones prácticas en dosimetría de radiaciones, es de gran importancia conocer el número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) 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 (Fureta, 2003).

Un mol de SiO<sub>2</sub> contiene 6.023 × 10<sup>23</sup> átomos de Si y el doble de átomos de O. 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 SiO<sub>2</sub>, el número de electrones en el Si y O está dado por:

$$n(\text{Si}) = 6.023 \times 10^{23} (14) = 8.4314 \times 10^{24},$$

$$n(\text{O}_2) = 6.023 \times 10^{23} (16) = 1.927 \times 10^{25}.$$

Así, el número de electrones en un mol de SiO<sub>2</sub> es 2.77 × 10<sup>25</sup>.

El contenido parcial, a, de cada átomo es:

$$a_{\text{Si}} = \frac{8.4314 \times 10^{24}}{1.807 \times 10^{25}} = 0.467 \quad \text{Ecuación (24)}$$

$$a_{\text{O}_2} = \frac{9.635 \times 10^{24}}{1.807 \times 10^{25}} = 0.533 \quad \text{Ecuación (25)}$$

Después:

$$Z(\text{Si})^{2.94} = 14^{2.94} = 2.342 \times 10^3$$

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

En donde:

$$a_{\text{Si}} \times Z(\text{Si})^{2.94} = 0.467 \times 2.342 \times 10^3 = 1.093 \times 10^3$$

$$a_{\text{O}_2} \times Z(\text{O}_2)^{2.94} = 0.533 \times 3.468 \times 10^3 = 1.85 \times 10^3$$

Finalmente:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{aSi \times ZSi^{2.94} + aO2 \times ZO2^{2.94}}$$
$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[2.94]{0.467(1.09310^3 + 0.533(3.468 \times 10^3)}$$

$$Z_{\text{eff}}=15.1$$

### **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  $T_{\text{stop}}$ , y para la obtención de las correspondientes curvas residuales fue 2 °C/s. Todas las irradiaciones consistieron en 50 Gy de partículas beta.

La figura 37 muestra la gráfica  $T_M - T_{\text{stop}}$  de una muestra de SiO<sub>2</sub> sintetizada en medio ácido, y tratada a 600 °C durante 6 h, donde se observa una estructura compleja constituida de niveles de atrapamiento con cinética de distinto orden. En las temperaturas más bajas se aprecian dos trampas, ubicadas a 145 y 150 °C, con cinética de primer orden. A las temperaturas mayores, el comportamiento de la gráfica  $T_M - T_{\text{stop}}$  pudiera estar revelando la presencia de distribuciones continuas de carga. La contribución a la parte de la curva de brillo con menos



desvanecimiento (fading) podría ser una combinación de trampas de primer orden y una distribución continua de trampas, también con cinética de primer orden, debido a que la posición del máximo de TL no se desplaza al variar la dosis, como se observa en la figura 29.

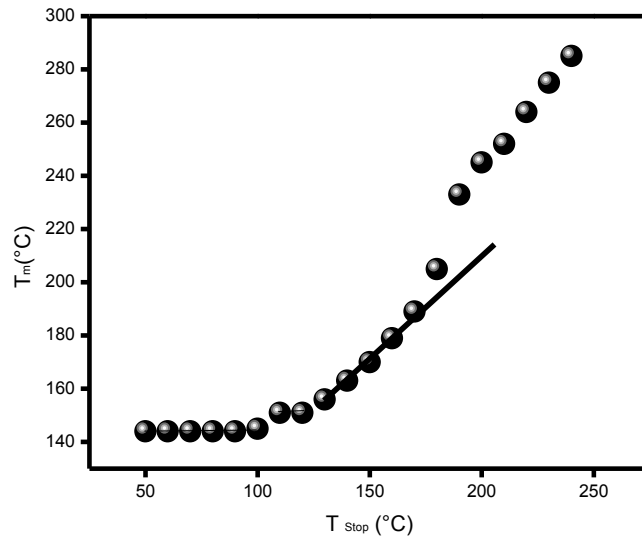


Figura 37. Gráfica  $T_M-T_{stop}$  de una muestra de  $SiO_2$  tratada térmicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. En los experimentos de McKeever, a partir de los cuales se obtuvo la gráfica, se utilizó una razón de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C/s}$  y una dosis de irradiación de 50 Gy.

### Determinación de Parámetros Cinéticos

Para llevar a cabo una caracterización completa de un material termoluminiscente se requiere estimar los valores de los parámetros cinéticos de los estados de atrapamiento involucrados en la emisión termoluminiscente. Existen diferentes métodos para calcular los parámetros cinéticos. En este trabajo, se utilizó el

método basado en la forma de la curva de brillo, el método del levantamiento inicial y el método de distintas razones de calentamiento. Además, se calculó el tiempo de vida media de los portadores de carga en las trampas y probabilidad de escape por unidad de tiempo mediante el ajuste exponencial de las curvas de decaimiento de luminiscencia persistente, que es un decaimiento isotérmico (afterglow). Los cálculos deben de tomarse con las reservas que amerita la compleja estructura que revela la figura 36, que se discutió previamente.

### **Métodos basados en la forma de la curva de brillo**

Para determinar el orden de la cinética se utilizó el método basado en la forma de la curva de brillo propuesto por Chen (McKeever, 2003). En la figura 38 se muestra una curva de brillo de SiO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 600 °C durante 6 h previamente irradiado a una dosis de 50 Gy. De la figura, se pueden obtener los valores ( $\delta=39$ ,  $\omega =82$ ,  $T_m= 171$  °C,  $T_1=128$  °C,  $T_2= 210$  °C) con lo que se obtiene un valor del factor de forma de  $\mu\approx 0.48$ , utilizando como referencia la figura 37 para los valores de donde  $\mu = \delta/\omega = (T_2 - T_M)/(T_2 - T_1)$ . Este valor no es confiable por la discusión previa sobre la estructura de la curva de brillo ya que existe un traslape significativo de los picos de primer orden y al menos una componente de distribución continua de trampas. Para una cinética de primer orden, el factor de forma es 0.42, mientras que para segundo orden es 0.52. Estos valores pueden comprobarse graficando las ecuaciones de los modelos de Randall-Wilkins y Garlick-Gibson, respectivamente.

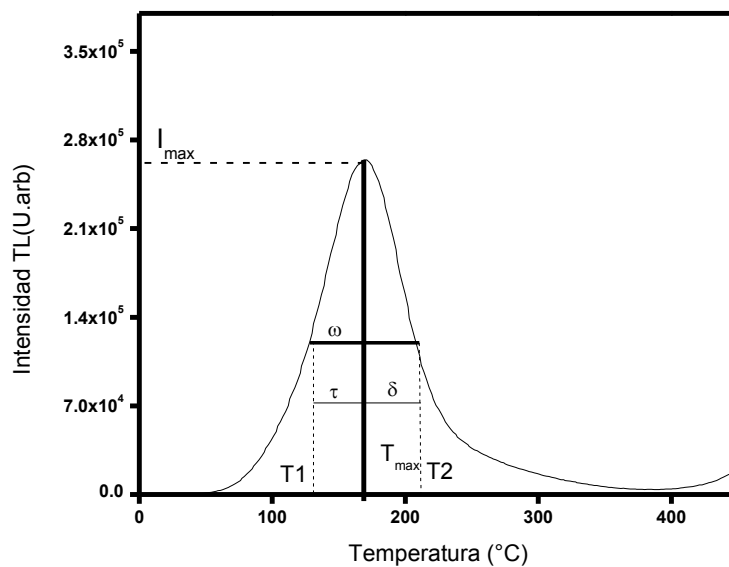


Figura 38. Curva de brillo de una muestra de SiO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 600 °C durante 6 h, obtenida luego de ser expuesta a 50 Gy de radiación beta. Se muestran los parámetros  $\delta=39$ ,  $\omega=82$ ,  $T_m= 171$  °C,  $T_1=128$  °C,  $T_2= 210$  °C.

### Método del levantamiento inicial

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

$$I(T) \propto e^{-E/kT} \quad (19)$$

Dónde la gráfica  $\ln(I)$  en función de  $1/T$ , es una línea recta con pendiente  $-E/k$ .  
El valor obtenido de  $E$  obtenido por este método fue de 0.48 eV.

### Método Basado en Diferentes Razones de calentamiento

Aplicando la ecuación (10) con dos razones de calentamiento distintas  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , se tiene que

$$\frac{\beta_1 E}{k T_{M_1}^2} = s e^{-E/k T m} \quad , \quad (20)$$

y

$$\frac{\beta_2 E}{k T_{M_2}^2} = s e^{-E/k T m} \quad . \quad (21)$$

Combinando estas ecuaciones para eliminar  $s$  se puede obtener el valor de  $E$ :

$$E = k \frac{T_{M_1} T_{M_2}}{T_{M_1} - T_{M_2}} \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \left(\frac{T_{M_2}}{T_{M_1}}\right)^2, \quad (22)$$

donde,  $T_{M1}$  y  $T_{M2}$  son los valores correspondientes al máximo de la intensidad de TL para las curvas de brillo obtenidas a las razones de calentamiento  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , respectivamente. En la figura 38 se muestran las gráficas obtenidas experimentalmente para aplicar este método. El valor de la energía de activación  $E$  calculada mediante este método y los datos de las curvas de brillo mostradas en la figura 39 es 0.445 eV, valor próximo al obtenido mediante el método del levantamiento inicial. Este valor de la profundidad de trampa está afectado por la superposición de diferentes clases de trampas ya mencionada. El valor de  $s$  puede ser calculado sustituyendo el valor de  $E$  en cualquiera de las ecuaciones (20) o (21) (McKeever, 1985).

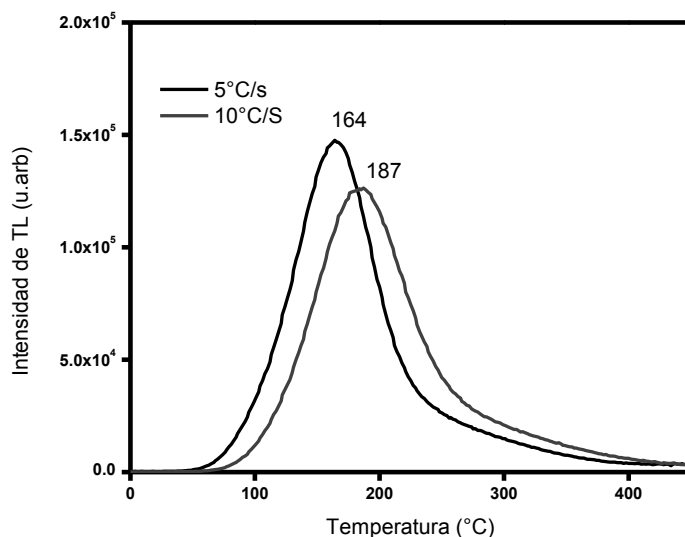


Figura 39. Curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de  $\text{SiO}_2$  tratada térmicamente a 600 °C durante 6 h, obtenidas a dos razones de calentamiento distintas. Previo a cada lectura de termoluminiscencia, la muestra fue expuesta a 50 Gy de radiación beta.

## Determinación del tiempo de vida media y probabilidad de escape

En la figura 40 se muestra (en color rojo) el decaimiento isotérmico (luminiscencia persistente), de una muestra de SiO<sub>2</sub> irradiada con una dosis de 8 Gy de partículas β. La línea en color azul muestra el ajuste realizado a una exponencial que más se ajustara a la curva experimental. El ajuste se realizó teniendo en cuenta que, para un portador de carga en una trampa, la probabilidad de escape por unidad de tiempo está dada por:

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

(1)

y el tiempo de vida media en la trampa para los portadores es

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

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (10) podemos expresarla de la siguiente manera:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp[-t/\tau]. \quad (23)$$

Se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales de la luminiscencia persistente a una función exponencial como la representada en la ecuación (23), y

el ajuste correspondiente se representa en color verde en la figura 39. Puede observarse que el ajuste no es muy adecuado. Tomando en cuenta que los experimentos de McKeever revelan dos picos de primer orden muy cercanos, se hizo el ajuste a la suma de dos exponenciales, el cual se muestra en la figura 39 en color azul. Puede observarse que en este caso el ajuste a los datos es mucho mayor, por lo que al menos dos picos contribuyen a la luminiscencia persistente.

El ajuste más cercano al resultado experimental consta de 2 exponenciales, asumiendo que se tratan de 2 trampas localizadas a baja temperatura, responsables de la emisión de luz a temperatura constante.

Para el ajuste de 2 exponenciales se utilizó la ecuación (23) modificada de la siguiente manera:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp[-t/\tau] + n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp[-t/\tau]. \quad (26)$$

Los valores de  $\tau$  obtenidos del ajuste de los datos experimentales son 8.47 s y 107.72 s. A partir de estos valores se calculó la probabilidad de escape,  $p$ , obteniéndose 0.11 y 0.0089, respectivamente.

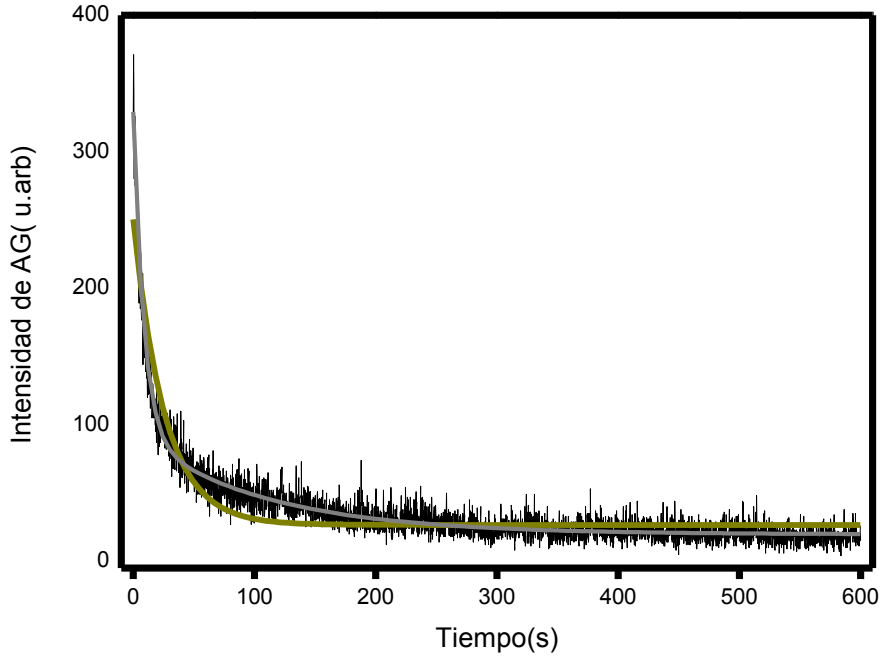


Figura 40. Curva de decaimiento de luminiscencia persistente de una muestra de  $\text{SiO}_2$  ajustada a dos funciones para la determinación del tiempo de vida media  $\tau$  y la probabilidad de escape  $p$ .

### **Síntesis de $\text{SiO}_2\text{:X}$ (X: Eu, Cu, Na, Mg) por catálisis ácida**

Se sintetizaron mediante síntesis ácida muestras de  $\text{SiO}_2$  dopado con diferentes tipos de elementos para ver su efecto sobre la respuesta termoluminiscente: como tierra rara se escogió Eu trivalente, como metal de transición Cu, entre los metales alcalinos Na, y como metal alcalino térreo Mg.



## **Caracterización termoluminiscente de SiO<sub>2</sub>:X (X: Eu, Cu, Na, Mg) sintetizado en medio ácido.**

Las muestras de SiO<sub>2</sub>: X (X: Eu, Cu, Na, Mg) sintetizadas mediante catálisis acida, recibieron tratamientos térmicos durante 6 h, a una temperatura de 600 °C. Se tomaron muestras de 0.04 g sometidas al tratamiento térmico anterior y expuestas a irradiación con partículas beta para estudiar su termoluminiscencia. En la figura 41 se muestran las curvas de brillo termoluminiscente tratadas térmicamente durante 6 horas a 600°C, luego de su exposición a 50 Gy de radiación beta. La razón de calentamiento utilizada fue de 5 °C/s.

Como se observa en la figura 41, las curvas de brillo muestran diferentes posiciones de sus máximos debido a la presencia de diferentes impurezas. La muestra de SiO<sub>2</sub>:Eu tratada a 600 °C por 6 h muestra 3 máximos ubicados a 110 °C, 270 °C y 360 °C, encontrándose un pico en posición dosimétrica.

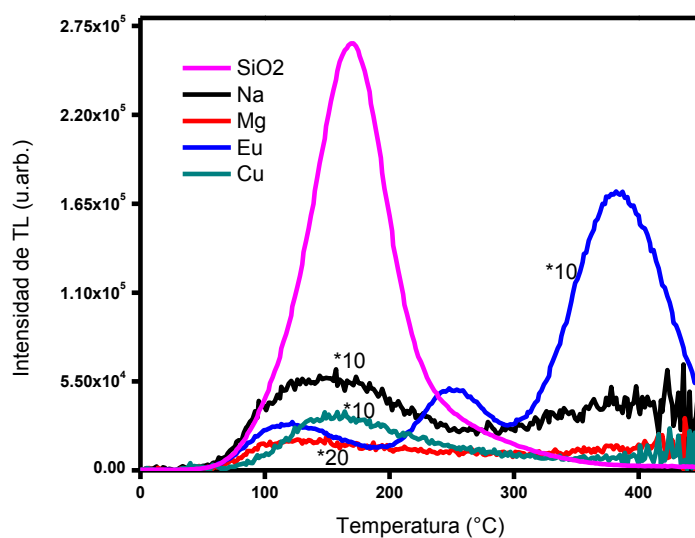


Figura 41. Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> con diferentes impurezas sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta.

Las muestras impurificadas con Cu, Na y Mg muestran similitudes entre sí, observándose curvas de brillo mucho más complejas, sin máximos aislados, picos a bajas temperaturas y una sensibilidad muy baja respecto a la muestra de SiO<sub>2</sub> tratada térmicamente durante 6 h a 600 °C (línea rosa).

Debido a que la muestra de SiO<sub>2</sub>:Eu sintetizada mediante catálisis acida, tratada térmicamente durante 6 h en aire durante 6 horas presenta características de interés para aplicaciones en dosimetría termoluminiscente, se decidió estudiar la influencia de variar la temperatura del tratamiento térmico sobre la curva de brillo.

Se trataron térmicamente muestras de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  a 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C durante un tiempo de 6 h. En la figura 42 se muestran las curvas de brillo de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. En todos los casos se utilizó una razón de calentamiento de 5 °C/s.

La muestra tratada térmicamente en aire durante 6 horas a 700 °C muestra un sólo máximo de emisión termoluminiscente, localizado a 170 °C. Las muestras tratadas térmicamente a 800 °C y 900 °C muestran curvas de brillo más complejas en comparación con las muestras tratadas térmicamente a 600 y 700 °C durante 6 horas, debido a que no se observan picos aislados y además presentan una notable emisión termoluminiscente a bajas temperaturas .

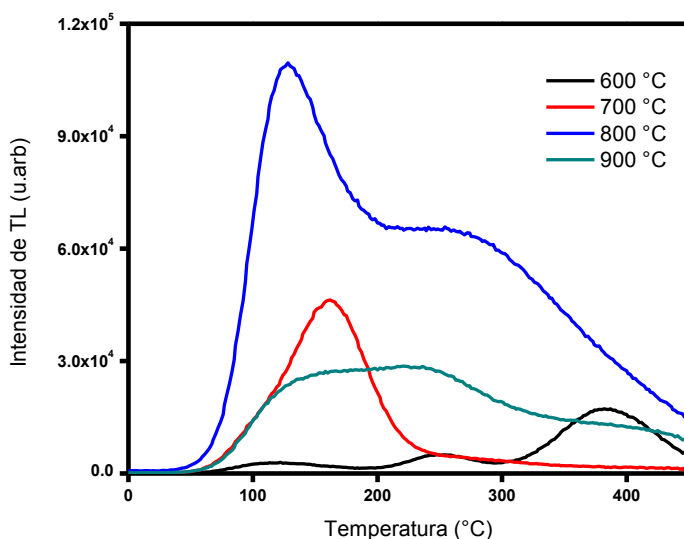


Figura 42. Curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  sintetizado en medio ácido y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 y 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta.

Debido a las características de las curvas de brillo termoluminiscentes de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  tratadas térmicamente en aire durante 6 h a 600 y 700 °C se decidió estudiar la influencia de variar el tiempo de duración de éstos tratamientos térmicos sobre las curvas de brillo. En la figura 43 se pueden observar las curvas de brillo se muestra de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  tratadas térmicamente en aire por 3 h ,6 h ,12 h y 24 h a 600 °C. En todos los casos las muestras se expusieron a 50 Gy de radiación beta.

La muestra tratada térmicamente en aire durante 3 h a 600 °C muestra tres máximos de emisión termoluminiscente, localizados a alrededor de 110, 260 y 360 °C. Al tratar térmicamente las muestras por 3, 6 y 9 h, los máximos se mantienen a la misma temperatura, variando ligeramente las intensidades de la señal, siendo la curva más intensa la tratada térmicamente durante 6 horas a 600 °C.

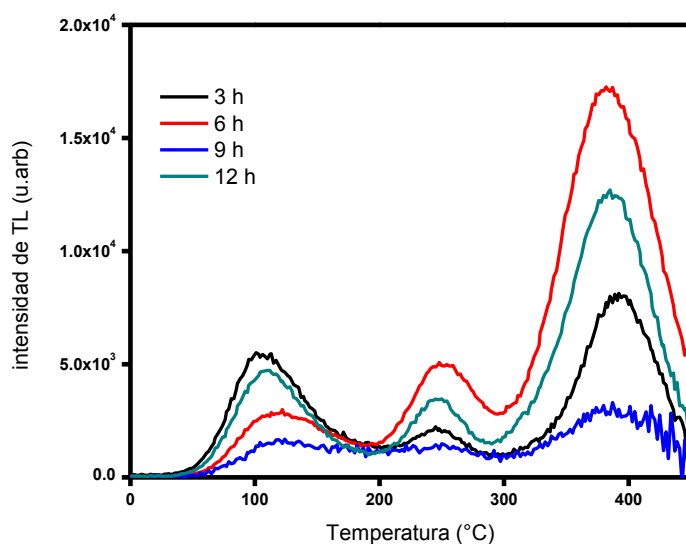


Figura 43. Curvas de brillo termoluminiscentes de SiO<sub>2</sub>:Eu sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta.

En la figura 44 se muestran las curvas de brillo de SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700°C durante 3, 6, 9 y 12 horas a una dosis de irradiación de 50 Gy. En todos los casos las muestras se expusieron a 50 Gy de radiación beta.

La muestra tratada térmicamente durante 3 h a 700 °C muestra tres máximos termoluminiscentes previamente identificados en las muestras de SiO<sub>2</sub>:Eu tratadas a 600 °C, al aumentar el tiempo de sinterizado a 6 h se observó un cambio en la forma de la curva de brillo, con la aparición de un sólo máximo a 171 °C. Al seguir aumentando el tiempo del sinterizado a 9 h, hubo otro cambio de la forma de curva de brillo, con un sólo máximo intenso a temperaturas menores, alrededor de 100 °C, de la misma manera para 12 h de tratamiento térmico con la disminución de la intensidad termoluminiscente.

Las curvas con características dosimétricas corresponden a las muestras de SiO<sub>2</sub> dopadas con Europio que fueron tratadas térmicamente a 600 °C y 700 °C durante 6 h. Por lo tanto, fueron las seleccionadas para su estudio de reusabilidad, una característica ideal para dosimetría de radiaciones.

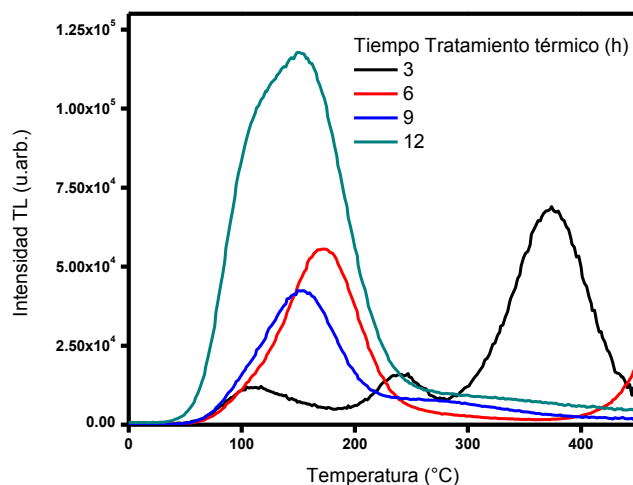


Figura 44. Curvas de brillo termoluminiscentes de  $\text{SiO}_2\text{:Eu}$  sintetizado en medio ácido tratado térmicamente en aire a 600 °C por 3, 6, 9 y 12 h obtenidas luego de exposición a una dosis de 50 Gy con partículas beta

### Reusabilidad de $\text{SiO}_2\text{:Eu}$ .

En la figura 45 se muestran las curvas de brillo de  $\text{SiO}_2\text{:Eu}$  tratado térmicamente en aire a 600 °C por 6 h en ciclos repetidos irradiación – lectura de TL. Cada irradiación consistió en una exposición a 25 Gy de irradiación con partículas beta. En la figura 46 se muestra la TL integrada normalizada de cada ciclo. Existe una diferencia de 270 % entre las TL integradas normalizadas del décimo y del primer ciclo lo que nos indica que el  $\text{SiO}_2\text{:Eu}$  tratado térmicamente en aire a 600 °C por 6 h se sensibiliza conforme al número de ciclos de irradiación aplicado.

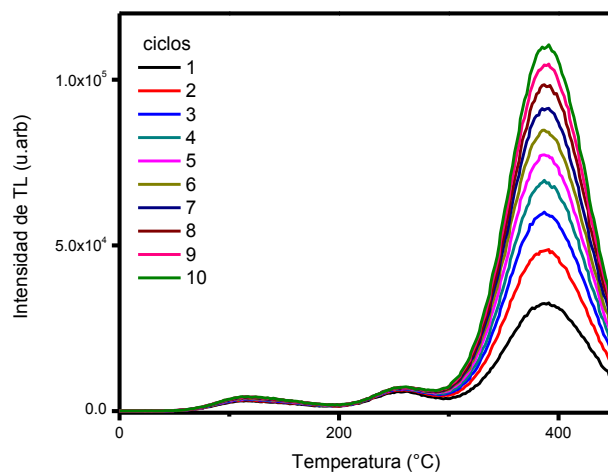


Figura 45. Curvas de brillo de una muestra de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  tratada térmicamente en aire a  $600^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenidas en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.

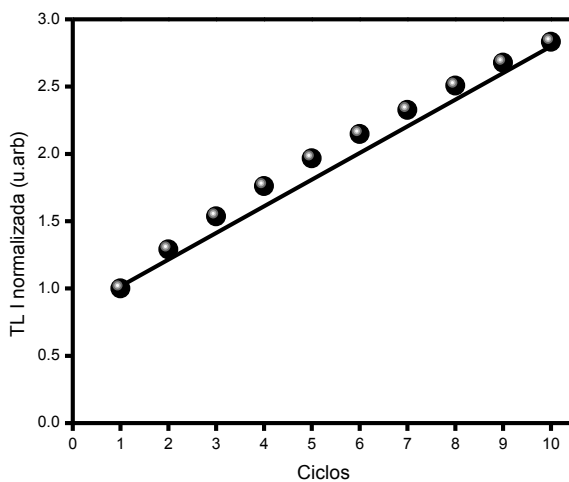


Figura 46. Termoluminiscencia integrada de una muestra de  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  tratada térmicamente en aire a  $600^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta



Por otra parte, en la figura 47 se muestran las curvas de brillo de SiO<sub>2</sub>:Eu tratado térmicamente en aire a 700 °C por 6 h en ciclos repetidos irradiación – lectura de TL. Cada irradiación consistió en una exposición a 25 Gy de irradiación con partículas beta. En la figura 48 se muestra la TL integrada normalizada de cada ciclo. La variación del primer al décimo ciclo es del 50% sin tendencia a estabilizarse, lo que nos indica que el Europio al incorporarse en la red de SiO<sub>2</sub> crea una inestabilidad en la estructura y número de defectos, debido a la modificación de la curva dependiente del tratamiento térmico y su sensibilidad frente a ciclos de irradiación-lectura.

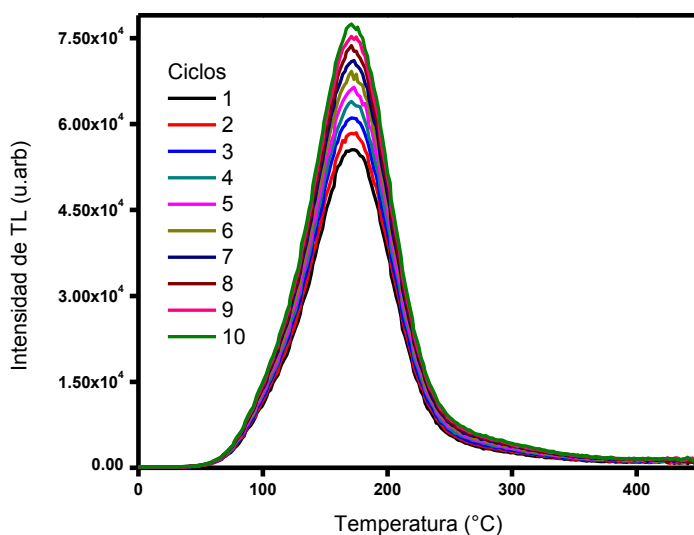


Figura 47. TL integrada medida en 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura, de muestras de SiO<sub>2</sub>:Eu tratadas térmicamente a 700 °C durante 6 h. La muestra se irradió a 25 Gy para cada ciclo.

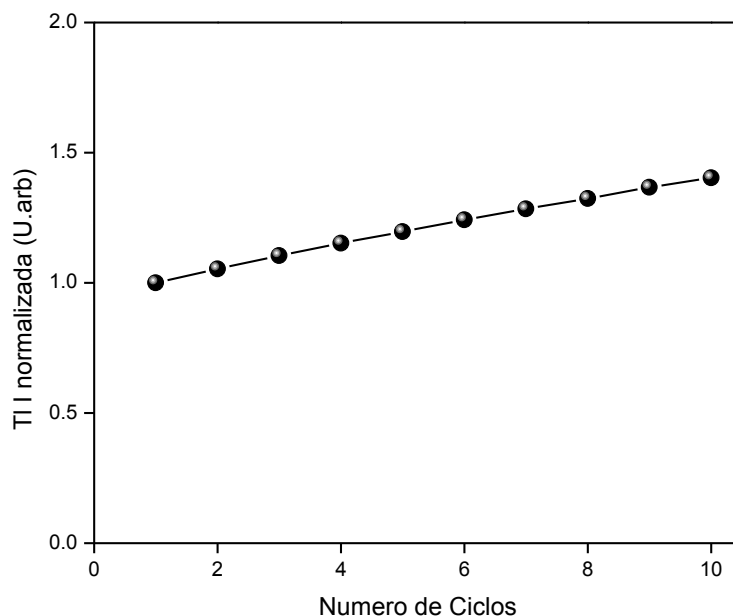


Figura 48. Termoluminiscencia integrada de una muestra de  $\text{SiO}_2\text{:Eu}$  tratada térmicamente en aire a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, obtenida en 10 ciclos consecutivos irradiación – lectura de termoluminiscencia. La dosis en cada ciclo de irradiación fue de 25 Gy de radiación beta.

### **Síntesis de $\text{SiO}_2$ mediante catálisis básica**

Se sintetizó  $\text{SiO}_2$  mediante catálisis básica para evaluar su respuesta termoluminiscente al variar los tratamientos térmicos efectuados. El  $\text{SiO}_2$  sintetizado mediante catálisis básica recibió tratamientos térmicos en aire durante 6 h, a temperatura de 600, 700, 800 o  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Se tomaron muestras de 0.04 g de  $\text{SiO}_2$  sometido a los tratamientos térmicos anteriores, y se expusieron a irradiación

con partículas beta para estudiar su termoluminiscencia. En la figura 49 se muestran las curvas de brillo de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta. En todos los casos se utilizó una razón de calentamiento de 5 °C/s.

Se puede observar que mediante la síntesis mediante vía básica, prácticamente la misma curva de brillo, con un solo máximo termoluminiscente alrededor de los 105°C, que puede ser aplicado para dosimetría no termoluminiscente o *afterglow*, anteriormente reportado (Salas,2014). Esta condición de síntesis no permite modular la curva de brillo mediante tratamientos térmicos, por lo que mediante este método no fue viable buscar una curva de brillo para dosimetría de radiaciones basado en el fenómeno de termoluminiscencia.

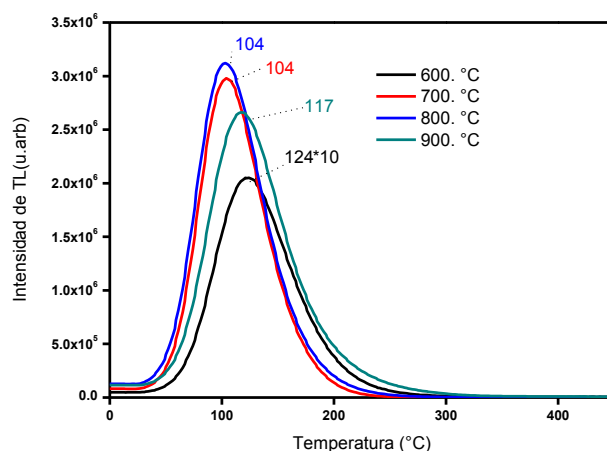


Figura 49. Curvas de brillo termoluminiscente de SiO<sub>2</sub> sintetizado en medio básico y tratado térmicamente en aire a 600, 700, 800 o 900 °C por 6 h obtenidas luego de ser expuestas a 50 Gy de radiación beta.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó  $\text{SiO}_2$  mediante el método de sol-gel en catálisis ácida. El patrón de difracción revela que se obtuvo  $\text{SiO}_2$  en fase cristobalita con apilamientos de tridimita, con un grado bajo de cristalinidad. Por medio de microscopia electrónica de barrido se observaron partículas con tamaños del orden de micras, con composición homogénea.

Los resultados presentados en esta tesis son evidencia experimental de que es posible modular la forma de las curvas de brillo del  $\text{SiO}_2$  sintetizado en catálisis ácida, por medio de tratamientos térmicos variando el tiempo y la temperatura de los mismos. Esto es de gran relevancia ya que se tiene un mismo material cuyas características termoluminiscentes pueden diseñarse de acuerdo al requerimiento de aplicaciones específicas.

Para aplicación del  $\text{SiO}_2$  para desarrollo de dosímetros termoluminiscentes, las muestras que mostraron mejores características fueron las tratadas térmicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h. Para estas muestras se obtuvo una variación del 18 % de la termoluminiscencia (TL) integrada en 10 ciclos sucesivos de irradiación – lectura de TL, y una dosis mínima detectable de 0.0692 Gy. La TL integrada como función de la dosis presenta un comportamiento lineal en el rango desde 0.5 hasta 128 Gy.

La señal termoluminiscente (*fading*) de la muestra de SiO<sub>2</sub> en medio ácido tratadas térmicamente durante 6 h a 600 °C disminuye muy poco en las primeras horas, tendiendo a estabilizarse después de 3 días, con una pérdida de 19.5 % a los 6 días.

Mediante experimentos de McKeever a una muestra de SiO<sub>2</sub> sintetizada en medio ácido, y tratada a 600 °C durante 6 h, se observa una estructura compleja constituida de niveles de atrapamiento con cinética de distinto orden, existiendo traslape de picos de primer orden y componentes de distribución continua de trampas. El factor de forma calculado fue de  $\mu \approx 0.48$ , pero este valor no es confiable por lo descrito anteriormente.

La luminiscencia persistente (*afterglow*) del SiO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 600 °C por 6 h presenta una dependencia lineal con la dosis en el rango de 0.5 a 8.0 Gy, por lo que en este rango podría utilizarse el material para aplicaciones de dosimetría *in situ* y en tiempo real.

Por el método del levantamiento inicial se obtuvo un valor de 0.48 eV para la energía de activación  $E$  mientras que el valor calculado mediante el método de diferentes razones de calentamiento fue 0.445 eV. Aunque estos valores son muy

próximos entre sí, la confiabilidad de la estimación en ambos casos está limitada por la complejidad de la estructura de la curva de brillo que revelaron los experimentos de Mckeever.

El ajuste numérico de las curvas de decaimiento de la luminiscencia persistente revela que contribuyen al menos dos tipos de estados de tratamiento, con tiempos de vida media  $\tau$  de 8.47 s y 107.72 s.

El número atómico efectivo calculado para el SiO<sub>2</sub> fue de 15.1, valores muy cercanos al número atómico efectivo de hueso humano.

Se sintetizaron muestras de SiO<sub>2</sub>: X (X: Eu, Cu, Na, Mg) mediante catálisis ácida, y posterior tratamiento térmico de 6 h a una temperatura de 600 °C.

Las muestras de SiO<sub>2</sub>:Eu tratadas a 600 °C por 6 h presentan 3 máximos ubicados a 110 °C, 270 °C y 360 °C, encontrándose un pico en posición dosimétrica. Se obtuvo variación de 270 % en la TL integrada en 10 ciclos sucesivos de radiación – lectura TL, sin tendencia a estabilizarse. Las muestras impurificadas con Cu, Na y Mg muestran similitudes, observándose curvas de brillo mucho más complejas, sin máximos aislados, picos a bajas temperaturas y

una sensibilidad baja respecto a la muestra de  $\text{SiO}_2$  tratada térmicamente durante 6 h a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Se obtuvieron polvos de  $\text{SiO}_2$  mediante catálisis básica. No se observan cambios significativos en las curvas de brillos termoluminiscente al variar las condiciones del tratamiento térmico, obteniéndose un sólo máximo ubicado  $\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ , con aplicaciones para dosimetría basada en luminiscencia persistente.

## PERSPECTIVAS

- Controlar el tamaño de partículas de las muestras de SiO<sub>2</sub>.
- Utilizar tratamientos térmicos a más altas temperaturas.
- Deconvolución de la curva de brillo de la muestra de SiO<sub>2</sub> obtenida mediante catálisis ácida con un tratamiento térmico de 6 h a 600 °C



## ANEXOS

### Presentación en eventos académicos:

- “Afterglow Dosimetry Properties of Sol- Gel Synthesized Biocompatible Nano- Opal” presentado en VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum ,del 6 al 10 de octubre del 2014, Ensenada, Baja california. Modalidad: Cartel
- “Afterglow Dosimetry Properties of Sol- Gel Synthesized Biocompatible Nano- Opal” presentado en la XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2014 , realizada en la, del 19 al 22 de noviembre del 2014 en Hermosillo, Sonora, México. Modalidad: Cartel
- “Modulation of the thermoluminescence glow curve of sol-gel synthesized  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  through thermal annealing” Presentado en el Simposio Internacional de Dosimetria de Estado Sólido ISSSD 2015, realizado de 26 al 30 de Septiembre del 2015 en León Guanajuato México. Modalidad Oral
- “Modulation of the thermoluminescence glow curve of sol-gel synthesized  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  through thermal annealing” presentado en la XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales 2015 (RUIM 2015), realizada en la UNISON, del 9 al 11 de Diciembre del 2015 en Hermosillo, Sonora, México. Modalidad: Ponencia.
- “Modulation of the thermoluminescence glow curve of sol-gel synthesized  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2:\text{Eu}$  through thermal annealing” Presentado en el primero foro de inovación tecnológica innova match 2015, realizada en Guadalajara, Jalisco, México. Modalidad Oral.

## REFERENCIAS

1. Pandey,A. P.D. Sahare, J.S. Bakare, S.P. Lochab, F. Singh, D. Kanjilal J. Phys. D: Appl. Phys., 36 (2003), pp. 2400–2406.
2. Azorín Nieto J. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*; Ediciones Técnico Científicas SA de CV: México, 1990.
3. Bajpai, Namrata; Tiwari, Ashish; Khan, S. A; Kher, R. S; Bramhe, Namita; Dhoble, S. J. *Luminescence*, 09/2014, Volumen 29, Número 6
4. Borbón, H.A. Tesis de licenciatura 2008, Universidad de Sonora, México.
5. Bos A.J.J. Theory of thermoluminescence Radiatio measurements 41, S45-S56.
6. Bredol,M. , Gutzov,S. Effect of germanium-codoping on the luminescence of terbium doped silica xerogels *Optical materials* 20 (2002) 233–239
7. Brinker .J, Sherer, G.W. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Ed. Academic Press, San Diego 1990.
8. Burruel-Ibarra, S. E; Bernal, R; Díaz-Flores, L. L; Cruz-Vázquez, C; Orante-Barrón, V. R; Castaño, V. M. *MRS Online Proceedings Library*, 01/2010, Volumen 1278
9. Chang R. 2010. *Química*. Decima edición Mc Graw Hill., México, D,F.
10. Chen R. Mckeever S. *Theory of thermoluminiscense and related phenomena*.
11. Furetta C. Weng P. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*; World Scientific: Singapore, 1998

12. Goldberg P. *Luminescence of Inorganic Solids*; World Scientific: Nueva York, 1966.
13. Hujimura, R. and Yamashita, T., Tokyo Co., Youkendou 248-254(1985)
14. Klein., L .C :Sol-gel glass technology .A review.Glass Industry (1981),14-17.
15. Klein.L. C. (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes. Ed. Noyes Publications, New Jersey, usa
16. Kortov, V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, Radiation Measurements 42 (2007) 576 – 581.
17. Hernández-Ortiz M., Acosta-Torres,L, Hernández-Padrón.G, Mendieta, A.,Bernal.,R, Cruz-Vázquez,C. and Castaño,V.. BioMedical Engineering OnLine, 11:78, (2012).
18. Mangonon PL. 2001. Ciencias de materiales selección y diseño. Primera edición, pearson, Edo, de México.
19. McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*; World Scientific: New Yersey, 1985.
20. Mckeever S. W. S. *Thermolumniscence Dosimetry Materials: Properties and Uses*; Nuclear Technology Publishing: Inglaterra, 1995.
21. Regalado., R. Materiales TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizados mediante sol-gel, tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo
22. Ronda C. *Luminescence from Theory to Applications*; Wiley-vch: Alemania, 2008.

23. Salas, C.J. Tesis de licenciatura 2014, Universidad de Sonora, México
24. Sakka, S.; Kamiya, K.: Glasses from metal alcoholates Non-Cr y St. Solids 42(1980)403-422
25. Sakka, S., K. Kamiya. The sol- gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. Journal of Non-crystalline Solids 1982;48:31
26. Smith WF. 2004. Ciencia e ingeniería de materiales, tercera edición. Aravaca, Madrid, 15-73 p
27. Sukumar, B.. (). Crystalline Silicon - Properties and Uses .ISBN 978-953- Publisher: InTech, Chapters published July 27, 2011 under CC BY-NC-SA 3.0 license.
28. Weeks, R. A., The many varieties of E' centers: A review. Journal of Non-Crystalline Solids 1994, 179, 1-9.
29. Zarzycki, J., Glasses and the Vitreous State. Cambridge University Press: Cambridge, 1991.