



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROPIEDAD TERMOLUMINISCENTE DEL MgO DOPADO CON IONES DE TERBIO PARA  
DOSIMETRÍA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUI M I C A

P R E S E N T A:  
MAYTÉ SARAÍ VALVERDE LABASTIDA

CIUDAD DE MÉXICO, 2016.





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Manuel Navarrete Tejero  
**VOCAL:** Dra. Guillermina Burillo Amezcua  
**SECRETARIO:** Dr. Epifanio Cruz Zaragoza  
**1er. SUPLENTE:** Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés  
**2° SUPLENTE:** Dr. Marcos Flores Álamo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**  
**LABORATORIO DE LUMINISCENCIA Y DOSIMETRÍA**  
**UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD RADIOLÓGICA**  
**DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

---

**SUSTENTANTE:**

Valverde Labastida Mayté Sarai

---

## ÍNDICE TEMÁTICO

	Página
Resumen.....	01
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	
1. Introducción.....	02
1.1 Justificación del proyecto.....	05
1.2 Objetivo <b>general</b> .....	06
1.3 Hipótesis.....	06
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	
2.1 Estados de agregación.....	08
2.2 Sólidos cristalinos.....	10
2.2.1 Sistemas <b>cristalinos</b> .....	10
2.3 Defectos en sólidos cristalinos.....	13
2.3.1 Defectos intrínsecos o estequiométricos.....	15
2.3.2 Defectos extrínsecos o no estequiométricos.....	17
2.3.3 Defectos generados por efecto de la <b>radiación</b> .....	18
2.3.3.1 Centros F.....	19
2.4 Radiación ionizante.....	20
2.5 Teoría de bandas en sólidos.....	23
2.6 Luminiscencia.....	26
2.7 Termoluminiscencia.....	28
2.7.1 Curva de brillo.....	31
2.7.2 Factores que afectan la termoluminiscencia.....	32
2.8 Dosimetría TL: Aspectos generales y particulares.....	33
2.8.1 Dosis-Respuesta.....	35
2.8.2 Sensibilidad.....	37
2.8.3 Reproducibilidad.....	37
2.8.4 Estabilidad de la respuesta TL.....	38
2.9 Características del MgO.....	39
2.10 Lantánidos.....	40
2.11 Método de combustión.....	41
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 Reactivos, Material de laboratorio y Equipos.....	45
3.2 Síntesis por el método de combustión.....	48
3.3 Caracterización de las <b>muestras</b> .....	49
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	49
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva (EDS).....	49
3.4 Preparación de las muestras para su análisis TL.....	51
3.5 Análisis TL e irradiación de las muestras.....	52

<b>3.5.1 Medidas de fondos</b> .....	53
3.5.2 Tratamiento térmico de pre-irradiación.....	53
<b>3.5.3 Irradiación de las muestras</b> .....	54
Reproducibilidad de la respuesta TL.....	56
<b>Blanqueo térmico</b> .....	56
Decaimiento de la señal ( <i>Fading</i> ).....	57
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	
4.1 Caracterización del material	
<b>Difracción de Rayos X</b> .....	58
Microscopia Electrónica de <b>Barrido (SEM)</b> .....	60
<b>Análisis de la composición química por EDS</b> .....	65
<b>4.2 Comportamiento termoluminiscente del material puro</b> .....	67
4.3 Comportamiento termoluminiscente del material <b>impurificado</b> .....	69
4.3.1 Determinación de la temperatura para tratamiento térmico pre- <b>irradiación</b> .....	71
4.3.2 Comportamiento termoluminiscente a partículas beta de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y.....	74
4.3.3 Comportamiento termoluminiscente a la radiación gamma de <sup>60</sup> Co.....	77
4.3.4 Comportamiento termoluminiscente a la radiación gamma de <sup>137</sup> Cs.....	79
4.3.5 Dosis- <b>Respuesta</b> .....	81
4.3.6 Reproducibilidad.....	83
4.3.7 <b>Blanqueo térmico</b> .....	87
4.3.8 Pérdida de la respuesta TL o <i>Fading</i> .....	94
4.3.9 Comparación de la respuesta producida con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y, <sup>60</sup> Co y <sup>137</sup> Cs.....	94

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	98
Bibliografía.....	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Representación esquemática de los tres estados de agregación de la materia: (a) Sólido, (b) Líquido y (c) Gaseoso.....	09
Figura 2.2 (a) Comparación entre un sólido cristalino y (b) no cristalino o amorfo.....	09
Figura 2.3 Representación esquemática de una celda unitaria y un sólido cristalino.....	10
Figura 2.4 Sistema de coordenadas para la descripción de una celda unitaria, (Moeller, 1981).....	11
Figura 2.5 Las 14 redes de Bravais del sólido <b>cristalino</b> .....	13
Figura 2.6 Comparación entre la entalpía y entropía de un cristal al incrementar la cantidad de defectos y la temperatura. La energía libre de Gibbs ( $G=H-TS$ ) resultante tiene un mínimo a una concentración no nula de defectos. A mayores temperaturas el mínimo de la energía libre de Gibbs se desplaza hacia la región de mayor concentración de defectos (Shriver, <i>et. al.</i> , 1998).....	15
Figura 2.7 Defectos tipo Schottky y Frenkel <b>en la red cristalina</b> .....	16
Figura 2.8 (a) Defectos extrínsecos ocasionados por vacancias, se indica la formación de un dipolo en líneas punteadas, y (b) intersticios <b>en la red del sólido</b> .....	18
Figura 2.9 Clasificación de los centros F <b>en el sólido</b> .....	20
Figura 2.10 Diagramas de decaimiento de (a) $^{60}\text{Co}$ , y (b) $^{137}\text{Cs}$ , ambos vía decaimiento beta pero con gammas de energía <b>distintas</b> .....	21

Figura 2.11 (a) Efectos que puede producir la radiación electromagnética en la materia por su energía, y (b) esquematización del efecto Fotoeléctrico, Compton y la Producción de Pares.....	22
Figura 2.12 Formación de bandas debido a la interacción de $n$ número de átomos.....	24
Figura 2.13 Conductores, semiconductores y aislantes, clasificados por el ancho de su brecha prohibida o banda <i>gap</i> .....	25
Figura 2.14 (a) Fluorescencia y (b) Fosforescencia. Se diferencian por el número de transiciones electrónicas que deben ocurrir para regresar del estado excitado al basal. En el caso de la fluorescencia ocurre una transición, mientras que en la fosforescencia al menos dos transiciones son observadas por la existencia de estados metaestables (M) que retienen al electrón y este regresará a su estado basal después de una estimulación con calor o luz.....	27
Figura 2.15 Diagrama de bandas para el fenómeno de <b>termoluminiscencia</b> .....	29
Figura 2.16 Diagramas en función del tiempo de (a) la disminución en la concentración de electrones, (b) la Intensidad TL y aumento lineal de calentamiento $\beta$ ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) de la muestra (McKeever, 1983)....	32
Figura 2.17 Etapas de la respuesta TL en función de la dosis (Furetta, 2003), <b>siendo la más importante la región lineal</b> .....	36
Figura 2.18 Representación en el modelo de esferas duras del óxido de magnesio, las líneas azules muestran que el $\text{Mg}^{2+}$ se encuentra ocupando los sitios octaédricos. Se indican además (a) los valores de los radios iónicos del $\text{Mg}^{2+}$ y $\text{O}^{2-}$ y (b) el empaquetamiento del MgO tipo ABCABC.....	39



Figura 2.19 Diagrama para la preparación de óxidos metálicos por combustión (Patil, <i>et. al.</i> , 2008).....	42
Figura 3.1 <b>Diagrama de flujo del procedimiento experimental</b> .....	47
Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F del IIM-UNAM.....	50
Figura 3.3 Diagrama que muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido para el análisis SEM y EDS. Tomado de <i>Técnicas para la caracterización de materiales</i> , IIM-UNAM.....	51
Figura 3.4 (a) Equipo Harshaw TLD 3500 acoplado a la computadora, (b) Plancheta del equipo TL donde se colocan la <b>muestras a analizar</b> .....	53
Figura 3.5 (a) Caja de 5x3 cm cerrada donde se almacenaron las muestras, (b) Compartimientos donde se colocaron los discos con las pastillas al interior de las cajas.....	54
Figura 3.6 Irradiador Studsvik de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	55
Figura 3.7 Irradiador Gammacell-200 de $^{60}\text{Co}$ .....	55
Figura 3.8 Irradiador Gammacell-3000 Elan de $^{137}\text{Cs}$ .....	56
Figura 4.1 Difracción de rayos X del material MgO puro y dopado al 0.5% mol de $\text{Tb}^{3+}$ .....	59
Figura 4.2 Mitad de la altura del pico más intenso para MgO:Tb <b>(0.5% mol)</b> .....	60
Figura 4.3 Micrografía por SEM con aumento X2500. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO:Tb (0.5% mol). El segmento blanco <b>representa un tamaño de 10<math>\mu\text{m}</math></b> .....	61
Figura 4.4 Micrografía por SEM con aumento X5000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO:Tb (0.5% mol). El segmento blanco <b>representa un tamaño de 1<math>\mu\text{m}</math></b> .....	61

Figura 4.5 Micrografía por SEM con aumento X10000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO:Tb (0.5% mol). El segmento blanco <b>representa un tamaño de 1µm</b> . En (b) se encerraron en un círculo tres diferentes partículas, el tamaño aproximado de partícula es de 0.42 µm (azul), 0.25 µm (verde), y 0.67 µm (naranja).....	62
Figura 4.6 Micrografía por SEM con aumento X25000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO:Tb (0.5% mol). El segmento blanco <b>representa un tamaño de 1µm</b> .....	62
Figura 4.7 Micrografía de la pastilla de MgO:Tb (0.5% mol) con aumento X50000, el segmento blanco representa un tamaño de 100 nm. Se encerraron 2 partículas con dos tamaños estimados diferentes; tamaño aproximado de 240 nm (color naranja), y de 400 nm (en azul).....	63
Figura 4.8 Micrografías por SEM del interior de la pastilla de MgO:Tb (0.5% mol). (a) Fractura intencional del material; tamaño de 10 µm (segmento blanco), (b) Micrografía del interior de la pastilla con <b>aumento X10000, 1 µm</b> (segmento blanco).....	64
Figura 4.9 Micrografías a diferentes aumentos (a) X10000, (b) X25000 y (c) X50000. En (a) y (b) el segmento blanco representa <b>1 µm y en (c) 100 nm</b> . En las zonas blancas se encontró presencia de la impureza terbio.....	65
Figura 4.10 Espectro EDS de la composición química del material...	66
Figura 4.11 Curvas de brillo del material puro e irradiado a diferentes dosis: (a) 1 Gy de radiación beta <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y, (b) 50 Gy y (c) 700 Gy de radiación gamma <sup>137</sup> Cs.....	68
Figura 4.12 Curvas de brillo obtenidas por Soliman (2009) entre 1 Gy y 5 kGy de <sup>60</sup> Co.....	68

Figura 4.13 Curva de brillo del material MgO:Tb (0.5% mol) sin sinterizar irradiado con $^{60}\text{Co}$ .....	69
Figura 4.14 Curvas de brillo obtenidas entre (a) 0.5-100 Gy con fotones gamma de $^{60}\text{Co}$ y (b) respuesta TL del material dopado sin <b>sinterizar</b> .....	70
Figura 4.15 (a) Comparación de las respuestas TL y (b) Sensibilidad a diferentes temperaturas de pre-irradiación, del MgO:Tb sinterizado en forma de pastilla <b>y sin sinterizar en polvos</b> ....	72
Figura 4.16 Comparación de las curvas de brillo del material (a) sin sinterizar y (b) el material sinterizado tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En (b) se observa un acercamiento de la <b>etapa de calentamiento de 40 a 200 °C de la curva de brillo</b> .....	73
Figura 4.17 (a) Curvas de brillo dosis 100 mGy a 1 Gy, se observa un acercamiento de la etapa de calentamiento de 40 a 150 °C de la curva de brillo, y (b) curvas de brillo dosis 2 a 85 Gy del material MgO:Tb (0.5% mol) irradiado con la fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	75
Figura 4.18 Curvas de brillo con diferente temperatura máxima de calentamiento en plancheta: (a) 450 °C, (b) 500 °C. Material irradiado con una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a 2 Gy.....	76
Figura 4.19 Curvas de brillo para el material irradiado entre 1 Gy y 85 Gy, en la gráfica de arriba se muestran las curvas de brillo a bajas dosis. Material irradiado en el irradiador Gammacell-200 de $^{60}\text{Co}$ .....	78
Figura 4.20 Curvas de brillo del material irradiado con $^{137}\text{Cs}$ a diferentes dosis: (a) 1-10 Gy, (b) 20-300 Gy y (c) 500-1500 Gy.....	80
Figura 4.21 (a) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Intervalo lineal 100 mGy a 85 Gy....	81
Figura 4.21 (b) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con fotones gamma de $^{60}\text{Co}$ . <b>Intervalo lineal 1 a 85 Gy</b> .....	82

Figura 4.21 (c) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con fotones gamma de $^{137}\text{Cs}$ . Intervalo lineal 1 a 1500 Gy.....	82
Figura 4.22 Curvas de brillo para 10 ciclos de irradiación a 1 Gy con $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	84
Figura 4.23 Curvas de brillo para 10 ciclos de irradiación con $^{60}\text{Co}$ a <b>dosis de 5 Gy</b> .....	85
Figura 4.24 Reproducibilidad de la respuesta TL para (a) dosis de 1 Gy con radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , y (b) 5 Gy con radiación gamma de $^{60}\text{Co}$ .....	86
Figura 4.25 Curvas de brillo con blanqueo térmico a varias temperaturas para diferentes temperaturas de blanqueo térmico (60-380 °C). MgO:Tb (0.5 % mol) irradiado a 5 Gy con radiación gamma de $^{137}\text{Cs}$ .....	87
Figura 4.26 Figura 4.26 Cambio en la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo térmico del material irradiado a la dosis de 1 Gy con radiación gamma de $^{137}\text{Cs}$ . En la figura 0°C corresponde <b>al material sin blanqueo térmico</b> .....	89
Figura 4.27 Curvas de brillo para diferentes temperaturas de blanqueo térmico (60-380 °C). Material irradiado con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	90
Figura 4.28 Cambio en la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo térmico del material irradiado con radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . En la figura 0°C corresponde al material <b>sin blanqueo térmico</b> .....	91
Figura 4.29 Curvas de brillo obtenidas a diferentes períodos de almacenamiento posteriores a la irradiación del material. Las muestras fueron irradiadas inicialmente a 1 Gy.....	92

Figura 4.30 Respuesta TL del material en función del tiempo de almacenamiento, muestra irradiada a 1 Gy de beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a 1 Gy.....	93
Figura 4.31 Curvas de brillo obtenidas al irradiar a diferentes dosis (1-85 Gy). La línea negra es la curva de brillo obtenida con radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , la roja con radiación gamma de $^{60}\text{Co}$ y la azul con radiación gamma de $^{137}\text{Cs}$ . .....	95
Figura 4.32 Dependencia de la respuesta TL con la energía de cada fuente de radiación: $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (0.550 MeV), $^{137}\text{Cs}$ (0.661 MeV) y $^{60}\text{Co}$ (1.332 MeV).....	96

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1 Clasificación de los sistemas cristalinos (Ropp, 2003).....	12
Tabla 2.2 Defectos en sólidos cristalinos clasificados por las dimensiones espaciales en las que se encuentran.....	14
Tabla 3.1 Reactivos, material de laboratorio y equipos.....	46
Tabla 4.1 Resultados del análisis elemental EDS.....	66
Tabla 4.2 Resultados de la regresión lineal.....	83
Tabla 4.3 Valores de $E$ y $s$ calculados de la relación $\ln(I)$ vs $1/T(K)$ con el método de levantamiento inicial (IR) de las curvas TL obtenidas en el blanqueo térmico. ....	88
Tabla 4.4. Tabla 4.4. Respuesta TL en función del tiempo de almacenamiento, irradiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a 1 Gy.....	93



## RESUMEN

Se sintetizó el óxido de magnesio (MgO) dopado con sulfato de Terbio ( $Tb_2(SO_4)_3$ ) en forma de polvo por el método de combustión para estudiar su posible aplicación como material termoluminiscente (TL) en dosimetría de radiación ionizante. La utilización de este método permitió la obtención de nanopartículas y micropartículas. El material fue impurificado con una concentración de 0.5 % mol de  $Tb^{3+}$ . La ventaja del método de combustión usado radica en la rapidez de síntesis (20 minutos) a una temperatura **relativamente baja (450 °C)**, así como el uso de reactivos (nitrato de magnesio y urea) con nula producción de contaminantes en el compuesto de interés.

Se logró hacer pastillas con los polvos sintetizados. Éstas fueron expuestas a radiación gamma de  $^{60}Co$ ,  $^{137}Cs$  y radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$ . Las respuestas termoluminiscentes obtenidas del compuesto óxido de magnesio ante la radiación de estas fuentes fueron intercomparadas, encontrándose que la radiación gamma de  $^{60}Co$  produce mayor respuesta TL en el material, seguido por la radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$  y finalmente la radiación gamma de  $^{137}Cs$ . También se determinó el límite de detección del material (100 mGy) y los parámetros dosimétricos de reproducibilidad de la señal TL y decaimiento de la señal. Las propiedades TL encontradas del compuesto MgO:Tb (0.5% mol) indican que puede proponerse como dosímetro de la radiación gamma y beta.

Esta tesis consta de cinco capítulos: el primero de ellos es una introducción al tema, así como la justificación del proyecto y sus objetivos. En el segundo capítulo se mencionan los antecedentes necesarios para el desarrollo de la tesis. El tercer capítulo describe la metodología científica utilizada, los reactivos empleados y los equipos usados en la caracterización del material y en el estudio de sus propiedades TL. El capítulo cuarto contiene los resultados obtenidos y un análisis de los mismos. Finalmente, en el quinto capítulo, se presentan las conclusiones principales de esta tesis.



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

*"La ciencia es más que un simple conjunto de conocimientos: es una manera de pensar..."*

Carl Sagan

### 1. Introducción

En el universo existen de manera abundante las radiaciones, aunque no del mismo tipo. En la actualidad también estamos expuestos a radiación infrarroja, ultravioleta, ondas de radio, microondas y rayos X [Spencer, *et. al.*, 2012]. De manera general, pueden considerarse dos tipos de radiación por los efectos que éstas ocasionan: radiación ionizante y no ionizante. Si la radiación tiene energía para producir iones, se conoce como radiación ionizante; en cambio, si la energía de las radiaciones sólo provoca excitaciones o vibraciones en los átomos se le llama radiación no ionizante, las cuales adquieren cada vez más importancia.

La radiación ionizante tiene la energía suficiente para romper enlaces químicos, de ahí que tengan la capacidad para descomponer a la materia directa o indirectamente en partículas con carga [Langhorst, *et. al.*, 2007]. Existen varios tipos de radiación ionizante, las cuales provienen de la desintegración de núcleos radioactivos con la posterior emisión de partículas subnucleares o radiación sin masa, ni carga [Navarrete y Cabrera, 1993], algunas de las radiaciones emitidas por el núcleo son:

- a) Partículas alfa: Son fragmentos subatómicos con masa y carga que tienen dos protones y dos neutrones.
- b) Partículas beta: Electrones provenientes del núcleo atómico.
- c) Rayos gama: Son fotones altamente energéticos provenientes del núcleo de algunos elementos radiactivos.

Como ya se mencionó, estos tipos de radiación provienen de elementos radiactivos naturales o artificiales, y contrario a lo que pudiera pensarse estamos en contacto con varias fuentes de radiación ionizante y además obtenemos algún beneficio controlado de ellas. Por ejemplo, en medicina nuclear se usa radiación ionizante para tratar a pacientes con cáncer o para esterilizar sangre que se usa en transfusiones [Grigoriev y Trakhtenberg, 1996]; en la industria alimenticia para eliminar virus, bacterias y hongos de alimentos; en hospitales se esteriliza material de curación de organismos patógenos [Podgorsak, 2010]. Como podrá notarse, es necesario conocer la cantidad (dosis) de radiación que reciben los alimentos, el material quirúrgico o los pacientes para asegurar la eficiencia de estos procesos. Así mismo, debe cuidarse la exposición que pudieran tener las personas involucradas en estos procesos, ya que aun cuando la radiación ionizante es útil, después de cierto límite de dosis puede ser perjudicial ocasionando daños genéticos o cáncer en las personas [Meinhold, *et. al.*, 1993].

La radiación ionizante no es perceptible por los sentidos, es por ello que se buscan medios materiales (dosímetros o detectores) para detectarlas y medirlas. Para medir la radiación absorbida se recurre a la dosimetría. El objetivo de la dosimetría es medir la cantidad de energía que se deposita en un material, es decir la dosis absorbida. Para ello se usan detectores pasivos llamados dosímetros, los cuales idealmente deben presentar una respuesta proporcional a la dosis absorbida por la materia, es decir, la energía depositada por unidad de masa. La unidad en el Sistema Internacional de unidades (SI)

para medir la dosis absorbida es el Joule por kilogramo (J/Kg), dicha unidad recibe el nombre de gray y se simboliza como Gy [Paic, 1988].

En dosimetría se miden básicamente los cambios físicos o químicos producidos en el material por el efecto de la radiación. Existen varios tipos de dosímetros, entre ellos los dosímetros termoluminiscentes (TLD por sus siglas en inglés, *thermoluminescent dosimeter*). Estos son usados ampliamente para dosimetría personal de rayos X, radiación gamma, beta e incluso neutrones [Pradhan, 1981]. Los dosímetros TLD, son materiales que contienen defectos en su estructura cristalina, por ejemplo, vacancias o impurezas. La presencia de estos defectos altera la estructura del material y provoca la generación de niveles de energía (trampas) para atrapar electrones y huecos. Los electrones generados como consecuencia del proceso de ionización de los átomos en el material y los huecos que estos electrones dejan, se retienen en las trampas. La termoluminiscencia resulta cuando los electrones se recombinan con los huecos y además de otros defectos puntuales tales como centros de color, iones intersticiales e impureza con vacancias, emitiéndose fotones de luz.

Las ventajas de este tipo de dosímetros son varias, una de ellas es que la cantidad de luz que emiten es proporcional a la cantidad de radiación que recibieron [Attix, 1986], además de ser reutilizables ya que una vez leídos recuperan sus condiciones de equilibrio, porque regresan su estado inicial. Algunas características importantes que se buscan en los dosímetros termoluminiscentes (TL) son: buena reproducibilidad, baja higroscopicidad y una alta sensibilidad ante la radiación ionizante, es decir, que sean sensibles a pequeños cambios en la dosis absorbida [Shani, 2000], así como baja pérdida de la señal TL en el tiempo.

Los primeros dosímetros TLD utilizados, por ser altamente sensibles a la radiación, fueron el fluoruro de litio (conocido comercialmente como TLD-100), el fluoruro de calcio y el óxido de aluminio [Shinde, *et. al.*, 2012; Shani, 2000;

Bhushan, 1997]. Con el paso del tiempo se han propuesto varios materiales para hacer dosimetría por termoluminiscencia, tales como el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de berilio también utilizado en la industria nuclear. El MgO sin dopar ha sido utilizado como dosímetro TLD para medir rayos X [Thomas y Houston, 1964], radiación gamma y ultravioleta [Soliman, 2009]. La introducción de iones impurezas o llamados también dopantes, en la red cristalina del MgO, de metales activadores y sensibilizadores como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  aumentan la respuesta TL y por el contrario se extingue con iones metálicos tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  (llamados *quenchers*) [Lutra, 1978]. Por lo tanto, resulta interesante impurificar al MgO con diferentes elementos y estudiar efecto que estos tienen en la respuesta de termoluminiscencia.

### 1.1 Justificación del proyecto

El MgO tiene varios usos, algunos de ellos son en catálisis, en sistemas laser [Orante-Barrn, *et. al.*, 2011.], tratamientos de aguas residuales e incluso como aditamento de fertilizantes. Como ya se mencionó, uno de los usos que se le ha dado es como dosímetro TLD [Roessler y Walker, 1967; Skvortsova, *et. al.*, 2008]. Varios estudios han encontrado que el MgO dopado con Be, Ca, Sr, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Fe y Cr tiene un amplio intervalo de respuesta lineal [Yukihara, *et. al.*, 2013].

El MgO, ha sido usado como dosímetro TL por largo tiempo [McKeever, 1983]. Sin embargo, dopado con terbio ha sido poco estudiado [Boss, *et. al.*, 2006] por lo que resulta interesante seguir haciendo estudios al respecto. Una razón más para seguir estudiando este material es la cercanía de su número atómico efectivo ( $Z_{\text{ef}}=10.88$ ) con el tejido ( $Z_{\text{ef}}=9.03$ ), por lo que puede resultar un buen material para dosimetría clínica.

La síntesis del material por el método de combustión resulta atractiva por su rapidez, además de que este método permite obtener nanopartículas por lo que podrían estudiarse las propiedades TL del material nanocristalino.

## 1.2 Objetivo general

- Sintetizar el material nanocristalino MgO:Tb y estudiar sus propiedades de termoluminiscencia para su posible uso como material dosimétrico.

### Objetivos particulares

- Sintetizar el material (MgO:Tb) por el método de combustión y caracterizarlo por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).
- Determinar la mejor temperatura de tratamiento térmico del material.
- Estudiar la respuesta termoluminiscente del material utilizando diferentes fuentes de radiación ionizante (Gamma de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ).
- Analizar la respuesta del material ante las diferentes fuentes de radiación, la repetibilidad de la respuesta de su respuesta y la pérdida de la señal TL con respecto al tiempo.
- Determinar los parámetros cinéticos de energía de activación y factor de frecuencia de las curvas termoluminiscente.

## 1.3 Hipótesis

Se asume que al dopar la red del compuesto, se deben generar estados metaestables en el *gap* (*band gap* o brecha prohibida entre la banda de valencia y la de conducción) que pueden retener cargas electrónicas por cierto tiempo que son proporcionales en cantidad a la dosis de radiación expuestas. Así, el óxido de magnesio dopado con terbio (MgO:Tb) deberá sensibilizar al

material por lo que tendrá respuesta TL a menores dosis, con posible aplicación en dosimetría.

*"La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible..."*

Carl Sagan

En este capítulo se resumen los conceptos básicos sobre sólidos cristalinos y defectos en sólidos ya que estos permitirán comprender el fenómeno de termoluminiscencia. Finalmente se describen algunas características generales del óxido de magnesio estudiado en el desarrollo de esta tesis.

### 2.1 Estados de agregación

La materia es todo aquello que tenga masa y ocupe un lugar en el espacio. Una muestra de materia, dependiendo de las fuerzas de atracción que hay entre los átomos o moléculas que la forman, tiene un estado de agregación ya sea sólido, líquido o gas. Las propiedades de estos estados de la materia, en general, pueden comprenderse a nivel molecular [Brown, *et. al.*, 2009], por ejemplo; en los gases las fuerzas de atracción entre las moléculas que los forman son prácticamente despreciables (o muy débiles como las fuerzas de Van der Waals). Por ello, las moléculas de los gases se encuentran separadas unas de otras sin presentar una forma fija ni un volumen definido y con una energía cinética elevada debido a que pueden moverse libremente (Figura 2.1a). En los líquidos las fuerzas de atracción entre sus moléculas son mayores que en los gases. Hay atracciones más fuertes entre sus moléculas como los puentes de hidrógeno (en el caso del agua), éstas provocan que las moléculas

de los líquidos estén más juntas con energía cinética menor que la de los gases y tienen un volumen definido aunque no una forma (Figura 2.1b). En los sólidos las fuerzas de atracción son mucho más fuertes, por ejemplo enlaces de tipo iónico o covalente, las cuales provocan que la distancia entre las moléculas o átomos disminuya considerablemente en comparación con los dos estados de agregación anteriores, un sólido tiene entonces una forma, volumen y arreglo en el espacio definidos [Bell, 2005] (Figura 2.1c).

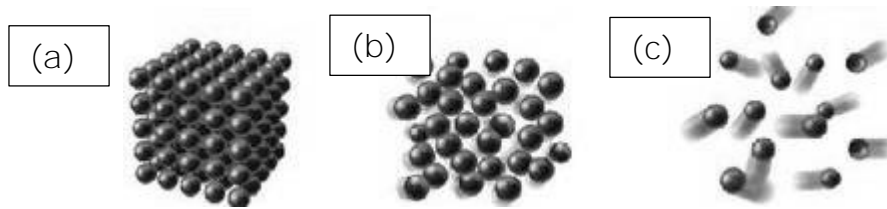


Figura 2.1 Representación esquemática de los tres estados de agregación de la materia: (a) Sólido, (b) Líquido y (c) Gaseoso.

Los sólidos existen como sólidos amorfos o cristalinos. En un sólido amorfo, las partículas que lo forman no tienen una estructura ordenada sino que se encuentran al azar. Por otra parte, los sólidos cristalinos, tienen arreglos definidos y en ellos hay patrones que forman los iones o moléculas del sólido y se repiten infinitamente (Figura 2.2).

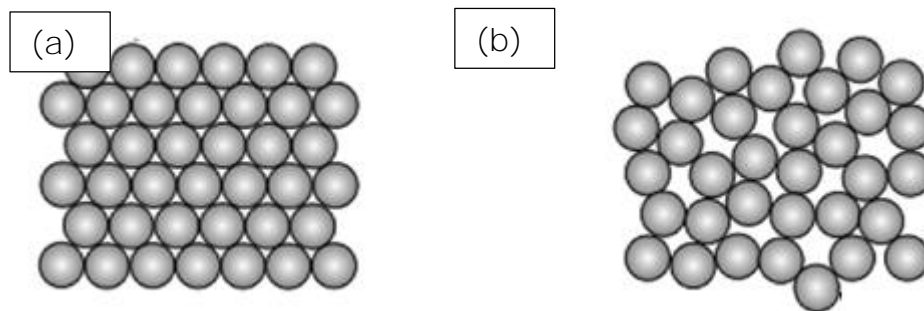


Figura 2.2 (a) Comparación entre un sólido cristalino y (b) no cristalino o amorfo.



## 2.2 Sólidos cristalinos

Como ya se mencionó, un sólido cristalino es aquel que tiene un arreglo definido a lo largo del espacio, esto se debe a que entre los átomos o moléculas hay distancias y ángulos perfectamente definidos. Estas posiciones fijas de los átomos son las responsables de las propiedades de rigidez y forma definida de los sólidos. En un sólido cristalino hay un arreglo repetitivo de átomos base al cual suele llamársele celda unitaria o primitiva. Al mover esta celda infinitamente, usando vectores de traslación a lo largo del espacio ( $x, y, z$ ), se forma la estructura de un sólido cristalino (Figura 2.3).

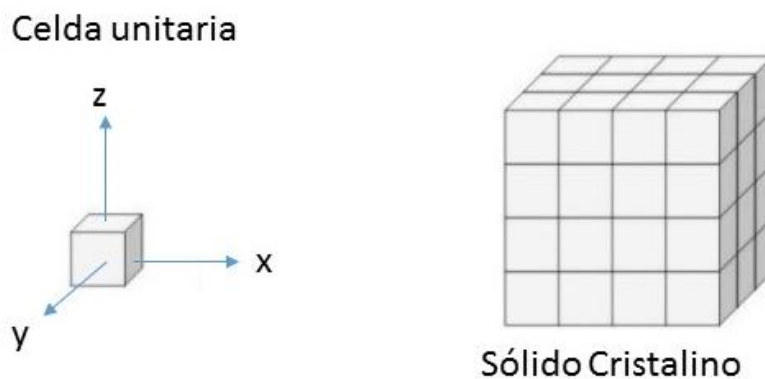


Figura 2.3 Representación esquemática de una celda unitaria y un sólido cristalino.

### 2.2.1 Sistemas cristalinos

Una celda unitaria es la mínima unidad a partir de la cual es posible construir un sólido cristalino. Una forma de caracterizar a la celda unitaria es estableciendo un origen arbitrario y medir las distancias ( $a, b, c$ ) del origen a los planos donde los iones cortan a los ejes  $x, y, z$ ; así como los ángulos entre los planos, Figura 2.4.

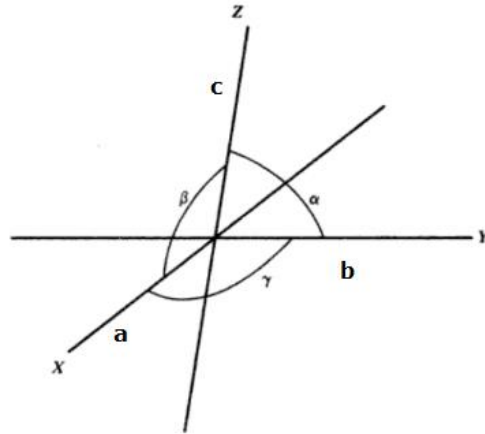


Figura 2.4 Sistema de coordenadas para la descripción de una celda unitaria, (Moeller, 1981).

La celda unitaria más simple se conoce como celda cúbica primitiva (P), esta celda tiene solo un átomo en cada vértice de un cubo. Si la celda unitaria tiene un átomo en cada vértice y en el centro de un cubo se le llama celda cúbica centrada en el cuerpo (I). Si la celda tiene un átomo en cada vértice de un cubo y además un átomo centrado en cada una de las caras de éste, se le llama celda cúbica centrada en las caras (F). A partir de estas celdas unitarias se pueden tener diferentes conformaciones modificando el largo de los lados del cubo o sus ángulos. En general, existen siete formas básicas (o sistemas cristalinos) derivadas de la celda unitaria. No todas las celdas pueden encontrarse dentro de los 7 sistemas cristalinos debido a la aplicación de operaciones de simetría que dan origen a 14 conformaciones básicas conocidas como redes de Bravais [Kittel, 1995], Figura 2.5. Las características de cada uno de los sistemas cristalinos se mencionan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de los sistemas cristalinos (Ropp, 2003)

Sistema cristalino	Longitud de los lados	Ángulos	Tipos de celda posibles
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	P, I, F
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	P, I
Ortorrómico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	P, C, I, F
Monoclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=90, \gamma\neq 90$	P, C
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90, \gamma=120$	P
Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90$	R
Triclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90$	P

En este contexto, P significa que el paralelepípedo solo tiene átomos en los vértices; I que tiene átomos en los vértices y el centro del paralelepípedo; F que hay átomos en los vértices y en las caras del paralelepípedo y C que hay átomos en los vértices y dos caras (o bases) del paralelepípedo. R representa un sistema primitivo, donde sólo hay átomos en los vértices del sistema romboédrico.

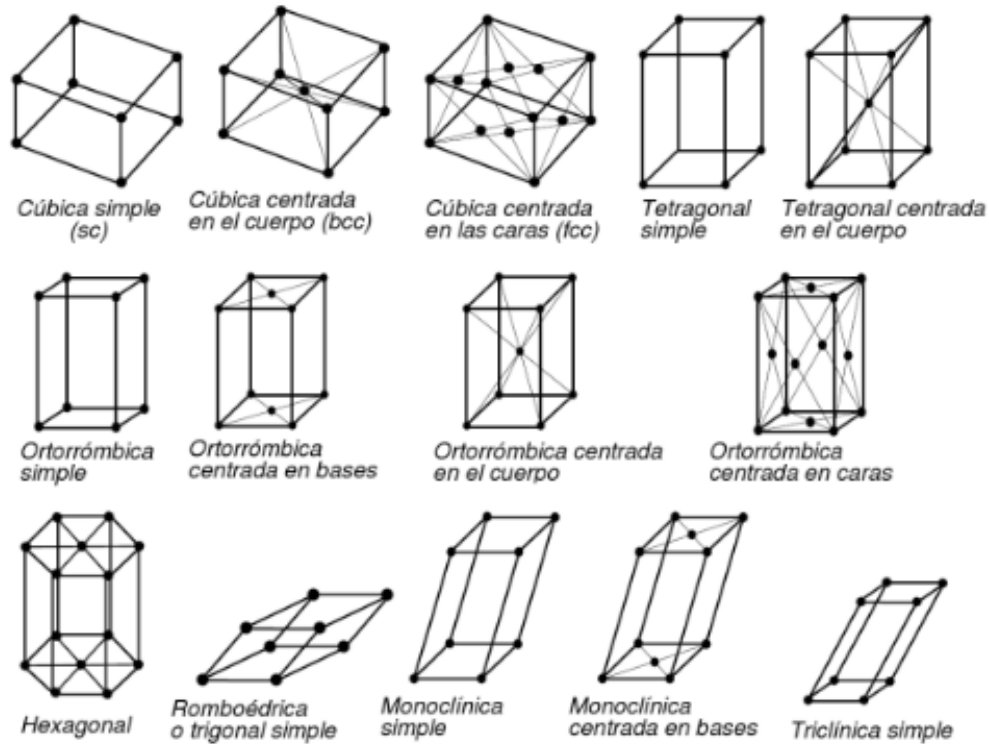


Figura 2.5 Las 14 redes de Bravais del sólido cristalino.

### 2.3 Defectos en sólidos cristalinos

La descripción hasta el momento dada de sólidos cristalinos corresponde a la idealidad considerando que están en el cero absoluto de temperatura o bien que no tienen impurezas en su estructura. Los sólidos cristalinos reales tienen defectos que les pueden conferir propiedades térmicas y ópticas haciéndolos interesantes [West, 1992] y aprovechables en diferentes campos [Kaxiras, 2003], por ejemplo, como detectores de radiación cuyo estudio puede realizarse mediante el proceso de termoluminiscencia.

Existen varios tipos de defectos si consideramos su posición en el espacio de una red cristalina, es decir, la dimensión que puede adquirir el defecto, una forma de agruparlos es como se indica en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Defectos en sólidos cristalinos clasificados por las dimensiones espaciales en las que se encuentran.

Defecto	Descripción	Ejemplo	Propiedad Física inducida al material
Puntual	Se localiza en zonas aisladas del cristal y no se extiende en ninguna dirección de la red	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vacancias</li> <li>- Intersticios</li> <li>- Impurezas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Centros de color</li> <li>- Incremento de las propiedades eléctricas</li> </ul>
Lineal	La alteración se observa varias veces a lo largo de un eje.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dislocaciones</li> <li>- Cadenas de defectos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Propiedades mecánicas</li> </ul>
Superficial	Alteración presente varias veces en dos ejes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bordes de granos</li> <li>- Fallas de empaquetamiento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Textura</li> <li>- Propiedades mecánicas</li> </ul>
Espacial	Alteración de la red sobre los tres ejes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poros</li> <li>- Inclusiones de fase</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Porosidad</li> <li>- Propiedades mecánicas</li> <li>- Propiedades magnéticas</li> </ul>

Para los procesos de termoluminiscencia que se estudiarán en esta tesis, son de mayor relevancia los defectos puntuales, así en los siguientes apartados se describen los tipos de defectos y se clasifican en dos grupos intrínsecos y extrínsecos.

### 2.3.1 Defectos intrínsecos o estequiométricos

Son propios del material y favorecidos termodinámicamente por el incremento de la temperatura proporcionado estabilidad en el sólido cristalino. Hay razones entálpicas y entrópicas para que los sólidos cristalinos posean defectos, su presencia tiene causas endotérmicas y a mayores temperaturas es más favorecida su formación en el sólido. La entropía aumenta con la concentración de defectos y la temperatura, así al hacer el balance en la energía libre de Gibbs se obtiene un valor de entropía menor (Figura 2.6).

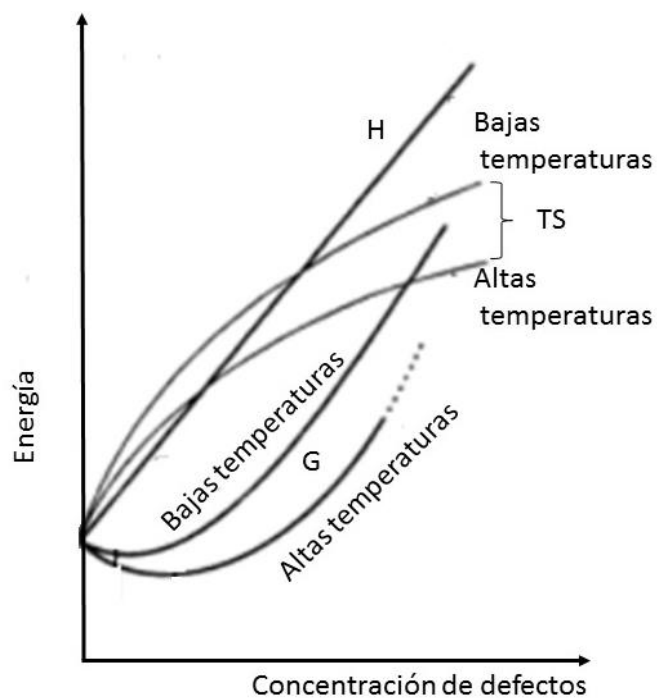


Figura 2.6 Comparación entre la entalpía y entropía de un cristal al incrementar la cantidad de defectos y la temperatura. La energía libre de Gibbs ( $G=H-TS$ ) resultante tiene un mínimo a una concentración no nula de defectos. A mayores temperaturas el mínimo de la energía libre de Gibbs se desplaza hacia la región de mayor concentración de defectos (Shriver, *et. al.*, 1998).

El tipo de defecto intrínseco más simple se presenta cuando en la red se observa la ausencia de un anión o catión. Este tipo de defectos reciben el nombre de vacancias y se producen durante la solidificación del cristal o como consecuencia de las vibraciones de los sólidos que provocan desplazamientos de los átomos fuera de sus posiciones reticulares [Callister, 1995]. Es importante resaltar que este tipo de defectos se conocen también como estequiométricos porque hay la misma cantidad de vacancias aniónicas y catiónicas para mantener la electroneutralidad del sólido.

Las vacancias dan origen a dos tipos de defectos: Schottky y Frenkel. Los defectos tipo Schottky se forman por agitación térmica, son la ausencia de un anión y un catión, sus vacancias pueden distribuirse al azar en la red o bien por pares. Si estos defectos se forman con iones cercanos a la superficie tienden a emigrar hacia ésta. Los defectos tipo Frenkel son menos comunes que los Schottky, se caracterizan por estar al interior del arreglo cristalino y se forman cuando un átomo abandona su posición original en la red y se coloca en un sitio que no le corresponde llamado también intersticio [Atkins, 2008] (Figura 2.7).

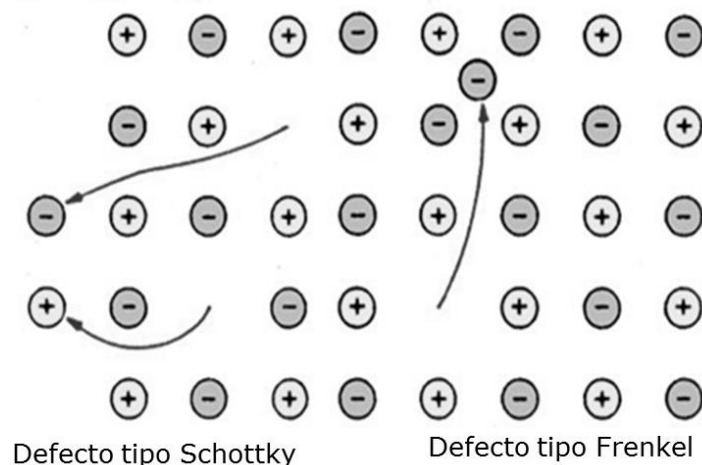


Figura 2.7 Defectos tipo Schottky y Frenkel en la red cristalina.

### 2.3.2 Defectos Extrínsecos o no estequiométricos

En este tipo de defectos, los átomos no se encuentran en una relación unitaria (1:1), los defectos se introducen al material por modificaciones de las condiciones de síntesis o bien porque el material no tiene una pureza perfecta. Cuando un ion extraño se introduce a la red con el fin de modificar sus propiedades, se dice que se impurifica. La presencia de impurezas modifica la estructura electrónica del sólido promoviendo la introducción de estados intermedios (metaestables) entre las bandas de valencia y conducción de los semiconductores [Weller, *et. al.*, 2014], esto modifica y puede mejorar las propiedades luminiscentes de un material y con ello su respuesta a la radiación, debido a que estos niveles metaestables introducidos tienen un papel significativo para retener cargas como se explica más adelante.

En algunos casos, la introducción de impurezas puede provocar la variación en estados de oxidación, por ejemplo cuando el NiO se impurifica con Li<sub>2</sub>O, el cation Li<sup>+</sup> ocupa el lugar de un Ni<sup>2+</sup>, el sistema equilibra la carga mediante la oxidación de un ion Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup> [Shriver, *et. al.*, 1998]. La impurificación de un material depende del radio iónico de la impureza, la concentración y la temperatura de síntesis.

Las impurezas pueden formar defectos como vacancias e intersticios [Smart y Moore, 1995]; por ejemplo, cuando en un compuesto de tipo MX se **introducen impurezas M'<sup>2+</sup>** éstas sustituyen a M<sup>+</sup> formando una vacante, para mantener la electroneutralidad, y un dipolo (Figura 2.8a). Si el tamaño de la impureza y la red cristalina lo permiten, las impurezas también pueden ocupar sitios intersticiales (Figura 2.8b).



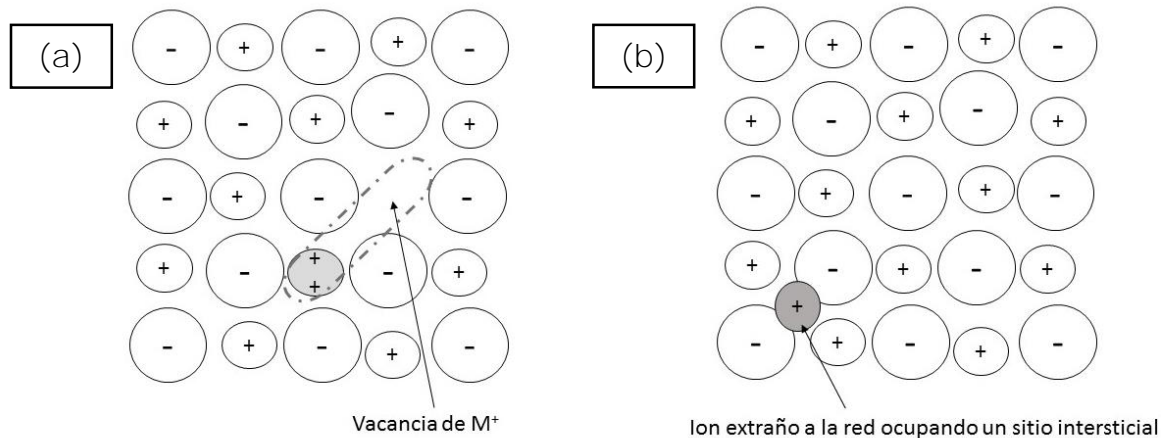


Figura 2.8 (a) Defectos extrínsecos ocasionados por vacancias, se indica la formación de un dipolo en líneas punteadas, y (b) intersticios en la red del sólido.

### 2.3.3 Defectos generados por efecto de la radiación

Cuando los sólidos cristalinos son expuestos a la radiación altamente ionizante, por ejemplo radiación alfa, beta o gamma, ceden parte de su energía a los átomos de estos materiales o bien, los desplazan de las posiciones que normalmente ocupan y ocurre la formación de defectos en la estructura cristalina como vacancias e intersticios. La radiación produce en una primera etapa la excitación de la red y en una segunda etapa su ionización. La cantidad de defectos producidos en el sólido, en principio debiera ser proporcional a la cantidad de radiación que ha recibido. Esto se cumple hasta cierto límite después del cual se produce daño por radiación en los materiales. Un tipo de defectos generados por efecto de la radiación ionizante son los centros de color o centros F los cuales juegan un papel importante en el proceso de luminiscencia.

### 2.3.3.1 Centros F

Este tipo de defectos se conocen también como centros de color, toman este nombre de la palabra alemana *Farbenzentre* que significa color. Como se sabe, la introducción de estos defectos en un sólido cristalino provoca la absorción y posterior emisión de luz debido a los nuevos estados en la banda prohibida (*gap*) del sólido. El color que toma un sólido por este tipo de defectos depende en gran medida de la energía de la radiación que ha recibido y sobre todo de los dopantes o impurezas que contiene. En contraparte, un material puro completamente no debe generar centros de color porque no tendría iones dopantes que generen estados metaestables para atrapar a los electrones que se producen por la ionización.

Los centros F son defectos puntuales producidos por la exposición de sólidos cristalinos a radiación de alta energía una vez que los electrones producidos por la ionización se atrapan en una vacante aniónica [Tilley, 2008]. De ahí la importancia de este tipo de defectos para el proceso de termoluminiscencia pues tienen la capacidad de fungir como trampas para los electrones provenientes del proceso de ionización. Similarmente, los pares de impureza-vacancias podrán recombinarse mediante el estímulo con calor sobre la muestra en estudio. Así también los centros F se recombinarían para producir finalmente bandas o picos sobre la curva de brillo del material.

Si los centros F forman agregados, se les dan otros nombres, por ejemplo, si solo hay un electrón atrapado en un hueco se conserva el nombre de centro F. Cuando dos centros F están de forma adyacente se llama al defecto centro M, y si tres centros F están adyacentes reciben el nombre de centros R (Figura 2.9).

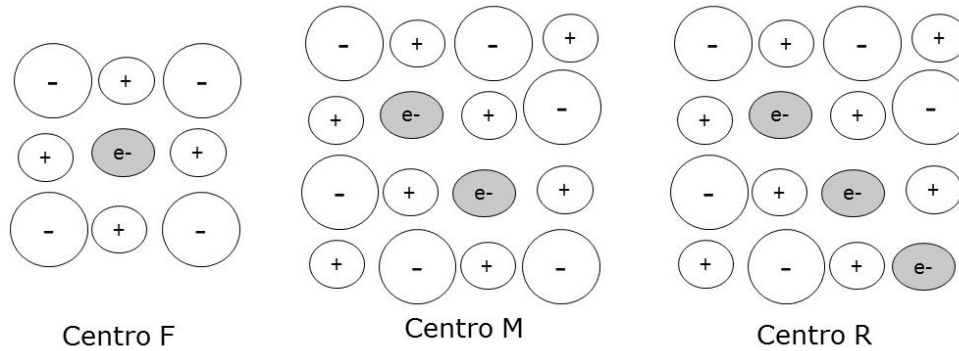


Figura 2.9 Clasificación de los centros F en el sólido.

En las vacancias aniónicas se genera una carga positiva respecto a la red, por ello se nombra a este tipo de defecto como centro  $F^+$ . Si en una vacancia se atrapan dos electrones hay una carga negativa respecto a la red y el defecto se llama centro  $F^-$ . Durante el proceso de irradiación, se forman también huecos. Los huecos se atrapan en la red formando un tipo de defectos conocidos como centros  $V_k$ .

## 2.4 Radiación ionizante

Cuando la energía se propaga a través de ondas en el espacio recibe el nombre de radiación, si la radiación provoca la ionización de la materia es llamada ionizante. Las radiaciones ionizantes son emitidas por núcleos atómicos cuando emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía, este proceso es conocido como decaimiento radiactivo. Las radiaciones emitidas por el núcleo son de 4 tipos: **Partículas  $\alpha$ , partículas  $\beta$ , neutrones y radiación  $\gamma$**  [Navarrete y Cabrera, 1993]. Para el desarrollo de esta tesis son **importantes las partículas  $\beta$  y la radiación gamma por lo que a continuación se da una breve descripción sobre ellas.**

Las partículas beta se producen por la transformación de un neutrón en un protón en un núcleo, si se produce una partícula beta positiva el resultado será un elemento con el mismo número másico y con número atómico  $Z-1$ . Al producirse una partícula beta negativa de igual forma se conserva el número másico, pero cambia el número atómico a  $Z+1$ . En ambos casos la emisión de una partícula beta va acompañada de un antineutrino. Las partículas beta tienen carga por lo que son menos penetrantes a la materia que la radiación gamma, y su energía se deposita en corta distancia de penetración dependiendo de la densidad del material con el que interacciona.

La radiación o fotón gamma no tiene masa ni carga y es altamente energética por lo que tiene la capacidad de atravesar prácticamente cualquier medio y ionizarlo. La emisión de fotones gamma, ocurre cuando un átomo excitado tiene demasiada energía, el núcleo regresa a un estado basal y el exceso de energía se libera en forma de un fotón gamma, este evento generalmente va acompañado de la emisión de una partícula beta. La radiación proveniente de  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  es de este tipo, sus diagramas de decaimiento se muestran en la Figura 2.10.

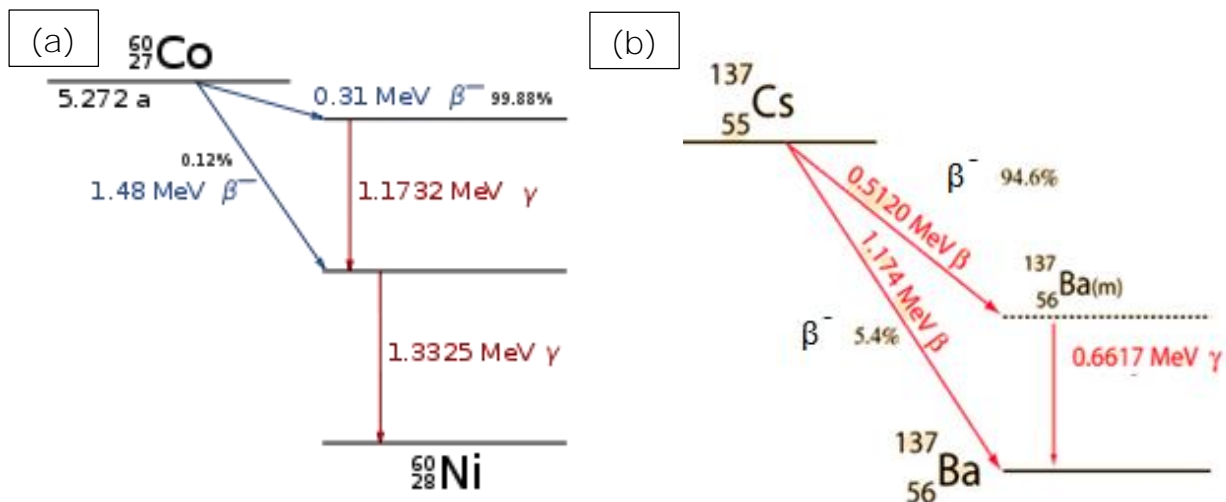


Figura 2.10 Diagramas de decaimiento de (a)  $^{60}\text{Co}$ , y (b)  $^{137}\text{Cs}$ , ambos vía decaimiento beta pero con gammas de energía distintas.

Al interaccionar la radiación con la materia pueden ocurrir tres fenómenos dependiendo de la energía de la radiación y del número atómico del elemento irradiado: el efecto Fotoeléctrico, el efecto Compton y la Producción de Pares [Navarrete y Cabrera, 1993], Figura 2.11. A continuación se da una breve explicación sobre cada uno:

- a) Efecto Fotoeléctrico: Ocurre cuando la radiación es absorbida por el material y tiene la energía necesaria para excitar un electrón en la capa de valencia mismo que sale dispersado.
- b) Efecto Compton: Parte de la energía es absorbida y el resto se la lleva el fotón dispersado y sale un electrón de las capas internas del material bajo irradiación.
- c) Producción de Pares: Si la energía del fotón es muy alta, ( $>1.02\text{MeV}$ ) para interaccionar con el campo de coulomb del núcleo, el fotón es absorbido en la generación de dos partículas: una con carga negativa (electrón) y otra con carga positiva (positrón).

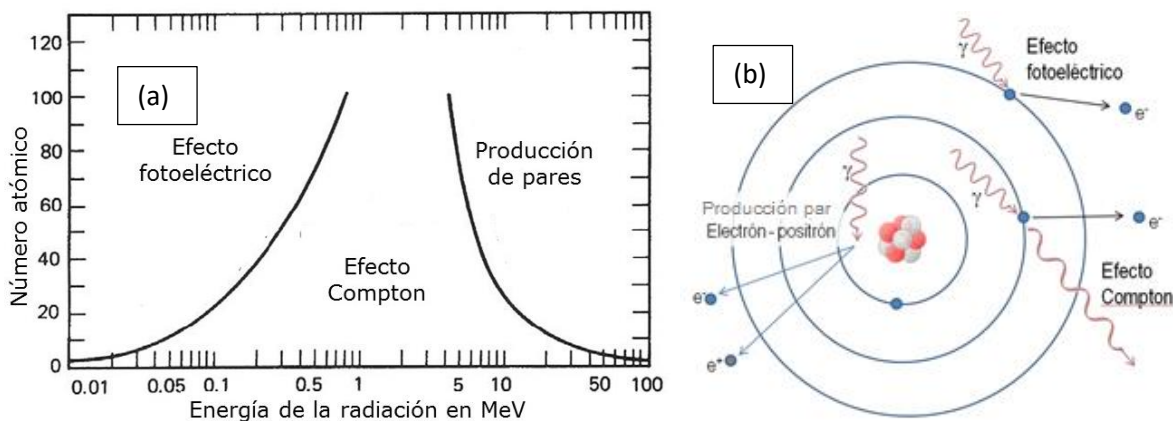


Figura 2.11 (a) Efectos que puede producir la radiación electromagnética en la materia por su energía, y (b) esquematización del efecto Fotoeléctrico, Compton y la Producción de Pares.

## 2.5 Teoría de bandas en sólidos

Una de las teorías más aceptadas para explicar el comportamiento de la estructura electrónica de los materiales como conductores, semiconductores o aislantes, es la teoría de bandas. Esta permite también explicar el fenómeno TL de una forma relativamente sencilla. Esta teoría asume que los niveles energéticos de un material están separados por regiones o bandas con una distancia entre ellas llamada brecha prohibida o banda *gap*. La formación de bandas se debe a la interacción entre cierto número de átomos. Por ejemplo, cuando 2 átomos (cada uno con un orbital atómico) interactúan se forman 2 orbitales moleculares: uno de enlace y otro de antienlace. Al interactuar 3 átomos se forman 3 orbitales moleculares uno de enlace, otro de antienlace y uno más de no enlace. Al incrementarse el número de átomos que interactúan se formarán cada vez más orbitales moleculares. En un sólido hay una gran cantidad de átomos que originan la formación de bandas de energía por la interacción entre  $n$  orbitales atómicos que conforman  $n$  cantidad de orbitales moleculares, en consecuencia, la banda de valencia y la banda de conducción se forman debido a que la diferencia en energía entre los orbitales moleculares de enlace o antienlace va siendo menor hasta que prácticamente se superponen (Figura 2.12).

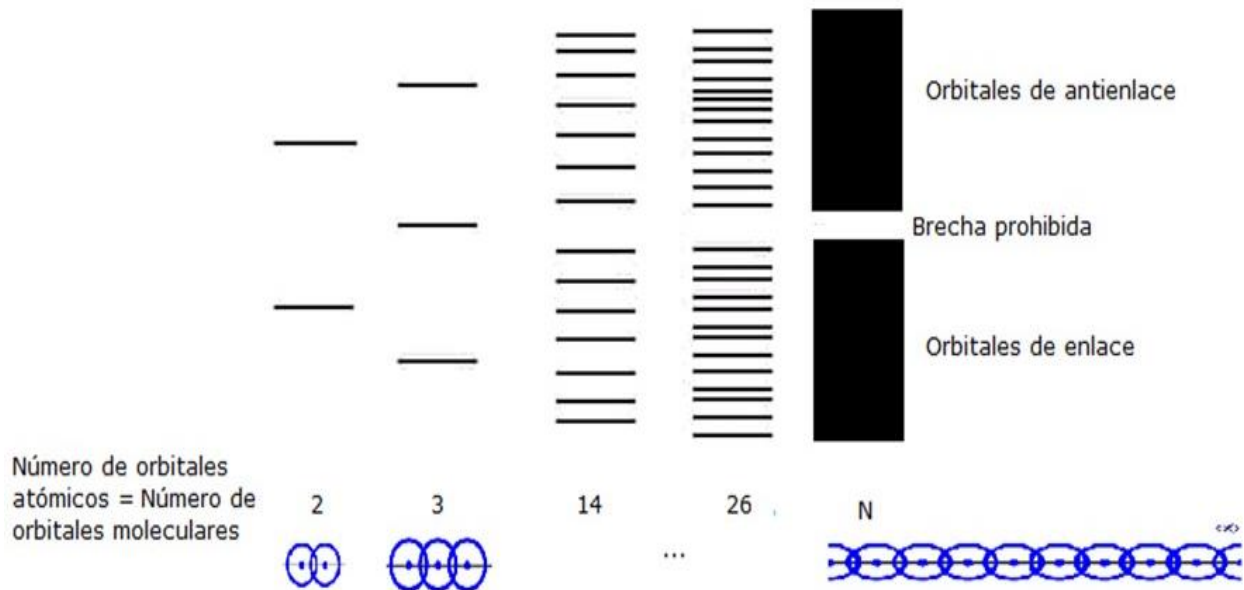


Figura 2.12 Formación de bandas debido a la interacción de  $n$  número de átomos.

De acuerdo a esta teoría, en la banda de valencia están los electrones que intervienen en la formación de enlaces, pero no en la de conducción donde están los electrones libres, responsables de conducir la corriente eléctrica. Dependiendo la existencia y del tamaño o ancho, en electrón-volts (eV), de la brecha prohibida (*gap*) se tendrá un aislante, un conductor o un semiconductor [Weller, 1967] (Figura 2.13).

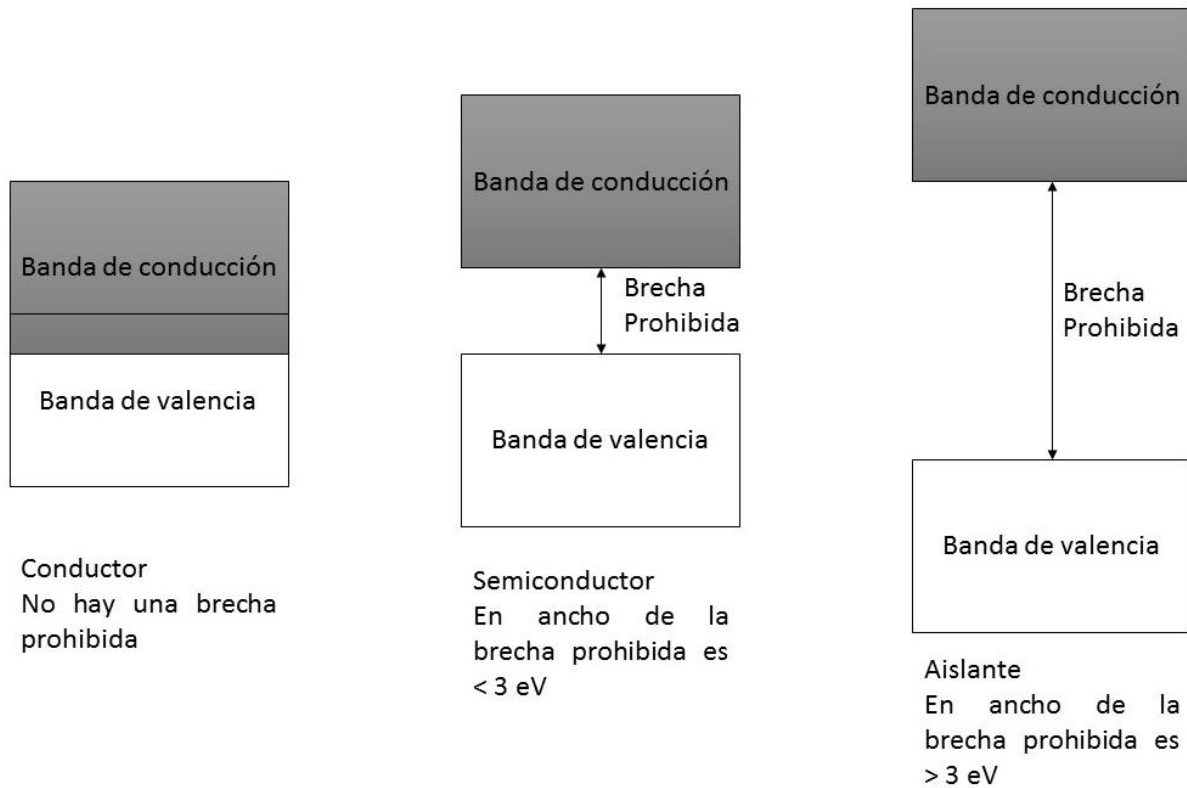


Figura 2.13 Conductores, semiconductores y aislantes, clasificados por el ancho de su brecha prohibida o banda *gap*.

Un proceso interesante que ocurre en materiales aislantes e incluso en los semiconductores, es la formación de estados o niveles de energía intermedios en el *gap* por la introducción de impurezas en la red cristalina o la presencia de vacancias. Estos niveles intermedios sirven para atrapar a los electrones y huecos generados durante la ionización de un material, al tipo de materiales que presentan este fenómeno se les ha dado el nombre de fósforos por la propiedad de fosforescencia.



## 2.6 Luminiscencia

La radiación que incide sobre un sólido puede ser absorbida para generar defectos y al recombinarse pueden emitir luz, esto se conoce como proceso de luminiscencia. La longitud de onda emitida depende de las características del material y no de la radiación que incidió sobre él [Mahesh, *et. al.*, 1989]. Los fotones emitidos también son resultado de transiciones electrónicas en el sólido entre los estados basal y excitado. Por la forma en que ocurren estas transiciones y su vida media, la luminiscencia en general puede clasificarse como fosforescencia o fluorescencia (Figura 2.14) [Shriver, *et. al.*, 1998, Callister, 1995]:

- a) Fluorescencia: Ocurre cuando un electrón se encuentra en un estado excitado, de la misma multiplicidad que el estado fundamental, y por emisión de radiación regresa al estado fundamental. La emisión es rápida, porque está permitida por espín, y dura del orden de nanosegundos. Una vez retirada la fuente de excitación el material deja de emitir luz (Figura 2.14a).
  
- b) Fosforescencia: Es un proceso prohibido por espín electrónico, por lo que es lento (del orden de microsegundos). Para que un electrón pase de un estado excitado a uno basal, ocurre una serie de transiciones por estados intermedios mediante un cruzamiento intersistemas no radiante. Es decir, la transición desde el estado excitado inicial hacia otro estado, de diferente multiplicidad, sin emisión de radiación. Aun cuando es retirada la fuente de excitación, el material puede seguir emitiendo luz debido al atrapamiento de cargas por los niveles metaestables y la vida media que dura en ese estado (Figura 2.14b).

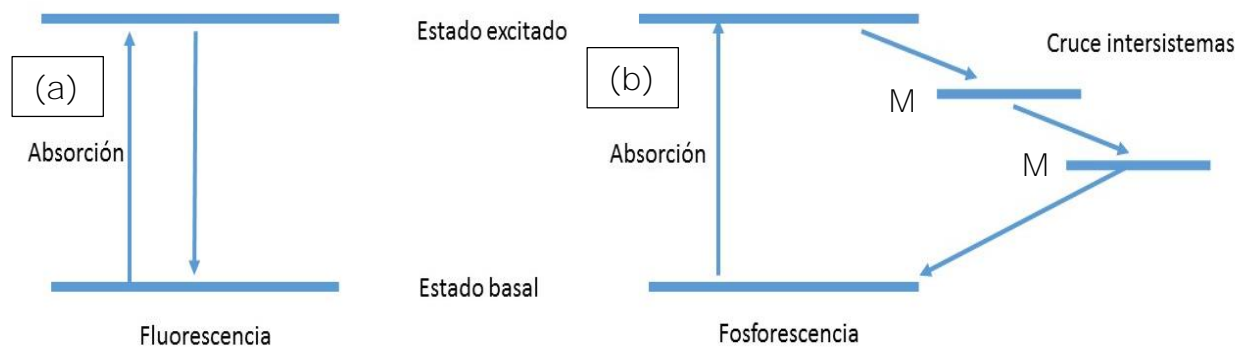


Figura 2.14 (a) Fluorescencia y (b) Fosforescencia. Se diferencian por el número de transiciones electrónicas que deben ocurrir para regresar del estado excitado al basal. En el caso de la fluorescencia ocurre una transición, mientras que en la fosforescencia al menos dos transiciones son observadas por la existencia de estados metaestables (M) que retienen al electrón y este regresará a su estado basal después de una estimulación con calor o luz.

Los fenómenos de luminiscencia reciben diversos nombres por el tipo de fuente utilizada para estimular o excitar al material. Por ejemplo, la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) utiliza luz visible para estimular la recombinación de electrones y huecos generados durante la irradiación [Yukihara y McKeever, 2003], mientras que la radioluminiscencia (RL) usa una fuente de radiación y su emisión es al momento de la ionización, por otra parte, la termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un material, previamente irradiado, por estimulación térmica [Furetta, 2003].

## 2.7 Termoluminiscencia

Si al irradiar un material parte de la energía es absorbida y después de un tiempo al estimularlo con temperatura emite luz, el proceso recibe el nombre de termoluminiscencia. Este fenómeno se presenta en materiales semiconductores y aislantes por la presencia de estados intermedios en su *gap* [Boss, 2007; Bailiff, 1991]. Para que se produzca la termoluminiscencia deben ocurrir los procesos que se enuncian a continuación [Furetta y Weng, 1998]:

a) Proceso de Irradiación del material para generar pares electrón-hueco

La irradiación produce electrones libres (proceso de ionización), estos viajan a través del sólido desde la banda de valencia a la banda de conducción y luego se retienen en trampas para electrones (vacancias por ejemplo), por encima del nivel de energía de Fermi. Cuando los electrones migran se producen huecos por su ausencia, estos huecos también viajan desde la banda de valencia a trampas para huecos en el *gap* del material, abajo del nivel de energía de Fermi.

b) Proceso de Calentamiento para la estimulación térmica

El material irradiado se calienta, esta estimulación térmica excita los niveles vibracionales de la red cristalina y transfieren la energía cinética necesaria a los electrones y huecos retenidos en sus respectivas trampas para escapar y recombinarse para emitir el fotón, y consecuentemente el electrón regresa a su estado basal (Figura 2.15).

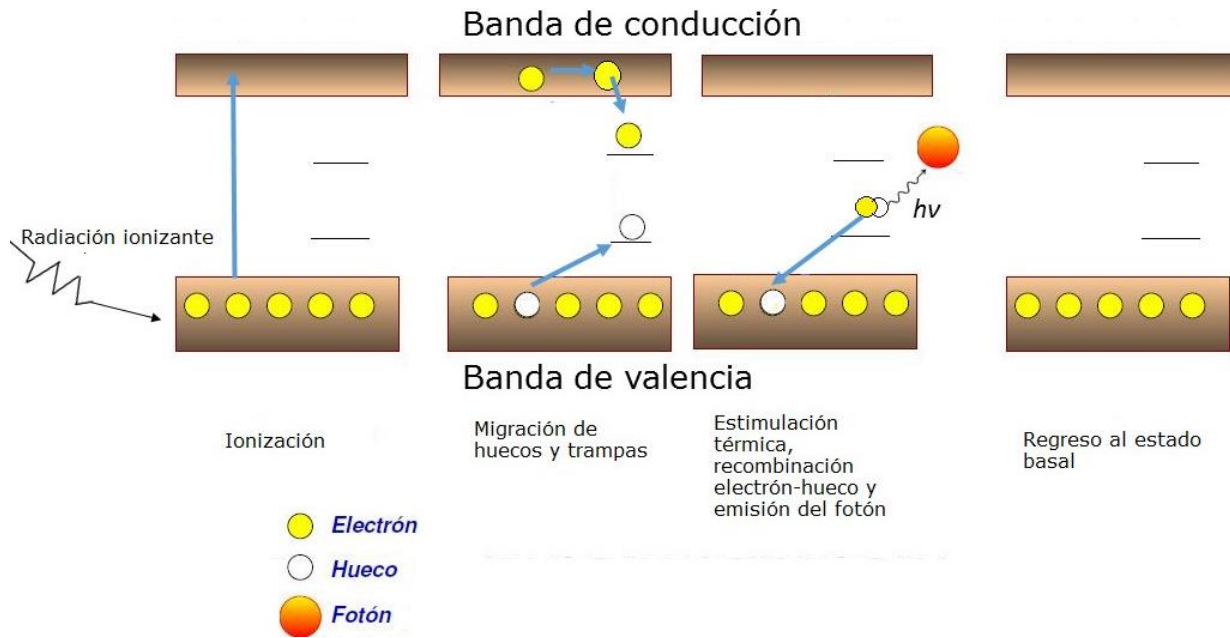


Figura 2.15 Diagrama de bandas para el fenómeno de termoluminiscencia.

La termoluminiscencia es un tipo de fosforescencia. Los electrones en las trampas tienen una distribución de Maxwell de energía térmica, entonces la probabilidad ( $p$ ) para que se escape el electrón necesita absorber una energía  $E$  suficiente a la temperatura  $T$  y está dada por la relación [Randall y Wilkins, 1945]:

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

donde  $s$  ( $s^{-1}$ ) es una constante, la cual puede variar lentamente con la temperatura y si fuera una caja de potencial sería como el número de intentos de fuga o frecuencia de escape de los electrones, relacionado al coeficiente de reflexión y sería del orden de la frecuencia de vibración del cristal  $\sim 10^{12} s^{-1}$ ;  $E$  (eV) es la energía de activación del proceso (cada trampa tiene una diferente energía de activación y cada tipo de trampa provoca un pico distinto de TL),  $k$  es la constante de Boltzman (eV/K) y  $T$  es la temperatura (K). La ecuación (1) asume que cada electrón liberado se recombina en un centro luminiscente y

que no es retenido por ninguna trampa. Como la luminosidad de la emisión del cristal decae durante la estimulación térmica se puede considerar de manera exponencial:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (2)$$

donde,  $n(t)$  se considera como la concentración de electrones atrapados con respecto al tiempo y depende de la concentración inicial de electrones ( $n_0$ ) y de la probabilidad ( $p$ ) de que ocurra una transición por unidad de tiempo de un electrón en las trampas. La ecuación (2) indica que conforme pase el tiempo la concentración de electrones atrapados será cada vez menor. El término  $n(t)$  puede relacionarse con la intensidad de brillo (cantidad de fotones emitidos) con respecto al tiempo ( $I(t)$ ), y es proporcional al cambio en la concentración de electrones atrapados con respecto al tiempo ( $dn/dt$ ) siguiendo la relación:

$$I(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 p e^{-pt} \quad (3)$$

Por otra parte, cuando se trata del proceso TL, la condición de calentamiento en el material está dado por:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (4)$$

donde  $T_0$  es la temperatura inicial,  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) es la velocidad de calentamiento y  $T(t)$  es la temperatura con respecto al tiempo. Si se asume que la intensidad de la luz es proporcional a la velocidad de los electrones que escapan de los centros de captura y que depende de la velocidad de calentamiento y la temperatura,  $I(t)$  puede expresarse combinando las ecuaciones (3) y (4) de la siguiente manera [Garlick y Gibson, 1948; Randall y Wilkins, 1945]

$$I_{TL}(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 s e^{-E/kT} \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T(t)} e^{-E/kT} dT \right] \quad (5)$$

esta relación describe un proceso de recombinación de los defectos de primer orden y se resuelve numéricamente.

### 2.7.1 Curva de brillo

Cuando se mide la termoluminiscencia (TL), se obtiene un diagrama de la intensidad de la luz como función de la temperatura, este diagrama se llama curva de brillo. Las curvas pueden tener uno o más máximos llamados picos TL y cada uno de estos corresponde al menos a una trampa localizada en un nivel de energía en el *gap* por debajo de la banda de conducción en el caso de las trampas para electrones o por encima de la banda de valencia en el caso de los huecos, limitados por el nivel de energía de Fermi. La presencia de varios picos en una curva de brillo indica la formación de varios centros de captura electrónica o denominados como tipos de trampas, cada uno con determinada estabilidad térmica por lo que pueden aparecer varios picos TL en una sola curva de brillo.

La forma de las curvas de brillo, Figura 2.16, se explica considerando que a medida que la temperatura se incrementa de forma lineal (Figura 2.16c) los electrones comienzan a ser liberados y su concentración inicial ( $n_0$ ) disminuye (Figura 2.16a), lo que se traduce en un aumento en la intensidad de la respuesta TL. Después de cierto tiempo las trampas electrónicas se vacían lentamente y cada vez hay más electrones liberados y como consecuencia la intensidad de la TL comienza a disminuir (Figura 2.16b) exponencialmente y puede generar finalmente una curva de forma simétrica o asimétrica que indicaría el orden de la cinética de primer o segundo orden, respectivamente, de la recombinación de los defectos en el *gap* del material.

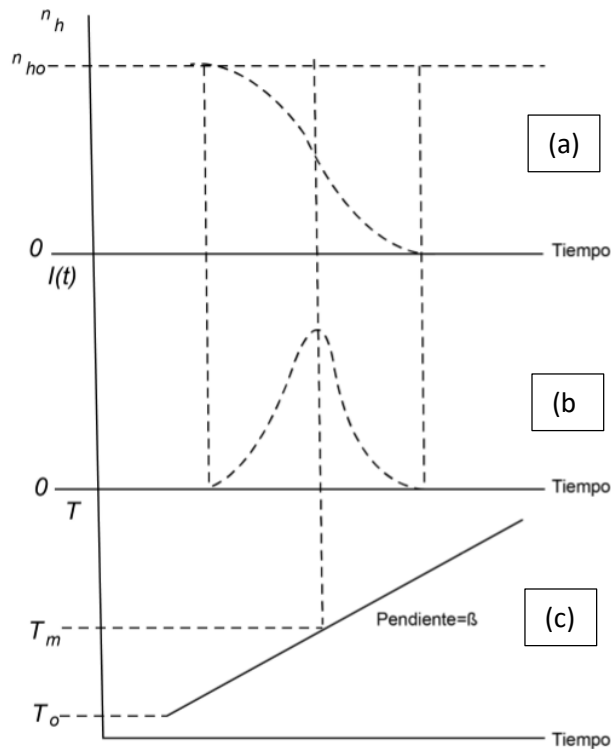


Figura 2.16 Diagramas en función del tiempo de (a) la disminución en la concentración de electrones, (b) la Intensidad TL y (c) aumento lineal de calentamiento  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) de la muestra (McKeever, 1983).

### 2.7.2 Factores que afectan la termoluminiscencia

La forma de la curva de brillo de un material termoluminiscente es resultado de varios factores intrínsecos y extrínsecos del material. Por ejemplo, el tipo de red cristalina, su composición química o la presencia de impurezas y también de los tratamientos que reciba la muestra. La posición de los picos en la curva de brillo y la intensidad termoluminiscente pueden variarse por medio de tratamientos térmicos previos a la irradiación [González, *et al.*, 2013a; González, *et al.*, 2013b; Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2011; McKeever 1983]. Sin embargo, también existen factores ambientales que pueden afectar la termoluminiscencia de un material irradiado, algunos de estos factores son la luz visible, la temperatura ambiente y la humedad.

La luz visible tiene la capacidad de estimular a los electrones contenidos en las trampas y promover su liberación por lo que, una muestra irradiada y expuesta a la luz visible se blanquea. Es decir, presenta una respuesta termoluminiscente menor, esta es la razón por la cual se evita que los dosímetros TL estén en contacto con la luz visible.

La temperatura ambiente puede provocar la liberación de electrones atrapados en trampas superficiales y en consecuencia una pérdida de la información TL en el material [Furetta y Weng, 1998], al que se denomina *fading*, por lo que se requieren dosímetros con bajo *fading*.

Finalmente, la respuesta TL de muestras que fácilmente absorben agua del medio ambiente (compuestos higroscópicos) se ve afectada en la forma de la curva de brillo o en la posición de los picos TL. Si el material al absorber agua forma un nuevo compuesto, es de esperarse que la forma de las curvas de brillo cambie. Si sólo se incorpora agua en su estructura provocará que los picos TL se desplacen hacia menores temperaturas, de ahí que uno de los aspectos importantes de un material dosimétrico es poseer una baja higroscopicidad.

## 2.8 Dosimetría TL: Aspectos generales y particulares

Cuando la radiación ionizante interacciona con la materia, la penetra y transfiere su energía formando defectos electrónicos. La manera de cuantificar dicha energía es a través de la dosimetría. Los métodos a los que recurre la dosimetría dependen del tipo de radiación y del material disponible para detectarla. Hay diferentes tipos de detectores de radiación ionizante, los detectores de radiación activos están basados en los siguientes principios [Navarrete y Cabrera, 1993]:



- Recolección de iones producidos por el paso de radiación a través de un gas.
- Comportamiento de materiales semiconductores cuando son atravesados por radiación.
- La transformación en pulsos de electricidad de la fosforescencia producida cuando las radiaciones son absorbidas por un material.

Por otra parte, los dosímetros pasivos de estado sólido, es decir los materiales dosimétricos, tienen como principio la teoría de bandas con estados metaestables para generar la luminiscencia estimulada. La dosimetría termoluminiscente se basa en este último principio y tiene aplicaciones en diferentes categorías [Shani, 2000; McKeever, 1983]:

- a) Dosimetría Personal: Se encarga de sensar la dosis de radiación que recibe el personal ocupacionalmente expuesto, por ejemplo trabajadores en reactores nucleares, en radioterapia, etc. Las dosis que se miden en esta categoría son del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  Gy y se acepta que el dosímetro personal tenga una incertidumbre de  $\pm 10$ - $20\%$
- b) Dosimetría ambiental: En este tipo de dosimetría se mide el nivel de radiación en lugares cercanos a instalaciones nucleares. Las dosis son del orden de  $10^{-5}$  Gy.
- c) Dosimetría médica. Se aplica en pacientes que reciben radiación durante su diagnóstico o terapias. En este tipo de tratamientos se usan fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$  o  $^{137}\text{Cs}$  y electrones acelerados hasta 20 MeV. En radiología las dosis que se miden son del orden de  $10^{-5}$  a 1 Gy y en radioterapia hasta 10 Gy o mayor si es una irradiación a cuerpo entero del paciente. Los dosímetros de este tipo pueden tener una incertidumbre de  $\pm 3\%$ .
- d) Dosimetría de altas dosis. Las dosis altas se usan para esterilizar alimentos o materiales de curación. Las dosis son del orden de  $10^2$ - $10^6$  Gy.

La luz, por estimulación con calor, que emiten los dosímetros termoluminiscentes se registra para generar un gráfico de la intensidad de la luz en función de la temperatura, y el área del pico se relaciona con la dosis absorbida.

Es importante destacar, que los dosímetros termoluminiscentes son un tipo de dosímetro secundario o relativo porque son calibrados a su vez usando un dosímetro primario o absoluto [Abdelbagi, 2013]. Los requerimientos necesarios para que un material pueda usarse como dosímetro termoluminiscente son resultado de una serie de recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica (*International Commission on Radiological Protection*, ICRP) emitidas en 1977 y aceptadas por la Organización Internacional de Estándares en 1982 (*International Standards Organization*, ISO). Algunas de las propiedades termoluminiscentes de los materiales que deben estudiarse de acuerdo a las recomendaciones de estos organismos son: la respuesta a la dosis, a la energía, reproducibilidad de las señales y la estabilidad térmica [McKever, 1983].

Otro aspecto importante en este tipo de dosímetros es la incertidumbre, en México, esta característica está regulada por la NOM-012-NUCL-2002, (Requerimientos y calibración de monitores de radiación ionizante). De acuerdo a esta norma, en México se acepta que estos materiales tengan 10% de incertidumbre en sus medidas, aunque en países desarrollados se acepta solo 5% de incertidumbre.

### 2.8.1 Dosis-Respuesta

En los dosímetros termoluminiscentes adecuados, a medida que se incrementa la dosis absorbida, crece la respuesta termoluminiscente, porque habría una mayor ionización en los materiales y los electrones generados van llenando cada vez más las trampas en el *gap*. Es deseable que los dosímetros

termoluminiscentes presentan un comportamiento proporcional de la respuesta TL con la cantidad de radiación absorbida, es decir un comportamiento lineal. En un sentido estricto, la dosis-respuesta,  $f(D)$ , se define como la dependencia funcional de la intensidad de la señal TL con la respuesta medida.

El dosímetro termoluminiscente ideal debería tener una respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis [McKeever y Cheng, 1998], esto no se cumple siempre en la realidad. Hay materiales usados en dosimetría que no tienen un comportamiento lineal a bajas dosis (Gy) o altas dosis (kGy). Es posible que la respuesta TL en función de la dosis presente dos etapas (Figura 2.17). Las etapas correspondientes al intervalo de respuesta lineal y la no lineal. En la etapa no lineal pueden presentarse dos casos: la superlinealidad o la supralinealidad (Saturación del material).

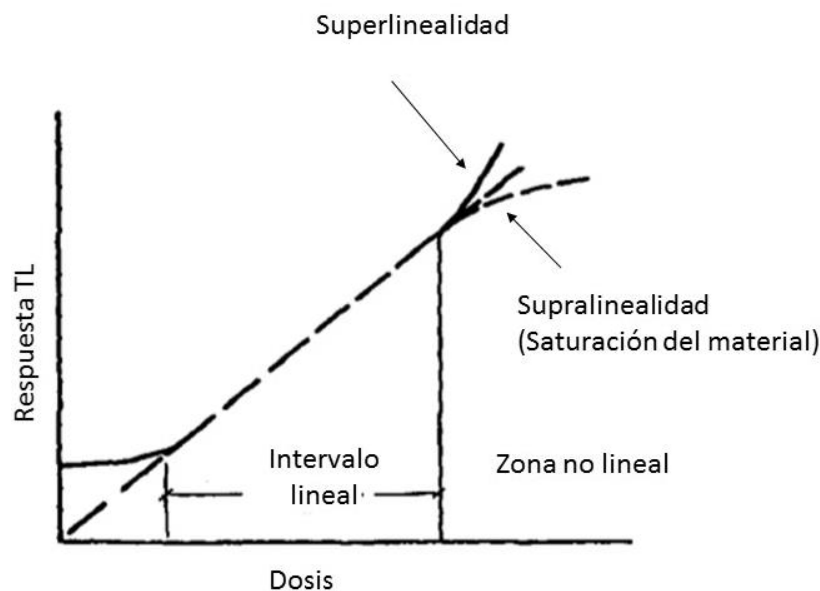


Figura 2.17 Etapas de la respuesta TL en función de la dosis (Furetta, 2003), siendo la más importante la región lineal

Para evaluar la linealidad de la dosis-respuesta, se hace el cálculo del índice  $f(D)$ , este indica los intervalos de linealidad y no linealidad [Fureta,

2003]. En la ecuación (6) se indica cómo realizar el cálculo, en ella  $M(D)$  es la intensidad TL,  $D$  la dosis correspondiente a la  $M(D)$ ,  $M(D_1)$  la intensidad TL en la región lineal y  $D_1$  es la dosis en la región lineal de  $M(D_1)$ . Si  $f(D)$  es mayor que 1 hay una supralinealidad, cuando  $f(D)$  es 1 se tiene el intervalo lineal, y si  $f(D)$  es menor que 1 hay sublinealidad.

$$f(D) = \frac{M(D)/D}{M(D_1)/D_1} \quad (6)$$

### 2.8.2 Sensibilidad

Una característica deseable en los dosímetros TL es una alta sensibilidad, esta se define como la intensidad TL por unidad de dosis por unidad de masa. La sensibilidad de un dosímetro es una propiedad optimizable mediante la incorporación de activadores en los fósforos, además de tratamientos térmicos que ayudan a generar una mayor cantidad de vacancias que permiten atrapar los electrones provenientes de la ionización cuando un material se expone a la radiación [McKinlay, 1981; González, *et al.*, 2013].

La sensibilidad de un dosímetro se puede determinar de acuerdo con la siguiente ecuación [Attix, 1986]:

$$\text{Sensibilidad} = \frac{\text{Intensidad TL}}{(\text{Dosis})(\text{masa})} \quad (7)$$

### 2.8.3 Reproducibilidad

La forma de evaluar la reproducibilidad en un dosímetro consiste en efectuar varias irradiaciones bajo las mismas condiciones. Para fines de dosimetría la reproducibilidad es un parámetro importante porque le da confiabilidad a las mediciones. Para estimar la reproducibilidad de un dosímetro se calcula el coeficiente de variación:

$$CV = \frac{\sigma}{m} \quad (8)$$

donde  $CV$  es el coeficiente de variación,  $\sigma$  es la desviación estandar de la respuesta TL de las repeticiones y  $m$  es la respuesta TL promedio. Un dosímetro TL es considerado reproducible cuando tiene un coeficiente de variación menor al 5% [Fureta, 2003; Webster y Eren, 2014].

#### 2.8.4 Estabilidad de la respuesta TL

Los dosímetros termoluminiscentes no son medidos inmediatamente después de ser irradiados, por lo general la información del dosímetro es obtenida después, debido a esto se necesita que su señal TL o *fading* sea estable con respecto al tiempo, es decir que tenga bajo *fading*. Cuando un material no presenta una pérdida significativa de la respuesta TL se dice que tiene una buena estabilidad térmica. Es decir, los electrones retenidos en las trampas del *gap* no son fácilmente liberados o son reatrapados. En ocasiones el material muestra un aumento de la respuesta TL con respecto al tiempo (conocido como *fading* anómalo) relacionado con la liberación de electrones de trampas más superficiales (con menores energías de activación) que se recombinan y reatrapan en trampas más profundas por lo que la señal TL crece después de un cierto tiempo. La liberación de electrones se debe a una estimulación vía térmica (temperatura ambiente) u óptica (luz del ambiente) [McKinlay, 1981]. Para el uso en dosimetría se acepta que un material tenga una variación de  $\pm 15\%$  de su señal por mes [Fureta y Weng, 1998; McKeever, 1983].

## 2.9 Características del MgO

El óxido de magnesio o magnesia es considerado como aislante con un ancho de *gap* de 7.8 eV. Es un compuesto con enlace iónico (la diferencia de electronegatividades entre el Mg y el O es de 2.3) y funde a 2800°C. El óxido de magnesio es un compuesto cristalino con estructura tipo cloruro de sodio, presenta una celda cúbica centrada en las caras para los aniones [Orante-Barrn, *et. al.*, 2011]. Los magnesios ocupan sitios octaédricos y el número de coordinación para el  $Mg^{2+}$  y el  $O^{2-}$  es de 6. El empaquetamiento de los iones en la red es compacto (tipo fcc, celda tipo F), con una secuencia ABCABC. La Figura 2.18 (a) muestra la celda unitaria del MgO y (b) muestra el empaquetamiento de la red cristalina.

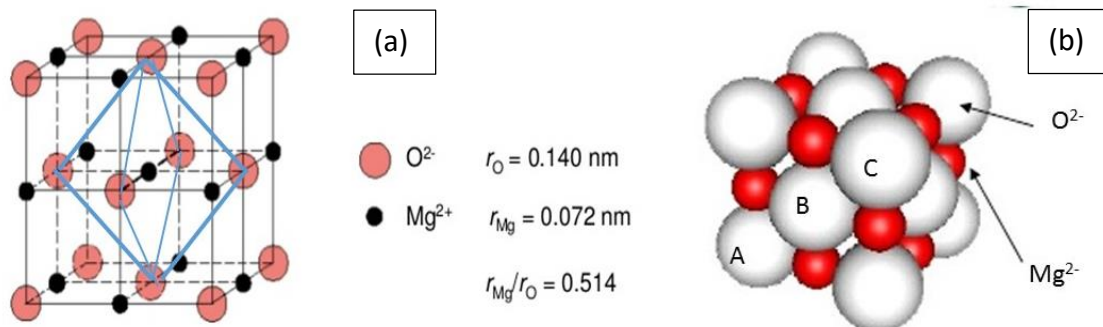


Figura 2.18 Representación en el modelo de esferas duras del óxido de magnesio, las líneas azules muestran que el  $Mg^{2+}$  se encuentra ocupando los sitios octaédricos. Se indican además (a) los valores de los radios iónicos del  $Mg^{2+}$  y  $O^{2-}$  y (b) el empaquetamiento del MgO tipo ABCABC.

Este óxido puede obtenerse por varios métodos de síntesis; por ejemplo, vía sol-gel o hidrotérmal para formar el  $Mg(OH)_2$  y posteriormente calcinarlo para formar el MgO [Ding, *et. al.*, 2001; López, *et. al.*, 1991]. Otras formas de obtener al MgO son haciendo reaccionar al magnesio con nitrógeno para

formar el nitruro de magnesio y añadir agua para formar el óxido de magnesio y amoníaco ( $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$ ;  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{NH}_3$ ) o a partir de la calcinación de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ ) [Eubank, 1951].

El MgO tiene uso en la fabricación de cementos para ladrillos refractarios y es la base de fertilizantes agrícolas, soporte para insecticidas y pesticidas [Kogel, *et. al.*, 2006]. Como material dosimétrico, este óxido ha sido estudiado y ha demostrado ser útil en dosimetría de neutrones [Dolgov, *et. al.*, 2002], radiación ultravioleta [Kadri, *et. al.*, 2007] y radiación gamma [Soliman, 2009]. El fenómeno de luminiscencia del óxido de magnesio, se ha explicado principalmente por los defectos en su estructura, por ejemplo, defectos Frenkel [Hunt, *et. al.* 1976] y por la incorporación de impurezas de diversos elementos como Be, Ca, Sr, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Fe y Cr.

## 2.10 Lantánidos

En el sexto periodo de la tabla periódica se encuentra la serie de los lantánidos o tierras raras. Esta serie abarca los elementos con número atómico entre 58 y 70 que tienen configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  o  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d16s^2$ . El número de coordinación de estos elementos disminuye conforme se avanza en la serie debido a su mayor radio iónico [Wells, 1978]. Estos elementos tienen valencia característica de  $\text{M}^{3+}$  (aunque pueden presentarse otras valencias como  $\text{M}^{2+}$  para el Gd y Lu o  $\text{M}^{4+}$  para Ce) y son ácidos de Lewis duros que reaccionan preferentemente con bases duras como  $\text{F}^-$  y  $\text{PO}_4^-$ .

Los lantánidos (excepto  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ ) presentan buenas características luminiscentes por lo que se convierten en una opción para impurificar o dopar materiales con posible uso en dosimetría termoluminiscente. Cuando un lantánido entra en la red de un material puede incrementar su emisión luminiscente por dos procesos. En el primero de ellos, el lantánido absorbe

directamente la energía y promueve las excitaciones electrónicas en el material con lo que incrementa la luminiscencia y recibe el nombre de activador. El segundo caso es más complicado, otro ion que absorbe la radiación (sensibilizador) y posteriormente la transfiere al lantánido que fungirá como activador de la luminiscencia [Nazarov y Young, 2011]. Un lantánido que sobresale debido a sus fuertes emisiones es el ion  $Tb^{3+}$  (radio iónico de 92.3 pm). Este ión es un eficiente activador de los fósforos luminiscentes a concentraciones bajas [Wang, *et. al.*, 2014].

## 2.10 Método de combustión

Este es un método adecuado para la síntesis de nanomateriales [Mukasyan, *et. al.*, 2007], fue utilizado por primera vez durante la reacción entre el nitrato de aluminio y la urea. Sin embargo, se ha observado que es muy útil para la preparación de óxidos tanto simples como complejos y permite impurificarlos con otros iones además de crear una mayor cantidad de vacancias en los materiales [Li, *et. al.*, 2015]. Cuando los óxidos metálicos se sintetizan por este método se dotan de características particulares debido al menor tamaño de partícula [Patil, *et. al.*, 2008]:

- Una mayor actividad catalítica y fotocatalítica.
- Una elevada conductividad eléctrica en cerámicos.
- Mayor dureza en aleaciones metálicas.
- En el caso de los óxidos, un comportamiento superparamagnético.
- Una mayor luminiscencia en semiconductores.

Todas estas características además del tiempo de reacción corto, el uso de equipos simples y la formación de productos de alta pureza han hecho que este método sea atractivo para la síntesis de diversos materiales [Patil, *et. al.*, 2002]. La reacción por el método de combustión ocurre en un medio homogéneo, en el cual se tiene en solución diferentes oxidantes, por ejemplo nitratos metálicos y un combustible como urea, glicina o hidracida, en el



mismo medio se colocan las impurezas y los iones entran a la red cristalina en un solo paso [Aruna, *et. al.*,2008] (Figura 2.19).

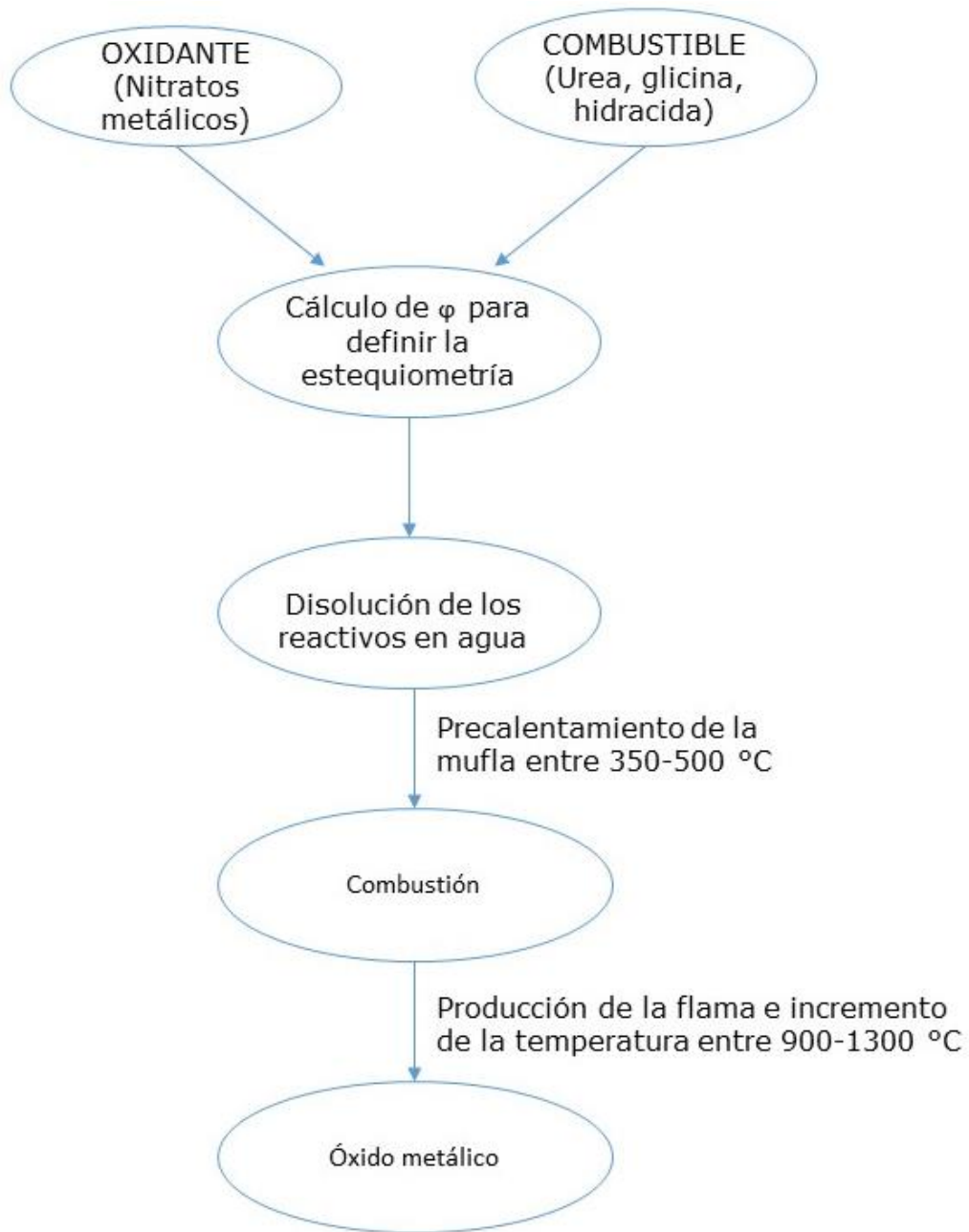


Figura 2.19 Diagrama para la preparación de óxidos metálicos por combustión (Patil, *et. al.*, 2008).

De forma empírica se ha calculado si las reacciones llevadas a cabo por este método de síntesis requieren una mayor cantidad de combustible que de oxidante o bien, si pueden producirse simplemente al estar en presencia de oxígeno. Este estimado se hace a través del factor  $\varphi_e$  que es un cociente que involucra las valencias de los elementos a oxidarse y reducirse respectivamente, así como los coeficientes de su fórmula molecular. La ecuación que permite calcular de manera general la cantidad de combustible es la siguiente:

$$\varphi_e = \frac{\sum(\text{Coeficiente del elemento en la fórmula del oxidante})(\text{Valencia})}{(-1)\sum(\text{Coeficiente el elemento en la fórmula reductor})(\text{Valencia})} \quad (9)$$

si  $\varphi_e$  es igual a 1 significa que la estequiometría es 1:1 y por ello no se requiere una atmósfera oxigenada para completar la oxidación del combustible, si es mayor a uno se requiere una mayor cantidad de combustible que de oxidante, mientras que si se obtiene un valor menor a 1 se requiere una menor cantidad de combustible que de oxidante. El cálculo para  $\varphi_e$ , usando la ecuación (9), de la reacción entre el nitrato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , donde el Mg tiene valencia de +2, el N de 0 y el O de -2 y la urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , donde el C tiene valencia de +4, el H de +1, el N de 0 y el O de -2), es el siguiente:

$$\varphi_e = \frac{(+2)(1) + (0)(2) + (-2)(6)}{(-1)[(+4)(1) + (+1)(4) + (0)(2) + (-2)(1)]} = \frac{-5}{-3} = \frac{5}{3} = 1.66$$

Este valor de  $\varphi_e$  fue de 1.66 que indica que se requiere en la reacción que la urea esté en mayor proporción que el nitrato de magnesio.

Estudios previos reportan la síntesis por el método de combustión de nanopartículas de MgO impurificado con  $\text{Dy}^{3+}$  [Deverja, *et. al.*, 2014] y  $\text{Fe}^{3+}$  [Deverja, *et. al.*, 2015]. Al parecer el tamaño de partícula podría influir en la respuesta TL del MgO, debido a que este material en forma nanocrystalina tiene una mayor concentración de vacancias de iones (aproximadamente  $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), la cual es el doble de las vacancias del material preparado bajo otros

métodos [Kumar, *et. al.*, 2009]. El alto número de vacancias puede favorecer el proceso de termoluminiscencia con mayor emisión luminiscente, por lo que se optó por el método de combustión para la síntesis del compuesto MgO.

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

*"Si lo que quieres es encontrar los secretos del universo, piensa en términos de energía, frecuencia y vibración..."*

Nikola Tesla

Este capítulo describe cómo se realizó la síntesis por el método de combustión del MgO impurificado con terbio, su sinterizado y el estudio de sus propiedades termoluminiscentes.

### 3.1 Reactivos, Material de laboratorio y Equipos

Los reactivos, materiales de laboratorio y equipos utilizados para la síntesis del compuesto y su posterior análisis termoluminiscente se enlistan a continuación.

Tabla 3.1 Reactivos, material de laboratorio y equipos.

Reactivos	Material de Laboratorio	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> <li>o Agua desionizada</li> <li>o Nitrato de magnesio hexahidratado (<math>\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math>) 99.999% Sigma Aldrich</li> <li>o Sulfato de terbio heptahidratado (<math>(\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})</math>) 99.9 % Sigma Aldrich</li> <li>o Urea (<math>\text{CO}(\text{NH}_2)_2</math>) 99.99 % Sigma Aldrich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Crisol de cuarzo de 25 mL</li> <li>o Espátula</li> <li>o Mortero de ágata</li> <li>o Pinzas metálicas</li> <li>o Discos de acero de 6 mm de diámetro</li> <li>o Discos de aluminio de 6 mm de diámetro</li> <li>o Caja de 5X3 cm forrada de papel aluminio</li> <li>o Tamiz No. 200 con tamaño de malla de 74 micras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>o Balanza analítica OHAUS N10330</li> <li>o Centrifugadora ultrasónica sonorex</li> <li>o Equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500</li> <li>o Irradiadores autoblandados: Studsvik de <math>^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}</math> Gammacell-200 de <math>^{60}\text{Co}</math>. Gammacell-3000 de <math>^{137}\text{Cs}</math></li> </ul>

El procedimiento para obtener el compuesto se explica de forma resumida en el diagrama de la Figura 3.1.

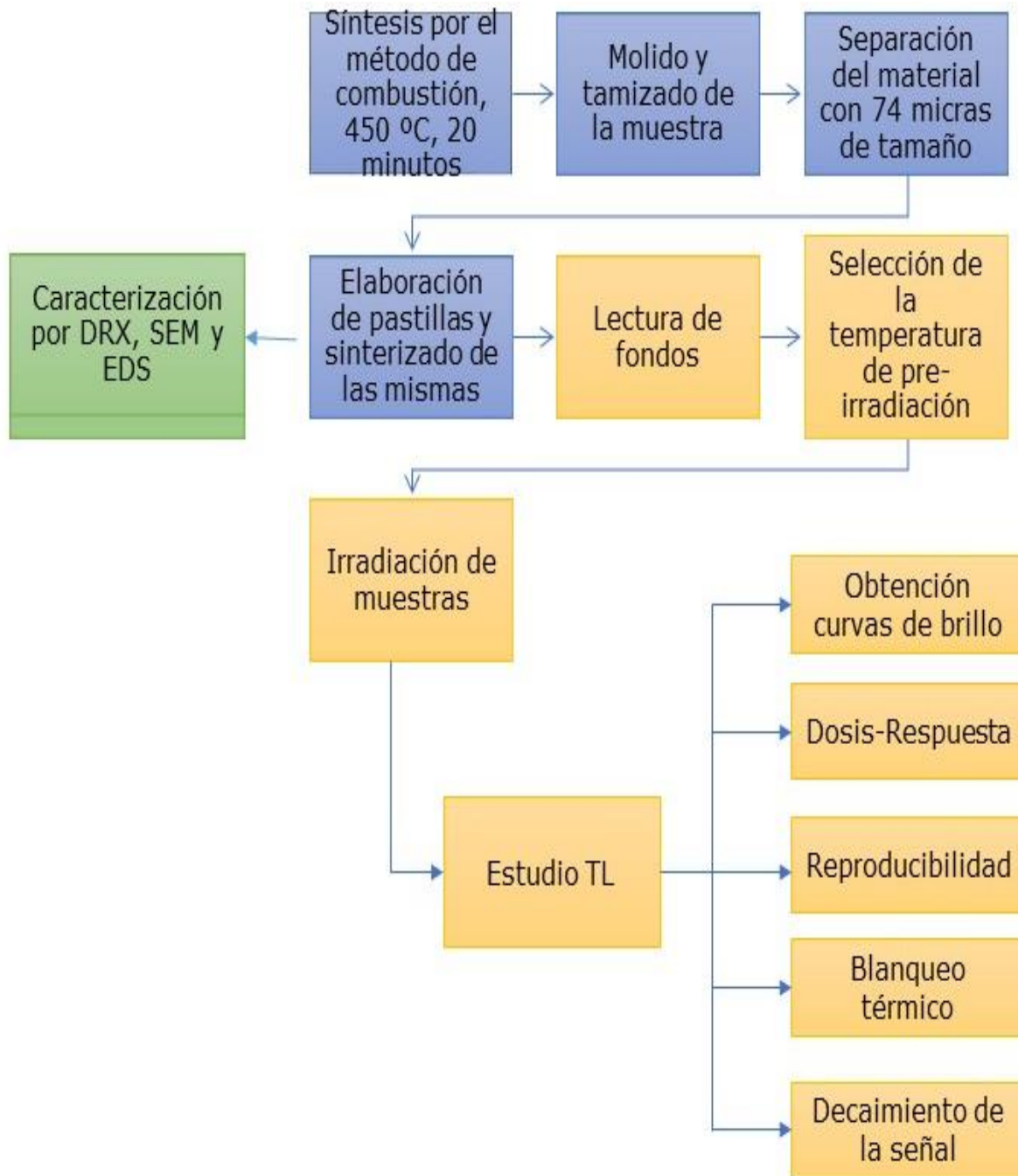
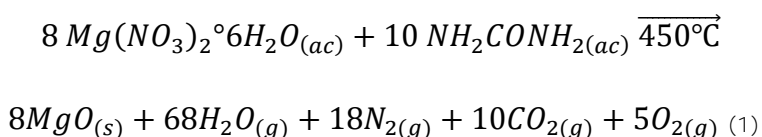


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

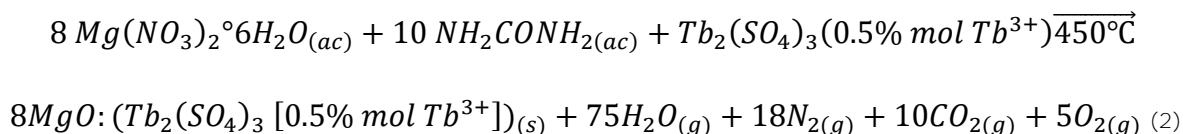
### 3.2 Síntesis por el método de combustión

La metodología utilizada para la síntesis del material puro y del impurificado fue la siguiente.

Para lograr el compuesto puro, se pesaron en cantidades estequiométricas nitrato de magnesio hexahidratado ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich, 99.999%) y urea ( $NH_2CONH_2$ , Sigma Aldrich 99.9 %). Estos dos reactivos fueron disueltos en agua desionizada utilizando una centrifugadora ultrasónica. La disolución resultante se vertió en un crisol de cuarzo y se introdujo en una mufla a 450 °C, cuando la reacción ocurría se observaba una pequeña flama al interior de la mufla seguida de un decremento de temperatura del sistema, esto se debe a que la reacción es endotérmica puesto que se requiere mucha energía para romper los enlaces N-C de la urea. Al finalizar la reacción la temperatura del sistema volvía a alcanzar 450 °C, una vez alcanzada la temperatura se mantuvo por 20 minutos el crisol en la mufla, luego era retirado y se dejaba enfriar a temperatura ambiente. El producto obtenido fue un sólido blanco y el resto de los subproductos se eliminaron durante el transcurso de la reacción a través de una campana de extracción.



Para obtener el material impurificado, el procedimiento es análogo al descrito anteriormente. De la misma forma se disuelven en agua desionizada nitrato de magnesio hexahidratado y urea, para la incorporación de impurezas de terbio se adicionó sulfato de terbio heptahidratado ( $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ , 99.9% Sigma Aldrich) al 0.5 % mol de terbio. El crisol de cuarzo con la disolución se colocó en la mufla a 450 °C por 20 minutos una vez ocurrida la reacción.



Las reacciones (1) y (2) son reacciones redox donde el nitrato actúa como un oxidante y la urea es el combustible o reductor.

### 3.3 Caracterización de las muestras

La caracterización se hizo por difracción de rayos X (DRX) , microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) y espectrometría de energía dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometer*, EDS).

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales sintetizados puro e impurificado al 0.5% mol Tb<sup>3+</sup> fueron analizados por difracción de Rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Se utilizó un difractómetro Bruker D-5000 en un intervalo **de 20 a 90° (2θ)**. El difractómetro tiene un tubo cerámico generador de rayos X de Cu (Kα λ=1.5406 Å); **para la identificación del material se** usaron el programa DIFFRAC.EVA y la tarjeta ICDD 99-100-7900.

#### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva (EDS)

Los análisis SEM y EDS del material impurificado en polvo y en pastilla se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM usando un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL 7600F FEG-SEM, Figura 3.2.





Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F del IIM-UNAM.

Para las medidas de SEM y EDS las muestras se colocaron en una cámara de alto vacío ( $\sim 10^{-10}$ - $10^{-11}$  Torr), posteriormente se hizo funcionar el emisor de electrones del equipo. Los electrones viajaron a través de un arreglo de lentes, se usaron bobinas que dirigieron al haz de electrones a lo largo de la muestra de forma tal que se hizo un barrido de la superficie. Los electrones chocaban con la superficie de la muestra y se producían electrones secundarios, los cuales fueron difractados y medidos por un detector de electrones, éste mandó la señal a un procesador y convirtió la señal de los electrones difractados en una imagen de la superficie del material. Para el análisis EDS, como parte del proceso de incidencia del haz de electrones sobre la muestra, se produjeron rayos X y éstos se midieron con un espectroscopio de rayos X, como cada elemento tiene una longitud de onda característica, se logró hacer el análisis de la composición elemental de la muestra. Este proceso se logró en tres pasos, el primero fue la conversión de los rayos X en una carga por la ionización de los átomos de la muestra, luego la carga se convirtió en una señal de voltaje y finalmente la señal de voltaje llegó a un procesador (Figura 3.3).

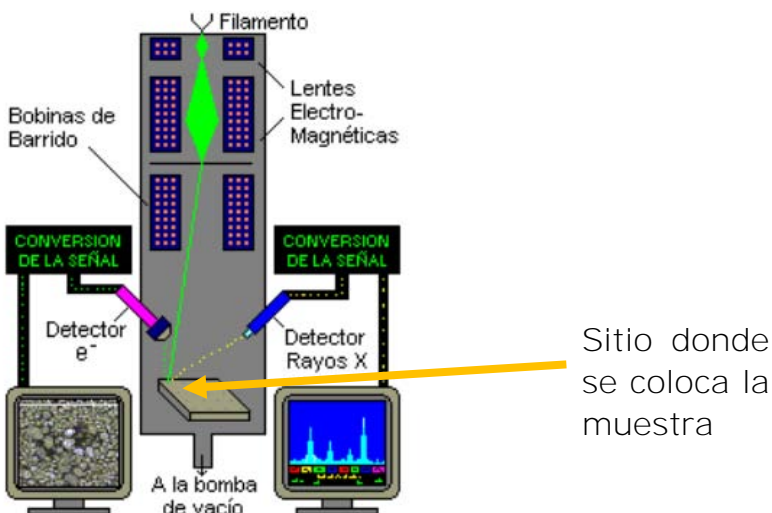


Figura 3.3 Diagrama que muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido para el análisis SEM y EDS. Tomado de *Técnicas para la caracterización de materiales*, IIM-UNAM: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/7-Tecnicas%20para%20la%20caracterizacion%20de%20materiales%202013-2.pdf>

### 3.4 Preparación de las muestras para su análisis TL

En una etapa inicial se estudió la respuesta del material en polvo y posteriormente con pastillas sinterizadas. El procedimiento utilizado se explica a continuación.

Para obtener las muestras en polvo, el material sintetizado se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y se pasó por un tamiz del No. 200 (tamaño de malla 74 micras). Se pesaron 10 mg y se colocaron en un disco de aluminio, una gota de acetona se dejó caer sobre la superficie del material contenido en el disco para formar una película del material y evitar pérdidas de éste durante los experimentos.

Para lograr las muestras en pastillas sinterizadas o comprimidos, el material sintetizado (puro e impurificado) se molió en un mortero de ágata

para homogeneizar el material y deshacer los conglomerados que se formaron durante la síntesis. El polvo resultante se pasó por un tamiz del No. 200 con tamaño de malla 74 micras, el cual permitió el paso de polvos con tamaños menores a 74 micras. Posteriormente se pesaron 48 miligramos del polvo tamizado y se colocaron en una prensa hidráulica a una tonelada de presión. La pastilla formada, al término de este proceso, se colocó en un disco de acero de 6 mm de diámetro y se sinterizó en una mufla a 900 °C durante 3 horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente y se traspasó a un disco de aluminio de 6 mm de diámetro. Finalmente, el disco de aluminio con la pastilla, se colocó dentro de una caja cerrada para evitar el paso de la luz del medio ambiente que alterara la señal TL.

### 3.5 Análisis TL e irradiación de las muestras

Los análisis TL se realizaron en el equipo Harshaw TLD 3500, Figura 3.4, con una rampa de calentamiento de 2 °C/s. El calentamiento de las muestras fue desde  $40 \pm 2$  °C hasta una temperatura de 400 °C. La plancheta se enfría con una atmósfera de gas nitrógeno (N<sub>2</sub>). Este equipo TL está acoplado a una computadora para obtener los datos de forma simplificada con el programa WinREMS®. Explicado con más detalle, el equipo Harshaw TLD 3500 realiza el calentamiento de las muestras por medio de un termopar, la velocidad de calentamiento se controla desde el software WinREMS®. Los fotones de luz emitidos por la muestra, debido a el calentamiento (inferior a la temperatura de incidencia), son detectados por un tubo fotomultiplicador conectado a un amplificador que regula la señal eléctrica convirtiéndola en una curva de brillo [Guzman, 2013].



Figura 3.4 (a) Equipo Harshaw TLD 3500 acoplado a la computadora, (b) Plancheta del equipo TL donde se colocan la muestras a analizar (señalado con una flecha).

### 3.5.1 Medidas de fondo TL

Previo a la irradiación de las pastillas y de los polvos de MgO y MgO:Tb, se midieron las señales llamadas de fondo del equipo Harshaw TLD 3500. Para obtener las señales TL de fondo TL de las muestras, el disco de aluminio con la pastilla se colocó en la plancheta del equipo TL y se obtuvieron los datos correspondientes bajo las condiciones experimentales ya mencionadas. Se obtuvo adicionalmente un segundo fondo TL de las pastillas para asegurar que no quedara información residual en los materiales.

### 3.5.2 Tratamiento térmico pre-irradiación

El material en polvo y la pastilla sinterizada fueron tratados térmicamente a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 30 minutos previo a una irradiación de prueba de 5 Gy con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ . Posteriormente se midió la respuesta TL de los materiales. La temperatura de tratamiento térmico de borrado fue seleccionada donde se observó una mayor respuesta y una mejor definición de los picos TL.

Una vez determinada la mejor temperatura de borrado, previo a cada irradiación de las pastillas, se calentaron en una mufla a 400 °C durante 30 minutos con el objetivo eliminar la información residual y de reactivar las trampas del material y promover la generación de vacancias. Posteriormente se enfriaron abruptamente los discos con las pastillas colocando los discos en un cilindro de acero, luego se volvieron a colocar en una caja portamuestra, Figura 3.5, para irradiarlas posteriormente.



Figura 3.5 (a) Portamuestra de caja de 5x3 cm cerrada donde se almacenaron las muestras, (b) Compartimientos donde se colocaron los discos con las pastillas al interior de las cajas.

### 3.5.3 Irradiación de las muestras

El compuesto MgO impurificado con terbio, se expuso a tres fuentes diferentes de radiación ionizante: partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$  y también de  $^{137}\text{Cs}$ . Los experimentos realizados con cada fuente de radiación se mencionan a continuación.

Para lograr la irradiación a diferentes dosis, este experimento se hizo con las tres fuentes de radiación mencionadas. Éstas están siempre en blindajes de plomo para garantizar la protección radiológica del personal. Primeramente con el irradiador beta Studsvik de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , Figura 3.6, el cual tiene una razón de dosis baja de 0.1687 mGy/min, y vida media de la fuente de casi 30 años. Las muestras MgO:Tb fueron colocadas en el disco para su irradiación durante diferentes tiempos para recibir dosis absorbidas en el

intervalo de 50 mGy a 85 Gy. Al finalizar el tiempo de irradiación se hacían las medidas TL.



Figura 3.6 Irradiador Studsvik de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

Las muestras también se irradiaron con gammas en el irradiador Gammacell-200 de  $^{60}\text{Co}$  de fabricación AECL Canadá, en el intervalo de 1 Gy hasta 85 Gy, con razón de dosis de 0.15 Gy/min a Enero de 2015 (Figura 3.7).



Figura 3.7 Irradiador Gammacell-200 de  $^{60}\text{Co}$ .

Finalmente, el material se irradió con fotones gamma provenientes de una fuente de  $^{137}\text{Cs}$  en un nuevo irradiador Gammacell-3000 Elan (Figura 3.8), de fabricación de Best Theratronics, con una razón de dosis media de 10.82 Gy/min en Julio de 2015, desde 1 Gy hasta 1500 Gy.



Figura 3.8 Irradiador Gammacell-3000 Elan de  $^{137}\text{Cs}$ .

### Reproducibilidad de la respuesta TL

La capacidad del compuesto  $\text{MgO:Tb}$  para producir la misma respuesta TL a una misma dosis de prueba, se estudió irradiando el material a 1 Gy de radiación beta con la fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . En el menor tiempo posible después de la irradiación se hizo el análisis TL y se suministró un tratamiento térmico de pre-irradiación (400 °C, 30 minutos). Este procedimiento se realizó hasta completar 10 ciclos de irradiación, medida TL y tratamiento pre-irradiación. Así mismo, se realizó este experimento con una dosis de 5 Gy de radiación gamma con la fuente de  $^{60}\text{Co}$  hasta completar 10 ciclos.

### Blanqueo térmico

Con el objetivo de analizar cada uno de los picos TL de la curva de brillo se realizó un blanqueo de la señal por efecto de la temperatura, para lo cual, posterior a la irradiación el material impurificado fue calentado a diferentes

temperaturas durante 10 minutos antes del análisis TL. Estas medidas TL se realizaron con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a una dosis de 1 Gy y con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  a una dosis de 5 Gy. Las temperaturas de blanqueo térmico en ambos casos fueron 60, 80, 100, 150, 200, 300, 350 y 380 °C.

### Decaimiento de la señal (*Fading*)

Una propiedad TL también importante del compuesto MgO:Tb fue medir su *fading*, para analizar la pérdida de la respuesta TL con el paso del tiempo de almacenamiento. Se irradió el material a una dosis de 1 Gy de radiación beta **y se almacenó, bajo condiciones de temperatura ambiente ( $\approx 20$  °C) y** obscuridad, para analizar el comportamiento de la respuesta TL a diferentes tiempos en el transcurso de un mes.



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

*"La frase más excitante que se puede oír en ciencia, la que anuncia nuevos conocimientos, no es ¡Eureka, lo encontré!, sino 'Es extraño'..."*

Isaac Asimov

Este capítulo presenta los resultados logrados a partir de la caracterización del material impurificado y el análisis de sus propiedades termoluminiscentes (TL).

### 4.1 Caracterización del material

#### Difracción de Rayos X

El material puro (MgO) y el impurificado (MgO:Tb 0.5% mol) fueron caracterizados por difracción de rayos X. Las difracciones de rayos X mostraron que estos compuestos presentaron un crecimiento como periclasa, no se apreció la presencia de fases secundarias por la presencia del sulfato de terbio, por lo que puede sugerirse que el ion terbio se encuentra de forma intersticial o sustitucional en la red cristalina del óxido de magnesio (Figura 4.1).

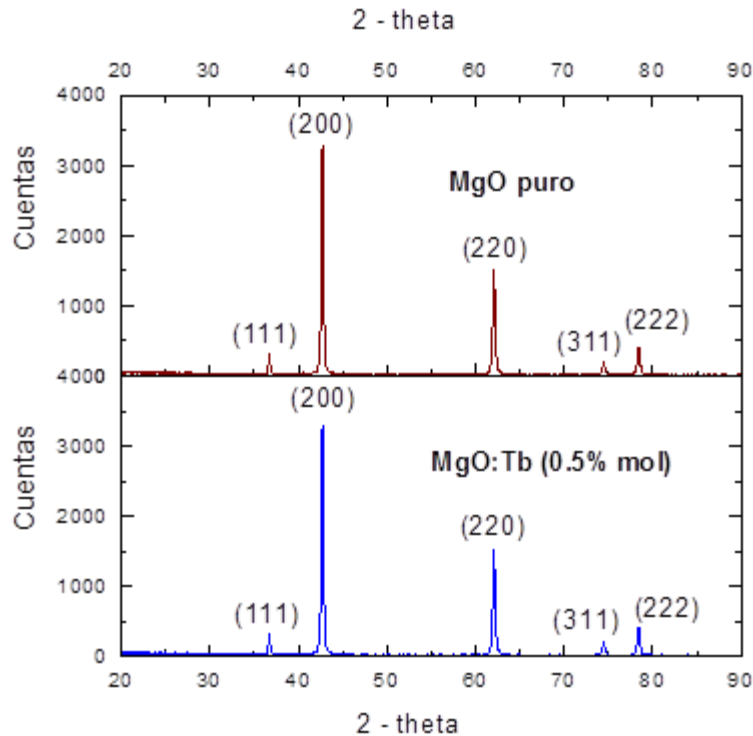


Figura 4.1 Difracción de rayos X del material MgO puro y dopado al 0.5% mol de  $Tb^{3+}$ .

La identificación del material se realizó con el programa DIFFRAC.EVA, comparando los picos del difractograma con la base de datos de la tarjeta ICDD 99-100-7900. Los picos relacionados con el MgO se encuentran en **ángulos  $2\theta$  de 36.749°, 42.716°, 63.098°, 74.409° y 78.421°** y corresponden a los índices de Miller (111), (200), (220), (311) y (222), los cuales confirman que el tipo de celda del material es una celda tipo F. No se observan diferencias significativas en el desplazamiento de los picos del difractograma, esto puede ser posiblemente debido a la baja concentración de impurezas de  $Tb^{3+}$  incorporada en la matriz de MgO.

Adicionalmente, a partir del pico más intenso en la difracción de rayos X del material impurificado, se calculó el tamaño de cristal encontrándose el valor de 1.93 nm. Este cálculo se realizó aplicando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde  $t$  es el tamaño del cristal en nm,  $K$  es una constante relacionada con la forma del cristal y normalmente toma el valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz utilizado en la difracción en Å (en este caso toma un valor de  $1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo donde se encuentra el pico más intenso ( $21.858^\circ$ ) y  $B$  es el ancho a la mitad de la altura del pico en  $^\circ$ , Figura 3.2. Sustituyendo los valores en la ecuación (3.1) se obtiene un tamaño de 1.93 nm

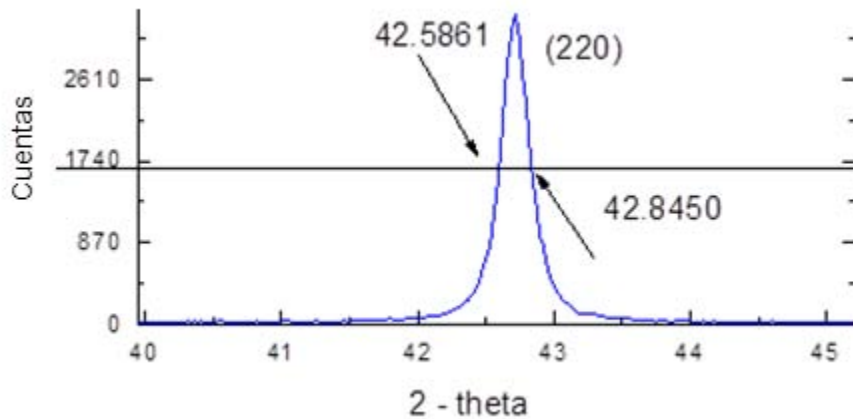


Figura 4.2 Mitad de la altura del pico más intenso para MgO:Tb (0.5% mol).

### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se caracterizó al compuesto MgO con  $Tb^{3+}$  (0.5% mol). En las Figuras 4.3-4.7, se muestra la comparación entre la morfología del material en polvo y en pastilla con diferentes aumentos. De forma general se observa una mayor homogeneidad en el material sinterizado y una densificación del mismo (Figura 4.6). Esta densificación se debe al compactamiento que recibe el material al formar la pastilla con una tonelada de presión: el prensado hace que los polvos queden más juntos y al calentarse a la temperatura de sinterizado ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

se adhieren mejor las fronteras de las partículas y funden para formar crecimiento de los cristalitas. Al enfriarse paulatinamente el material resulta en una mejor unión de las partículas. Aún cuando se aprecia una mayor densificación y homogeneidad del material, se observa todavía una **distribución de tamaños de partículas desde nm hasta  $\mu\text{m}$**  (Figuras 4.5 (b) y 4.7 (b) ).

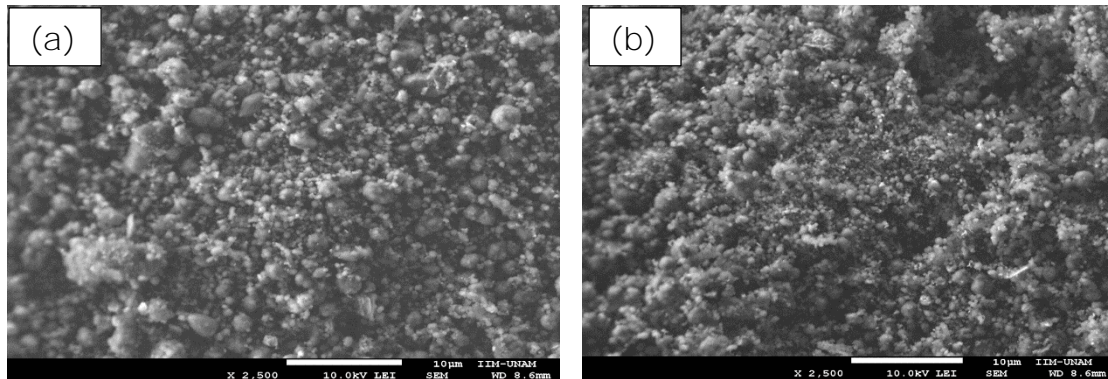


Figura 4.3 Micrografía por SEM con aumento X2500. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO: Tb (0.5% mol). El segmento blanco representa un tamaño de 10 $\mu\text{m}$ .

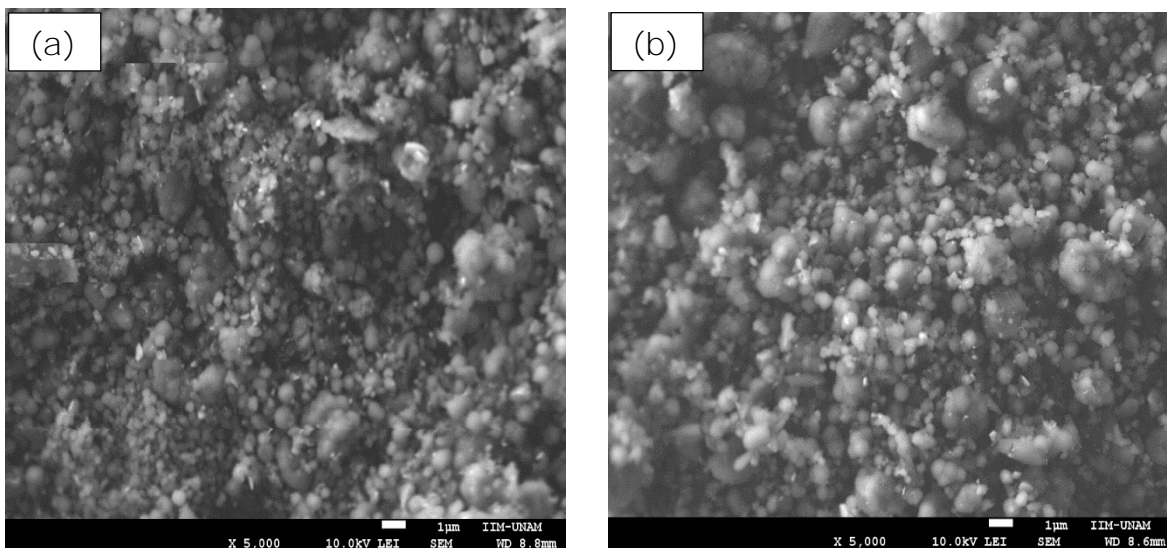


Figura 4.4 Micrografía por SEM con aumento X5000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO: Tb (0.5% mol). El segmento blanco representa un tamaño de 1 $\mu\text{m}$ .

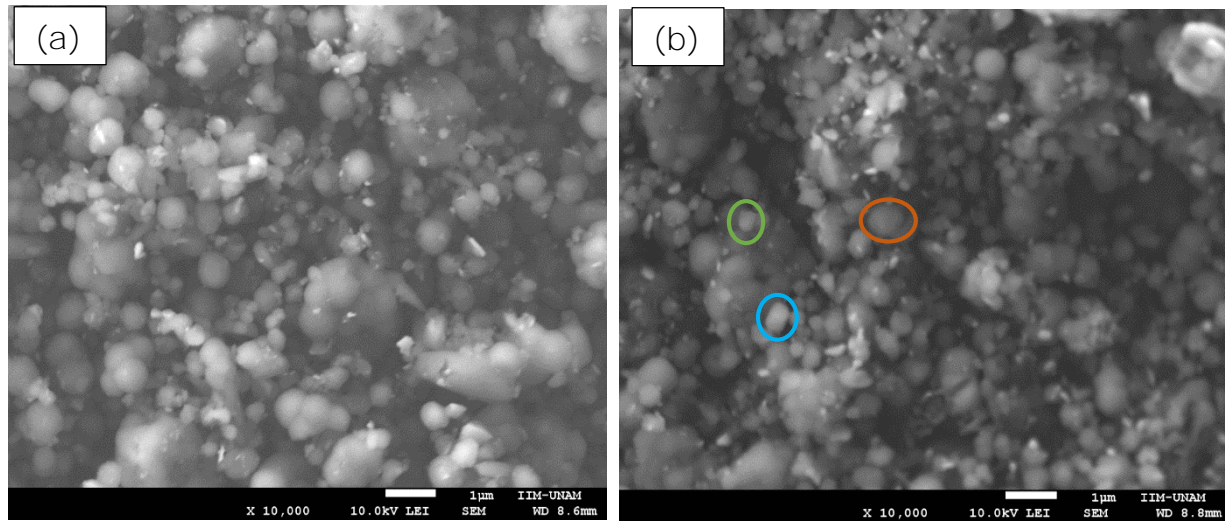


Figura 4.5 Micrografía por SEM con aumento X10000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO: Tb (0.5% mol). El segmento blanco representa un tamaño de 1 $\mu$ m. En (b) se encerraron en un círculo tres diferentes partículas, el tamaño aproximado de partícula es de 0.42  $\mu$ m (azul), 0.25  $\mu$ m (verde), y 0.67  $\mu$ m (naranja).

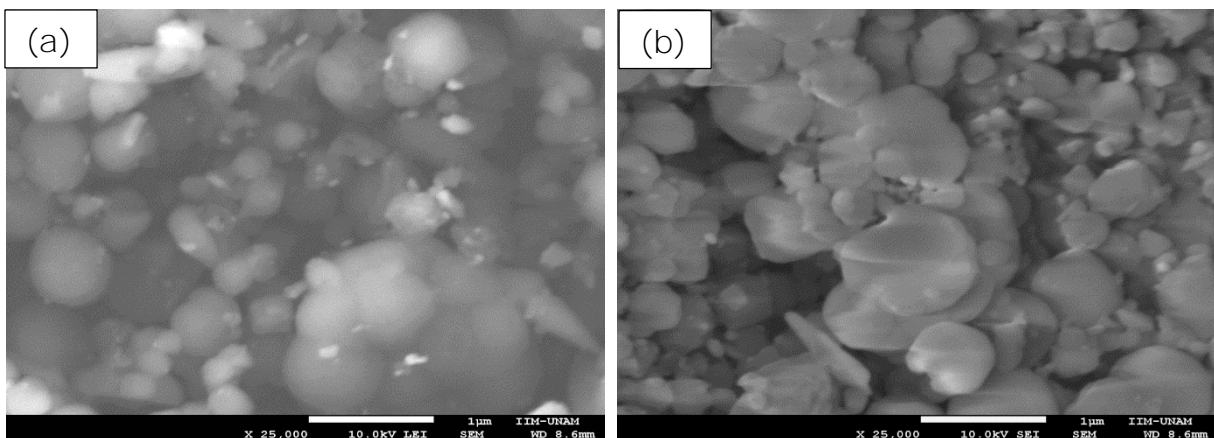


Figura 4.6 Micrografía por SEM con aumento X25000. (a) Polvos y (b) Pastilla sinterizada de MgO: Tb (0.5% mol). El segmento blanco representa un tamaño de 1 $\mu$ m.

La presencia de partículas con tamaño nanométrico derivadas del método de síntesis se corroboró usando el análisis SEM con un aumento X50000 (Figura 4.7), en esta micrografía es posible observar partículas con un tamaño mayor a 100 nm.

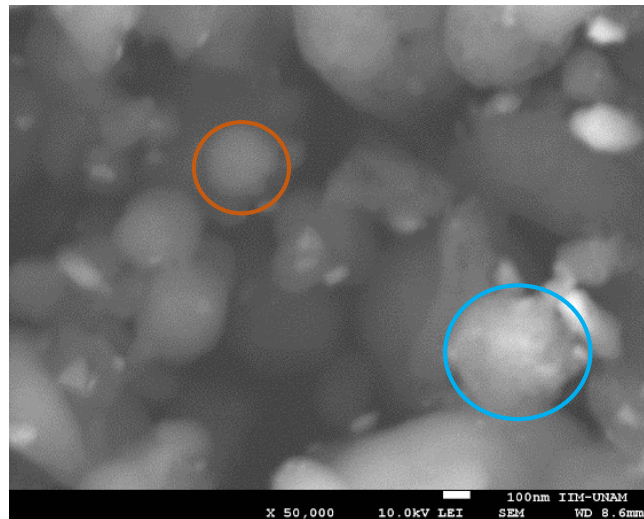


Figura 4.7 Micrografía de la pastilla de MgO:Tb (0.5% mol) con aumento X50000, el segmento blanco representa un tamaño de 100 nm. Se encerraron 2 partículas con dos tamaños estimados diferentes; tamaño aproximado de 240 nm (color naranja), y de 400 nm (en azul).

Las imágenes SEM de la pastilla corresponden a la superficie, para corroborar la homogeneidad la pastilla se fracturó intencionalmente y se obtuvieron micrografías del interior. En la Figura 4.8 se corroboró que se mantiene la uniformidad al interior de la pastilla del material sinterizado.

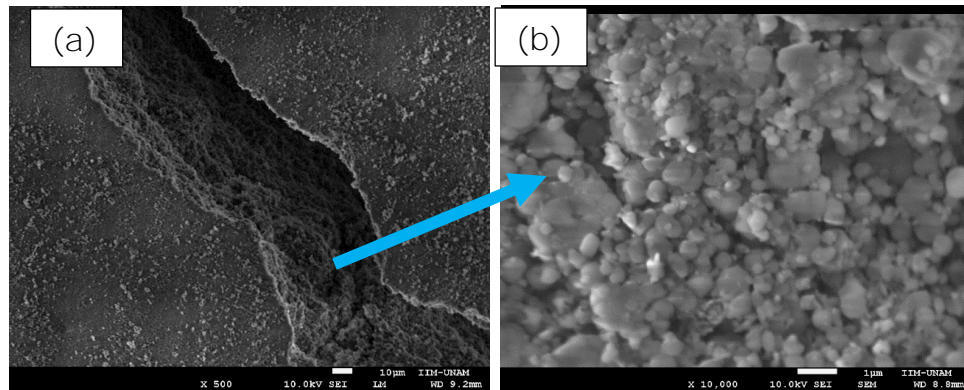


Figura 4.8 Micrografías por SEM del interior de la pastilla de MgO:Tb (0.5% mol). (a) Fractura intencional del material; **tamaño de 10 µm** (segmento blanco), (b) Micrografía del interior de la pastilla **con aumento X10000, 1 µm** (segmento blanco).

Otros autores, Balamurugan, *et. al.*, (2014), han sintetizado el óxido de magnesio por el método de combustión y usando la ecuación de Scherrer encontraron un tamaño aproximado de cristal de 22 nm. Estas diferencias en el tamaño pueden deberse a la temperatura de sinterizado del material. Balamurugan y colaboradores utilizaron temperatura de 800 °C por 3 horas, al analizar las micrografías que presentan en su trabajo el material es menos homogéneo que el sintetizado para el desarrollo de esta tesis. Es posible que se puedan mejorar las características termoluminiscentes del material y su homogeneidad usando una temperatura mayor de sinterizado.

Para observar la incorporación de la impureza en el material se obtuvieron micrografías con contraste y a diferentes aumentos de la pastilla impurificada con Terbio al 0.5% mol, Figura 4.9. En las micrografías las zonas más oscuras corresponden a la matriz de MgO y las más claras a los iones de Terbio, en general hay una distribución homogénea del terbio, aunque en algunas zonas se observan una mayor proporción de éste.



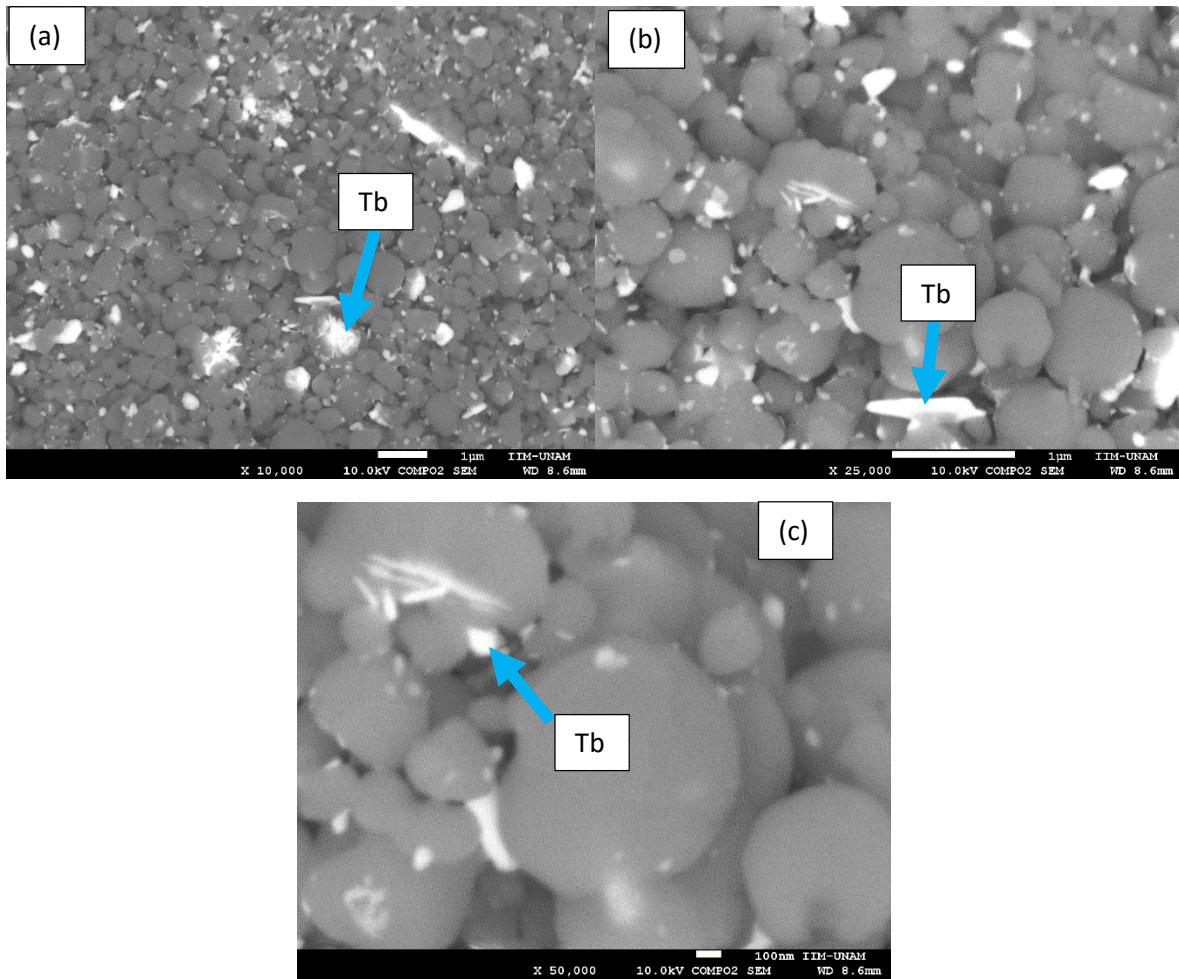


Figura 4.9 Micrografías a diferentes aumentos (a) X10000, (b) X25000 y (c) X50000. En (a) y (b) el segmento blanco **representa 1  $\mu\text{m}$**  y en (c) **100 nm**. En las zonas blancas se encontró presencia de la impureza terbio.

### Análisis de la composición química por EDS

El espectro EDS muestra la presencia de Mg, O, S y Tb (Figura 4.10), el análisis comparado con diferentes estándares arrojó una proporción aproximada en peso de cada elemento presente en el material (Tabla 4.1). Es importante mencionar que el valor obtenido es sólo un aproximado debido a que los estándares usados para estimar el porcentaje en peso de cada elemento no son los que finalmente se tienen en el material. Por ejemplo, de acuerdo a las cantidades de reactivos utilizadas el porcentaje en peso del Terbio en el



material fue 3.02 % (equivalente a 0.5% mol) mientras que el análisis EDS arroja un porcentaje en peso cercano a la mitad, de 1.49%. Este análisis permite concluir que la impureza de sulfato de terbio se encuentra incorporada en la estructura del material con una concentración menor a la esperada.

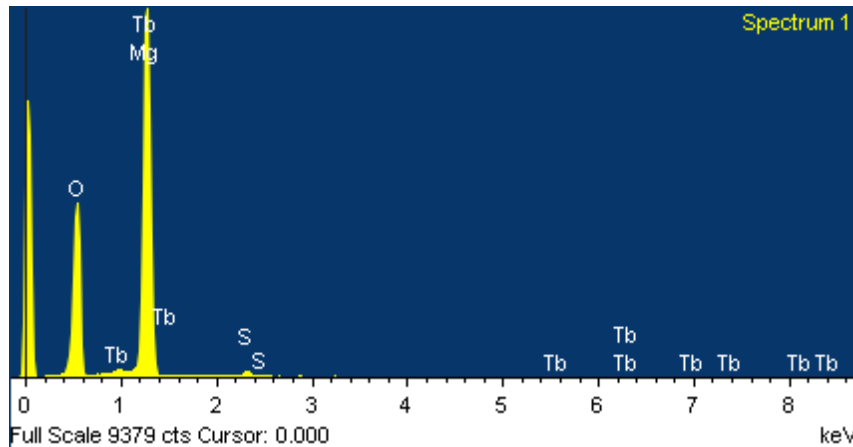


Figura 4.10 Espectro EDS de la composición química del material.

Tabla 4.1 Resultados del análisis elemental EDS de la muestra MgO: Tb (0.5% mol, equivalente a 3.02% en peso).

Elemento identificado por EDS	Estándar usado en la identificación	% en peso del elemento estimado en la muestra por EDS	% en peso del elemento de acuerdo a la cantidad de reactivos usados
O	SiO <sub>2</sub>	55.65	39.22
Mg	MgO	42.05	56.84
Tb	TbF <sub>3</sub>	1.49	3.02
S	FeS <sub>2</sub>	0.82	0.94

#### 4.2 Comportamiento termoluminiscente del material puro

Con el objetivo de comparar la respuesta de la matriz con el material impurificado se irradió el material sin impurificar a dos diferentes dosis de prueba con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (1 Gy) y con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  (30 Gy). En la respuesta termoluminiscente no se observó la formación de una curva de brillo (Figura 4.11) y concuerda con otros trabajos realizados (Oliveira, 2016) en los cuales el material puro, con tamaño nanométrico de partículas y sintetizado por el método de combustión no presenta una respuesta a dosis bajas.

Se sometió al material a mayores dosis; a 700 Gy de radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  se formó la primera curva de brillo (Figura 4.11 (c)). A esta dosis se observó un pico TL en 120 °C debido solo a la matriz (MgO), el cual no está bien definido y se ensancha conforme aumenta la temperatura, típico de un material óxido.

Soliman (2009) reportó el uso del MgO como dosímetro TL en un intervalo de dosis de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  entre 0.5 Gy y 50 kGy. Encontró que el MgO tiene una respuesta lineal a la radiación gamma de 1 a 100 Gy y presenta un pico TL en 280 °C. Este autor basó sus investigaciones en un material proveniente de Sigma Aldrich con 99.9% de pureza (MgO), esta respuesta a menores dosis en comparación con el material sintetizado es posiblemente debida a las impurezas contenidas en el material comercial. La compañía reporta en su página de internet que este reactivo contiene hasta 1500 ppm de impurezas, principalmente metales. Es posible, que el pico TL en 280 °C observado en este material se encuentre asociado con las impurezas, debido a que en el material sintetizado sin impurezas no se observa respuesta TL a dosis bajas. En el material usado por Soliman a dosis mayores, por ejemplo 500 Gy se observó la formación de otro pico TL en 160 °C, Figura 4.12, este pico tiene una forma similar al observado en el material sintetizado por el método de combustión, por lo que podría asociarse a la matriz.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.11 Curvas de brillo del material puro e irradiado a diferentes dosis:  
(a) 1 Gy de radiación beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , (b) 50 Gy y (c) 700 Gy de radiación gamma  $^{137}\text{Cs}$ .

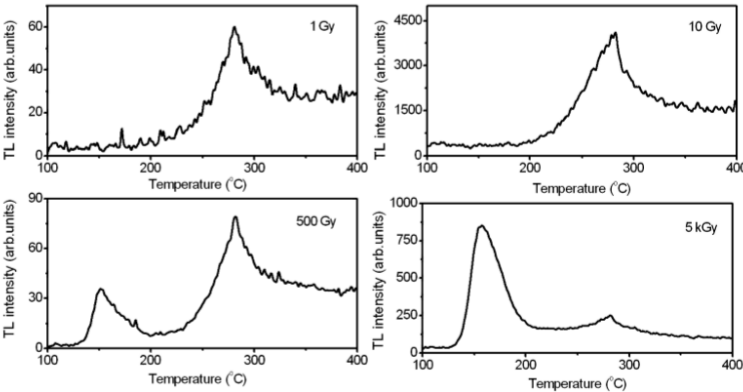


Figura 4.12 Curvas de brillo obtenidas por Soliman (2009) entre 1 Gy y 5 kGy de  $^{60}\text{Co}$ .

#### 4.3 Comportamiento termoluminiscente del material impurificado

Se colocaron 10 mg del material impurificado con **tamaño de partícula 74 $\mu$ m  $\leq$  en un disco de aluminio, se** midieron sus fondos TL y se irradió a una dosis de prueba de 20 Gy en el Gammacell-200. En la curva de brillo se observó un máximo a 240 °C, Figura 4.13. Es decir, la impureza de Tb usada logró activar al material y es sensible a dosis bajas.

Figura 4.13 Curva de brillo del material MgO:Tb (0.5% mol) sin sinterizar irradiado con  $^{60}\text{Co}$ .

El material con tamaño de partícula de 74 micras se irradió a diferentes dosis en el irradiador Gammacell-200. La respuesta TL no presentaba un comportamiento lineal en función de la dosis impartida, por el contrario presentó variaciones en la posición y forma de la curva TL (Figura 4.14).

(a)

(b)

Figura 4.14 Curvas de brillo obtenidas entre (a) 0.5-100 Gy con fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$  y (b) respuesta TL del material dopado sin sinterizar.

Bos, *et. al.*, (2006) sintetizó el MgO impurificado con una diferente concentración de Terbio y el material presentaba el mismo comportamiento termoluminiscente, para solucionar esto sinterizaron las muestras a 1800 °C durante tres horas. Por tal motivo se decidió aplicar un tratamiento térmico al

material (sinterizado a 900 °C) para mejorar su sensibilidad a la radiación y su comportamiento ante la radiación.

#### 4.3.1 Determinación de la temperatura para tratamiento térmico pre-irradiación

Muchos de los materiales usados como dosímetros TL personales son sometidos a un tratamiento térmico de pre-irradiación previo a la irradiación [Furetta y Weng, 1998], conocido también como *annealing*. El objetivo de este tratamiento térmico, es reactivar las trampas en la banda prohibida (*gap*) del material, debido a que a mayores temperaturas los materiales cristalinos son menos perfectos (hay más defectos en el sólido) [Moeller, 1981], con lo cual se favorece el proceso TL. Otra de las razones para dar al material un tratamiento térmico previo a la irradiación es también asegurar la liberación de todos los electrones y los huecos contenidos en las trampas y evitar una acumulación de la dosis en el material. En el caso del MgO algunos autores como Goksu, *et. al.*, (1988) y McKeever & Chen (1998) han encontrado que, en este material, efectivamente el tratamiento térmico da lugar a cambios en la eficiencia de la respuesta TL. El MgO:Tb con la concentración de impureza utilizada no tiene reportes previos sobre el estudio de una temperatura tratamiento pre-irradiación, por lo que fue necesario determinar tal temperatura haciendo diferentes tratamientos térmicos a las muestras por media hora.

El efecto de la temperatura de pre-irradiación se estudió para el material en polvo y en pastilla sinterizada. En el material sin sinterizar se observa la mayor respuesta TL a una temperatura de borrado de 200 °C con picos TL poco definidos. De forma general, a mayor temperatura pre-irradiación en el material sin sintetizar se observa una disminución de la respuesta TL (Figura 4.15). Para el material sinterizado, se obtuvo una mayor respuesta TL, a

temperatura 300 °C, con baja definición de los picos TL. La mejor definición de los picos TL y una buena intensidad TL se observó a temperatura 400 °C, y para las medidas TL se decidió considerar esta temperatura de tratamiento térmico de borrado previo a la irradiación de las muestras.

(a)

(b)

Figura 4.15 (a) Comparación de las respuestas TL y (b) Sensibilidad a diferentes temperaturas de pre-irradiación, del MgO:Tb sinterizado en forma de pastilla y sin sinterizar en polvos.

En la curva de brillo se aprecian ligeros corrimientos en los máximos de los picos TL, así como en la intensidad de los mismos por efecto de la temperatura pre-irradiación (Figura 4.16).

(a)

(b)

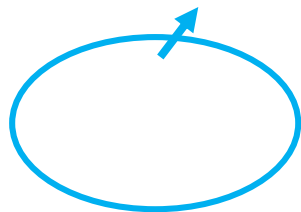


Figura 4.16 Comparación de las curvas de brillo del material (a) sin sinterizar y (b) el material sinterizado tratados térmicamente a diferentes temperaturas, se observa un acercamiento de la etapa de calentamiento de 40 a 200 °C de las curvas de brillo bien definidas.

Si se comparan las respuestas TL del material sinterizado y sin sinterizar se observa que la respuesta es mayor para el material sinterizado. Ello es



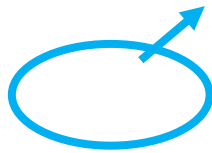
debido a la mayor homogeneidad de las partículas del material sinterizado por las razones ya discutidas en el análisis del SEM. En algunos materiales, el tamaño de partícula nanométrico ha mostrado tener un efecto interesante en los procesos termoluminiscentes. Por ejemplo, Siti Shafiqah y *et. al.* (2015), encontraron que en partículas de sílice nanométricas producen una mayor termoluminiscencia resultado del aumento en la superficie del material en relación al volumen. En el caso del óxido de magnesio sintetizado con tamaño de partícula nanométrico se ha observado que también hay un incremento en la señal termoluminiscente [Orante-Barrn, 2011]. Algunos estudios han mostrado el incremento en la respuesta del material se debe no solo al aumento de la superficie sino a la mayor cantidad de vacancias generadas en el material resultado del método de síntesis [Kumar, *et. al.*, 2009]. En el caso del material sintetizado en esta tesis, los tamaños de partícula son variados desde micrómetros hasta nanómetros (Figuras 4.5 y 4.7), la termoluminiscencia observada es el resultado del efecto de ambos tamaños de partícula y posiblemente de los defectos generados en el material debidos principalmente al proceso de síntesis.

#### 4.3.2 Comportamiento termoluminiscente a partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

El material impurificado fue irradiado con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  desde 10 mGy, la respuesta TL no presentó la formación de alguna curva de brillo a esta dosis. El límite mínimo de detección del material se encontró en 100 mGy, donde se observó la formación de una curva de brillo (Figura 4.17). La intensidad de la curva TL aumenta con la dosis en el material. Se observaron ligeras diferencias entre las curvas de brillo al aumentar la dosis absorbida. A dosis menor de 1 Gy hay un pico TL en 60 °C, el cual desaparece a dosis mayores. A partir de 10 Gy se aprecia la formación de otro pico TL en 150 °C.

Finalmente, para todas las dosis se aprecia la formación de un pico TL a 350 °C con la mayor intensidad y mayor temperatura, por lo que es el pico TL principal.

(a)



(b)

Figura 4.17 (a) Curvas de brillo dosis 100 mGy a 1 Gy, se observa un acercamiento de la etapa de calentamiento de 40 a 150 °C de la curva de brillo, y (b) curvas de brillo dosis 2 a 85 Gy del material MgO:Tb (0.5% mol) irradiado con la fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

En la curva de brillo después de 380 °C se aprecia la formación de un posible pico TL que se corta al calentar hasta 400 °C. Para observar si lograba

definirse este posible pico TL, se irradió el material una dosis de prueba de 2 Gy con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y fue calentado hasta la temperatura máxima de 450 °C y 500 °C. Con el incremento de la temperatura máxima de calentamiento no se notó la definición del pico en 380 °C debido a que la intensidad TL no cae e incluso se incrementa. Por lo tanto, calentar el material a mayores temperaturas durante el análisis TL no proporcionaría mayor información sobre este pico. Se asume que este aumento de la intensidad TL al calentar el material hasta mayores temperaturas se debe a las emisiones de la plancheta del equipo TL y del disco de aluminio que se utilizó para contener la muestra, Figura 4.18.

(a)

(b)

Figura 4.18 Curvas de brillo con diferente temperatura máxima de calentamiento en plancheta: (a) 450 °C, (b) 500 °C. Material irradiado con una fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a 2 Gy.

El material MgO:Tb fue estudiado con posible uso para dosimetría TL por Bos, *et. al.* (2006) a una concentración de 2% peso (equivalente a 0.33% mol), **analizaron la respuesta TL del material desde 29  $\mu\text{Gy}$  hasta 920  $\mu\text{Gy}$ .** El material sintetizado por Bos y colaboradores presentó dos picos TL, localizados en 200 °C y 300 °C, mientras que en el presente trabajo se encontraron al menos 3 picos TL a una temperatura de 60 °C (el cual desaparece a dosis

mayores a 1 Gy), 150 °C y 350 °C. Las diferencias entre el material de Bos y colaboradores y el que se presenta en esta tesis, pueden explicarse considerando las diferencias entre el método de síntesis y la concentración de la impureza. Para sintetizar el material, Bos y colaboradores realizaron la descomposición del nitrato de magnesio a 600 °C, mientras que en esta tesis se utilizó el método de combustión a 450 °C. Este hecho permite sugerir que con el método de descomposición del nitrato de magnesio se logra obtener un material sensible a bajas dosis. Por el contrario, utilizando el método de combustión, partiendo de igual manera del nitrato de magnesio, se obtiene un material sensible a dosis (a la concentración de dopante) mayores de 100 mGy, con la formación de otros defectos en el material y por ello diferentes trampas en el *gap*, por lo que se aprecian otros picos TL, además nuestro material sintetizado por combustión presentó un intervalo más amplio de respuesta lineal a la radiación.

#### 4.3.3 Comportamiento termoluminiscente a la radiación gamma de $^{60}\text{Co}$

La curva de brillo del material irradiado con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  presentó la misma forma que la obtenida con radiación beta. Con una dosis de 3 Gy se forma el pico TL de 60 °C, el cual desaparece o se une al de mayor temperatura, y comienza a formarse el pico en 150 °C. Este pico TL se ensancha, probablemente por la ionización que produce cada vez más electrones cuando se aumenta la dosis y van llenando más eficientemente las trampas hasta generar el pico bien definido. El pico de 350 °C permanece constante a todas las dosis de irradiación y se incrementó conforme el material recibe mayor dosis, Figura 4.19.

Figura 4.19 Curvas de brillo para el material irradiado entre 1 Gy y 85 Gy, en la gráfica de arriba se muestran las curvas de brillo a bajas dosis. Material irradiado en el irradiador Gammacell-200 de  $^{60}\text{Co}$ .

#### 4.3.4 Comportamiento termoluminiscente a la radiación gamma de $^{137}\text{Cs}$

Cuando se irradia el material a bajas dosis de radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  se forma el pico TL de 60 °C (observado en la respuesta TL con radiación beta) mucho más intenso y va creciendo con la dosis hasta 200 Gy. El pico observado a 150 °C después de 200 Gy comienza a notarse más y se ensancha para unirse con el pico a 60 °C, Figura 4.20 (c). El pico más intenso se observó en 350 °C y al igual que en los 2 casos anteriores, este pico va creciendo conforme crece la dosis impartida al material. Este pico es probable que se encuentre asociado a una distribución de trampas más profundas en el *gap* del material y por ello se liberan los electrones y huecos a esa temperatura mayor.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.20 Curvas de brillo del material irradiado con  $^{137}\text{Cs}$  a diferentes dosis: (a) 1-10 Gy, (b) 20-300 Gy y (c) 500-1500 Gy.

#### 4.3.5 Dosis-respuesta

Otra característica importante del MgO:Tb es su respuesta a la dosis ionizante. Para estudiar el comportamiento del material (MgO:Tb 0.5% mol) a los tres tipos de radiación utilizados, se hizo una regresión lineal del análisis dosis-respuesta (Figura 4.21). En ninguno de los 3 casos se alcanza a observar un cambio de pendiente que indique la saturación del material causado por la dosis, sin embargo éste no siguió irradiándose a mayores dosis para evitar posibles daños por radiación al material.

El valor de  $R^2$  es mayor a 0.99 en las tres regresiones lineales, este hecho muestra que la correlación entre los datos es del tipo lineal [Shardt, 20015]. Los resultados de las regresiones lineales se muestran en la Tabla 4.2, en la cual se enlistan además las incertidumbres de la pendiente para cada regresión y el valor de  $R^2$ . Este último valor es mayor para la respuesta del material irradiado con radiación beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , seguido del irradiado con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  y finalmente con  $^{60}\text{Co}$ .

(a)

Figura 4.21 (a) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Intervalo lineal 100 mGy a 85 Gy.



(b)

Figura 4.21 (b) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$ . Intervalo lineal 1 a 85 Gy.

(c)

Figura 4.21 (c) Regresión lineal dosis-respuesta material irradiado con fotones gamma de  $^{137}\text{Cs}$ . Intervalo lineal 1 a 1500 Gy.

Tabla 4.2 Resultados de la regresión lineal.

Tipo de radiación	Intervalo de irradiación	Pendiente (nC/Gy)	Ordenada al origen (nC)	R <sup>2</sup>
Beta ( <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y)	100 mGy-85 Gy	93.156±1.048	85.752	0.999
Gamma ( <sup>60</sup> Co)	1 Gy-85 Gy	111.97±3.364	112.722	0.993
Gamma ( <sup>137</sup> Cs)	1 Gy-1.5 kGy	65.538±1.202	135.49	0.994

#### 4.3.6 Reproducibilidad

Un aspecto importante a evaluar en un material a usarse como dosímetro es la reproducibilidad de la respuesta TL. El material se irradió a la misma dosis y se analizó su respuesta TL. Este procedimiento se repitió 10 veces. Se eligió hacer la reproducibilidad con las fuentes de radiación de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y y <sup>60</sup>Co a dosis de 1 Gy y 5 Gy, respectivamente. Cuando el material se irradia con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y no se observan variaciones en la forma de los picos TL, ni desplazamiento en la posición de temperatura (Figura 4.22).

Figura 4.22 Curvas de brillo para 10 ciclos de irradiación a 1 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

Por otra parte, al irradiar el  $\text{MgO:Tb}$  (0.5% mol) con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  se mantiene la forma de la curva de brillo, en cada repetición de irradiación y medida TL, pero la posición del máximo del pico principal varía entre 349 °C y 360 °C (Figura 4.23).

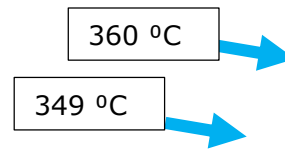


Figura 4.23 Curvas de brillo para 10 ciclos de irradiación con  $^{60}\text{Co}$  a dosis de 5 Gy.

Para obtener la dispersión de los resultados, se calculó la respuesta TL promedio con su respectiva desviación estándar. Se aprecia que los resultados tienen un comportamiento aleatorio alrededor de la media, con una desviación estándar menor si se irradia el material con radiación beta ( $\pm 4.89$  nC) que con radiación gamma ( $\pm 5.51$  nC) (Figura 4.24). Esto podría explicarse considerando el mayor poder de penetración de la radiación gamma en comparación con la radiación beta. La radiación gamma al ser más penetrante perturba más al material y por ello la respuesta TL varía conforme se re-irradia el material, lo que se traduce en una desviación mayor y en el corrimiento observado del pico principal (Figura 4.23).

Para proponer a un material como dosímetro TL con respuesta reproducible se debe tener un coeficiente de variación menor al 5 % de acuerdo con los datos experimentales [Furetta, 2003]. En ambos casos el coeficiente de variación fue menor al 5% (3.42 y 0.76 % respectivamente), por lo tanto, el material sintetizado por combustión en esta tesis puede ser propuesto como dosímetro TL.

(a)

(b)

Figura 4.24 Reproducibilidad de la respuesta TL para (a) dosis de 1 Gy con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , y (b) 5 Gy con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ .

#### 4.3.7 Blanqueo térmico

El blanqueo térmico permite liberar gradualmente electrones y huecos atrapados en trampas del *gap* y hacer un análisis de la energía de activación ( $E$ ) de la trampa y la frecuencia de escape ( $s$ ) de los electrones, es decir el número de saltos que debe dar el electrón para escapar de la trampa por segundo, Tabla 4.3. Estos parámetros fueron calculados usando los primeros datos de la curva de brillo de la muestra irradiada a 5 Gy con  $^{137}\text{Cs}$ , Figura 4.25, la razón de elegir realizar el blanqueo térmico bajo estas condiciones es que con este tipo de radiación y dosis se observaron los tres picos TL (localizados a 60, 150 y 350 °C) mencionados anteriormente.

Figura 4.25 Curvas de brillo con blanqueo térmico a varias temperaturas para diferentes temperaturas de blanqueo térmico (60-380 °C). MgO:Tb (0.5 % mol) irradiado a 5 Gy con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ .

Tabla 4.3 Valores de  $E$  y  $s$  calculados de la relación  $\ln(I)$  vs  $1/T(K)$  con el método de levantamiento inicial (IR) de las curvas TL obtenidas en el blanqueo térmico.

Temperatura de blanqueo (°C)	$E$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
Sin blanqueo	0.594	9.58X10 <sup>8</sup>
60	0.590	2.61X10 <sup>8</sup>
80	0.625	2.80X10 <sup>8</sup>
100	0.510	1.2X10 <sup>6</sup>
150	0.689	1.6X10 <sup>8</sup>
200	1.067	2.33X10 <sup>11</sup>
300	1.201	3.61X10 <sup>10</sup>
350	1.650	2.28X10 <sup>13</sup>
380	1.548	8.83X10 <sup>11</sup>

Las frecuencias de escape calculadas son del orden de  $10^6$ - $10^{13}$  s<sup>-1</sup>, dentro de este intervalo se encuentra la frecuencia de vibración de una red en un sólido cristalino ( $10^{12}$  s<sup>-1</sup>). De la Tabla 4.3 puede apreciarse que los valores de la energía de activación ( $E$ ) y  $s$  aumentan cerca de las temperaturas experimentales de los picos TL y disminuyen una vez que las trampas son desocupadas por electrones y huecos. El pico con mayor energía de activación y  $s$  **es localizado a 350 °C** ( $E=1.650$  eV,  $s=2.28 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup>) debido a que está relacionado con la trampa más profunda dentro del *gap*.

A partir del blanqueo térmico se analizó el cambio en la respuesta TL, Figura 4.26. Hasta la **temperatura de blanqueo de 100 °C la respuesta TL va disminuyendo lentamente** y con temperaturas de blanqueo de **150 a 200 °C** hay un incremento en la respuesta TL debido a la liberación de los electrones de las trampas más superficiales. Estas se recombinan y recapturan en trampas más profundas, por lo que al ser liberados posteriormente a mayores temperaturas contribuyen en un incremento de la respuesta TL. Una vez que las trampas más superficiales son completamente desocupadas, la respuesta TL va disminuyendo conforme se incrementa la temperatura de blanqueo térmico.

Figura 4.26 Cambio en la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo térmico del material irradiado a la dosis de 1 Gy con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ . En la figura 0°C corresponde al material sin blanqueo térmico.



El blanqueo térmico se realizó también con el MgO:Tb (0.5 % mol) irradiado a un 1 Gy con betas de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Para las temperaturas de blanqueo desde 100°C en adelante, la forma de la curva de brillo siguió una tendencia similar a la obtenida con radiación de  $^{137}\text{Cs}$ . Cuando se hace el blanqueo a 60 y 80 °C se observa un aumento de la intensidad TL, incluso por arriba de la curva correspondiente a la muestra que no recibió blanqueo térmico, posiblemente porque las trampas a 60 y 80 °C se desocuparon a estas temperaturas y los electrones liberados se reatrapan en trampas más profundas en el *gap* (Figura 4.27). Las respuestas TL disminuyen con el aumento de la temperatura de blanqueo debido a la liberación completa de electrones atrapados en trampas superficiales (Figura 4.28).

Figura 4.27 Curvas de brillo para diferentes temperaturas de blanqueo térmico (60-380 °C). Material irradiado con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

Figura 4.28 Cambio en la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo térmico del material irradiado con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . En la figura  $0^\circ\text{C}$  corresponde al material sin blanqueo térmico.

#### 4.3.8 Pérdida de la respuesta TL o *Fading*

Las muestras se irradiaron a dosis de 1 Gy de radiación de partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y se almacenaron en la oscuridad a temperatura ambiente para su posterior medición transcurridas 6 y 12 horas y 1, 10 y 15 días (Figura 4.29). Durante las primeras 12 horas de almacenamiento de las muestras se observa que la respuesta termoluminiscente decae, en 10 días se presenta un aumento en la respuesta y una disminución de la misma transcurridos 15 días después de la irradiación. Aun así, todas estas respuestas TL son menores que la intensidad inicial, Figura 4.30 y Tabla 4.4. Esto indica que se comienzan a

liberar electrones de trampas más superficiales por efecto de la temperatura de almacenamiento de las muestras. Hasta 15 días no hay un cambio considerable en la forma de las curvas de brillo. Se nota que electrones de trampas superficiales se liberan y recapturan en trampas más profundas, tal y como ocurrió en el experimento de blanqueo térmico. Estas variaciones en la respuesta del material pueden estar asociadas con un comportamiento de *Fading* anómalo, el cual se caracteriza por una rápida disminución de la intensidad seguido de un incremento de ésta [Furetta, 2003]. Este comportamiento de *Fading* anómalo se ha observado en el óxido de magnesio impurificado con Li y tierras raras como Ce y Sm [Olivera, 2016], en el cual durante las primeras horas de almacenamiento pierde ~15% de su respuesta inicial y 35 días después del ~6-7% del valor inicial.

Figura 4.29 Curvas de brillo obtenidas a diferentes períodos de almacenamiento posteriores a la irradiación del material. Las muestras fueron irradiadas inicialmente a 1 Gy.

Figura 4.30 Respuesta TL del material en función del tiempo de almacenamiento, muestra irradiada a 1 Gy de beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a 1 Gy.

Tabla 4.4. Respuesta TL en función del tiempo de almacenamiento, irradiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a 1 Gy.

Tiempo	Respuesta TL (nC)	% Pérdida (-) o aumento (+) de la señal TL con respecto a la señal inicial
0 h	129.8	-
6 h	114.308	-%11.94
12 h	110.917	-%14.55
10 días	123.59	-%4.78
15 días	115	-%11.40

#### 4.3.9 Comparación de la respuesta producida con $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , $^{60}\text{Co}$ y $^{137}\text{Cs}$ .

Para comparar la respuesta producida por estos tres tipos de radiación ionizante, se irradió el material a una misma dosis. La Figura 4.31 muestra las curvas de brillo a 1 Gy (Figura 4.31a), 10 Gy (Figura 4.31b), 40 Gy (Figura 4.31c) y 85 Gy (Figura 4.31d). A una dosis de 1 Gy, las tres curvas de brillo obtenidas tienen prácticamente la misma forma, aunque con diferentes intensidades. La forma de las curvas de brillo se diferencia más a partir de 5 Gy, debido a que en la respuesta TL del material irradiado con  $^{137}\text{Cs}$  aparece un pico en  $60^\circ\text{C}$ . Por la diferente intensidad en las curvas de brillo, el material parece ser más sensible a la radiación gamma del  $^{60}\text{Co}$ , luego a la radiación de partículas beta del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y enseguida a la radiación gamma del  $^{137}\text{Cs}$ . Esto se debe al poder de ionización que cada uno posee, ya que la radiación gamma del  $^{60}\text{Co}$  es más energética por lo que a una misma dosis produce un efecto mayor que las demás fuentes de radiación y la intensidad de la curva de brillo tiende a ser mayor.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.31 Curvas de brillo obtenidas al irradiar a diferentes dosis (1-85 Gy). La línea negra es la curva de brillo obtenida con radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , la roja con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  y la azul con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ .

Debido a la variación del comportamiento de la intensidad de la curva TL, posiblemente el material presenta una dependencia de acuerdo al tipo y energía de la radiación utilizada para producir la ionización del material. La respuesta TL en función de la energía, a tres diferentes dosis, se muestra en la Figura 4.32.

Figura 4.32 Dependencia de la respuesta TL con la energía de cada fuente de radiación:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (0.550 MeV),  $^{137}\text{Cs}$  (0.661 MeV) y  $^{60}\text{Co}$  (1.332 MeV).

La dependencia de la señal producida muestra que en general hay una mayor respuesta con la fuente de  $^{60}\text{Co}$ , seguido de la de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y después la de  $^{137}\text{Cs}$ , lo cual concuerda con la intensidad TL observada en las curvas de brillo. Dadas las energías de esos tres radioisótopos, se esperaba que el poder de ionización y por ello una mayor señal TL fuera el siguiente:

$$^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$$

Sin embargo, esto no se observó experimentalmente, ya que el poder de ionización del material fue en el orden que se ha dicho. La energía del  $^{137}\text{Cs}$  es 1.2 veces la del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , sin embargo, la radiación del  $^{137}\text{Cs}$  por ser de tipo gamma y no tener masa ni carga, posee la capacidad de atravesar a todo el material y no logra una mayor ionización en volumen cercano a la superficie.

En cambio, la radiación beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , no posee la capacidad de atravesar al material debido a que es una partícula con carga y es prácticamente frenado al llegar a éste y tiende a ionizarlo aún más.



*“Toda nuestra ciencia, comparada con la realidad, es primitiva e infantil... y sin embargo es lo máspreciado que tenemos...”*

Albert Einstein

Se sintetizó el material MgO puro e impurificado con  $Tb^{3+}$  por el método de combustión. Los estudios de DRX realizados para caracterización del material demuestran que no hay la formación de fases secundarias por la introducción de la impureza y que el material se obtuvo en forma de periclasa. Los análisis SEM y EDS permiten concluir que la impureza está distribuida de forma homogénea en el material a una concentración menor a la esperada. El tamaño de partícula no es homogéneo, hay una distribución de tamaños que abarcan desde nanómetros hasta micrómetros.

El efecto de la impureza en la red del material MgO es la sensibilización TL del mismo. El material puro tiene respuesta termoluminiscente a dosis altas (700 Gy) mientras que el material impurificado responde a dosis bajas (20 Gy). Se encontró también que el sinterizado tiene influencia sobre la respuesta termoluminiscente. El material sin sinterizar tiene un comportamiento aleatorio ante la radiación ionizante, mientras que el sinterizado responde desde dosis más bajas (100 mGy) y presenta una respuesta lineal en un intervalo amplio de dosis. El material presenta también diferencias en la intensidad TL con la temperatura pre-irradiación, se eligió la temperatura de 400 °C porque con ésta se logra la mejor definición de la curva de brillo. Con el tratamiento térmico pre-irradiación, el material responde a dosis bajas y altas de radiación gamma de  $^{60}Co$  y  $^{137}Cs$  y a partículas beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$ .

Con partículas beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , el MgO:Tb (0.5% mol) presentó un comportamiento lineal en el intervalo de estudio (100 mGy a 85 Gy). La curva de brillo tiene 3 picos TL, uno a 60 °C que está presente a dosis menores a 1 Gy. Otro a 150 °C que se forma a partir de 1 Gy de dosis. El último pico TL de 350 °C siempre está presente y crece en función de la dosis.

La reproducibilidad de la respuesta TL del MgO:Tb a las partículas beta se estudió re-irradiándolo 10 veces a 1 Gy, el coeficiente de variación (CV) de la respuesta TL es de 3.62 % por lo que cumple con el requisito de tener un CV menor al 5% para ser usado como dosímetro. El blanqueo térmico también fue estudiado a las temperaturas de 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 380°C y una dosis de 1 Gy en todos los casos, con las dos primeras temperaturas de blanqueo hay un incremento en la respuesta TL del material por la liberación de trampas superficiales en el *gap* y su reatrapamiento en trampas más profundas. A temperaturas mayores a 250 °C el efecto de la temperatura es la pérdida de la señal y a menores a 250 °C es el reatrapamiento de las trampas con un incremento de la respuesta TL.

El efecto del almacenamiento de las muestras luego de irradiar el MgO:Tb a 1 Gy de betas  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  se analizó durante un mes, el comportamiento del material es característico de un *fading* anómalo. Esto, podría mejorarse con un tratamiento térmico para promover la liberación de las trampas superficiales y estabilizar las de mayor temperatura para lograr un fading poco disminuido.

Con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  el material tuvo un comportamiento lineal en el intervalo de estudio (1 a 85 Gy). La curva de brillo presenta el pico de 60 °C sólo a una dosis de 3 Gy, a las otras dosis de estudio, la curva de brillo tiene sólo 2 picos: el de 150 °C y el de 350 °C el cual crece con la dosis recibida. Con este tipo de radiación se estudió también la reproducibilidad re-

irradiando el material MgO:Tb 10 veces a una dosis de 5 Gy, el coeficiente de variación fue de 0.76%.

Por otra parte con radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  el material tuvo un comportamiento lineal en el intervalo de estudio (1 a 1500 Gy). A dosis menores a 200 Gy la curva de brillo presenta los picos de 60, 150 y 350 °C, a dosis mayores sólo están presentes los picos de 150 y el de 350 °C posiblemente porque al tiempo de irradiación requerido para lograr estas dosis se comienzan a liberar los electrones de la trampa de 60 °C y se juntan con los de la trampa de 150 °C por lo que este pico se ensancha. El pico de 350 °C crece gradualmente con la dosis.

Usando este tipo de radiación de  $^{137}\text{Cs}$ , se hizo el estudio de blanqueo térmico irradiando el material a 5 Gy y calentándolo previo al análisis TL a 60, 80, 100, 150, 200, 300, 350 y 380 °C, a partir de los resultados obtenidos se calcularon los parámetros cinéticos  $E$  y  $s$ , encontrándose que la frecuencia de escape de los electrones es cercana al orden de frecuencia de vibración del sólido ( $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ).

Al intercomparar las respuestas TL producidas en el MgO:Tb (0.5% mol) a diferentes dosis entre 1 a 85 Gy con las tres fuentes de radiación usadas, se observó que  $^{60}\text{Co}$  logra una mayor ionización en el material, seguido de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y finalmente  $^{137}\text{Cs}$ , por lo que a una misma dosis es mayor la respuesta TL generada por  $^{60}\text{Co}$  que  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  que  $^{137}\text{Cs}$ . El material tiene una dependencia en su respuesta con respecto a la energía de la radiación usada para lograr la ionización. El  $^{60}\text{Co}$  logra ionizar más debido a su gran poder de penetración de la materia,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  logra ionizar más que  $^{137}\text{Cs}$  debido a que no es tan penetrante y se queda prácticamente en la superficie del material logrando una mayor ionización.

La radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  es más energética (1.332 MeV) produce una respuesta TL más intensa. Como la razón de dosis del Gammacell-200

es baja (0.15 Gy/min), mientras el material se está irradiando se liberan las trampas más superficiales y se recapturan en las trampas más profundas. Por ello prácticamente no se ve el pico de 60 °C y el pico de 150 °C se ve ensanchado.

El  $^{137}\text{Cs}$  tiene una energía (0.661 MeV) menor que  $^{60}\text{Co}$  por lo que ioniza menos al material. Las curvas de brillo obtenidas con esta fuente de radiación logran presentar el pico de 60 °C porque los tiempos de irradiación son más cortos ya que su razón de dosis es más alta (10.82 Gy/min) y las trampas superficiales no se liberan durante la irradiación sino hasta dosis altas (200 Gy).

La curva de brillo formada por la irradiación con partículas beta es más intensa que la de radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  aun cuando su energía es menor (0.550 MeV). Esto es debido a la naturaleza de este tipo de radiación, que tiene carga por lo que no tiene el mismo poder de penetración que la radiación gamma. La radiación beta es frenada durante su recorrido a través del material quedándose en él y por consiguiente lo ioniza más.

El material  $\text{MgO:Tb}$  tiene una ruta de síntesis sencilla usando el método de combustión. Responde al menos tres fuentes diferentes de radiación en intervalos amplios que incluyen altas y bajas dosis. Tiene un valor de  $Z_{\text{eff}}$  cercano al del tejido, por lo que podría proponerse como posible dosímetro TL de dosimetría médica, pero también para dosis altas de uso en la industria como las usadas frecuentemente para esterilizar alimentos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Abdelbagi, H. (2013). *Estimation of uncertainty in TLD calibration*. Supplementary search for a master's degree in radiation and environmental protection. **Master's Thesis. Sudan Academy Of Sciences.**
2. Aruna, S. T., & Mukasyan, A. S. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*.
3. Atkins, P. (2008) *Química-Física*. (Octava edición). Argentina, Editorial Médica Panamericana.
4. Attix F.H. (1986) *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. USA: John Wiley & Sons.
5. Bailiff, I. (1991). Thermoluminescence of solids. *Journal of Archaeological Science*. 18(5). 619-620
6. Balamurugan, S., Ashna, L., & Parthiban, P. (2014). Synthesis of nanocrystalline MgO particles by combustion followed by annealing method using hexamine as a fuel. *Journal of Nanotechnology*, 2014, 10–12.
7. Bell, J. (2005) *Chemistry: A Project of the American Chemical Society*. USA, W. H. Freeman.
8. Bos, A. J. J., Proki, M., & Brouwer, J. C. (2006). Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of MgO:Tb<sup>3+</sup>. *Radiation Protection Dosimetry*, 119(1-4), 130–133.
9. Bos, A. J. J. (2007). Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, 41, S45–S56.
10. Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., Murphy, C. (2005) *Química: La Ciencia Central*. (Decimoprimer edición). México, Pearson Educación.
11. Bhushan, S., Dewangan, P. (1997) *Luminescence and its applications*. India, Allied Publishers.
12. Callister, W.D. (1994) *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. España: Editorial Reverté, S.A.

13. Cruz-Zaragoza, E., Gonzalez, P. R., Azorin, J., & Furetta, C. (2011). Heating rate effect on thermoluminescence glow curves of LiF:Mg,Cu,P+PTFE phosphor. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(10), 1369–1373.
14. Deverja, P. B., Avadhani, D. N., Nagabhushana, H., Prashantha, S. C., **Sharma, S. C., Nagabhushana, B. M., ...** Dharuka Prasad, B. (2014). MgO:Dy<sup>3+</sup> nanophosphor: Self ignition route, characterization and its photoluminescence properties. *Materials Characterization*, 97, 27–36.
15. Deverja, P. B., Avadhani, D. N., Nagabhushana, H., Prashantha, S. C., Sharma, S. C., Nagabhushana, B. M., Prasad, B. D. (2015). Luminescence properties of MgO:Fe<sup>3+</sup> nanopowders for WLEDs under NUV excitation prepared via propellant combustion route. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(3), 1–12.
16. Ding, Y., Zhang, G., Wu, H., Hai, B., Wang, L., & Qian, Y. (2001). Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chemistry of Materials*, 13(2), 435–440.
17. Dolgov, S., Kärner, T., Lushchik, A., Maaros, A., Mironova-Ulmane, N., Nakonechny, S. (2002). Thermoluminescence centers created selectively in MgO crystals by fast neutrons, *Radiat. Prot. Dosim.* 100 (1-4) 127-130.
18. Eubank, W. (1951) Calcination Studies of Magnesium Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 34(8):225 – 229.
19. Furetta, C., & Weng, P.-S. (1998). Operational Thermoluminescence Dosimetry. *World Scientific*.
20. Furetta, C. (2003). *Handbook of thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
21. Garlick, G. F. J., & Gibson, A. F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, A61, 574–590.
22. Goksu, H. Y., Pennycook, S. J., & Brown, L. M. (1988). Thermoluminescence and cathodoluminescence studies of calcite and MgO:

Surface defects and heat treatment. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part, 14(3)*, 365–368.

23. González, P. R., Cruz-Zaragoza, E., Furetta, C., Azorín, J., & Alcántara, B. C. (2013a). Effect of thermal treatment on TL response of CaSO<sub>4</sub>:Dy obtained using a new preparation method. *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, 75, 58–63.

24. González, P. R., Furetta, C., Marcazzó, J., Cruz-Zaragoza, E., & Pérez Cruz, L. (2013b). Determination of kinetics parameters of the main glow peaks for KMgF<sub>3</sub>: Lu and LiF: Mg phosphors after long-term high temperature storage. *Applied Radiation and Isotopes*, 79, 67–72.

25. Guzman, S. (2013). *Propiedades luminiscentes de minerales separados de especias (Hibiscus sabdariffa L. y Piper nigrum L.) expuestos a radiación ionizante*. Tesis Doctoral. México: UNAM.

26. Grigoriev, E., Trakh, L. (1996) *Radiation-Chemical Processes in Solid Phase*, USA, CRC Press, Inc.

27. **Hunt, R., Lobach, V., Shul'gin B.**, Taylor, N. (1976) Thermostimulated luminescence of single crystals of MgO, CaO and CaZrO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Spectroscopy*, 24(1): 49-51.

28. Kadri, D., Hiadsi, S., Hamzaoui, S. (2007) Extrinsic Defects in UV-irradiated MgO Single Crystal by Thermoluminescence. *Journal of Applied Sciences*. 7(6):810-814.

29. Kaxiras, E. (2003) *Atomic and Electronic Structure of Solids*. USA, Cambridge University Press.

30. Kittel, C. (1997) *Introducción a la Física del Estado Sólido*. (Tercera Edición). España: Reverté.

31. Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J., Krukowski, S. (2006). *Industrial Minerals and Rocks* (Seventh edition). USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

32. Kumar, N., Sanyal, D., & Sundaresan, A. (2009). Defect induced ferromagnetism in MgO nanoparticles studied by optical and positron annihilation spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 477(4-6), 360–364.
33. Li, F., Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 7(42), 17590–17610.
34. Lopez, T., Garcia-Cruz, I., & Gomez, R. (1991). Synthesis of magnesium oxide by the sol-gel method: Effect of the pH on the surface hydroxylation. *Journal of Catalysis*, 127(1), 75–85.
35. Mahesh, K., Weng, P., Furetta, C. (1989) *Thermoluminescence in solids and its applications*. England: Nuclear Technology Publishing Ashford.
36. McKeever, S. (1983) *Thermoluminescence of solids*. England: Cambridge University Press.
37. McKinlay, A. F. (1981) *Medical Physics Handbooks 5: Thermoluminescence Dosimetry*. Britain, Adam Hilger Ltd.
38. Meinhold, C., Abrahamson, S. Adelstein, S., Bair, W. Boice, J., Fry, R., Hall, E, Webster, E. (1993) *Report No. 116: Limitation of Exposure to Ionizing Radiation*. USA, National Council on Radiation Protection and Measurements (NCRP) Publications.
39. MgO. Hoja de Información, Sigma Aldrich. Obtenida el 11 de abril de 2016 en [http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/34/342777/342777-BULK\\_\\_\\_\\_\\_SIAL\\_\\_\\_\\_\\_pdf](http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/34/342777/342777-BULK_____SIAL_____pdf)
40. Moeller, T. (1981) *Química inorgánica*. España: Reverté.
41. Mukasyan, A. S., Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 II, 1789–1795.
42. Navarrete, M., Cabrera, L (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. (Segunda Edición). México: Porcia Editores.



43. Nazarov, M., Young, D. (2011) *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors: From syntheses to applications*. USA: Panstanford.
44. Langhorst, S., Bailey, E., Birch, M., Englehardt, S., Frazier, J. Goldin, E., Higley, K, Lubonau, J., Luetzelschwab, J, Miller, K, Myer, D., Poston, J. (2007) *Report No. 157: Radiation Protection in Educational Institutions*. USA, National Council on Radiation Protection and Measurements (NCRP) Publications.
45. NORMA Oficial Mexicana NOM-012-NUCL-2002, Requerimientos y calibración de monitores de radiación ionizante. Obtenida el 28 de mayo de 2016 en <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Publicaciones/CDs2009/CDEnergia/pdf/NE32.pdf>
46. Orante-Barrn, V. R., Oliveira, L. C., Kelly, J. B., Milliken, E. D., Denis, G., Jacobsohn, L. G., Yukihiro, E. G. (2011). Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped with lanthanides and Li. *Journal of Luminescence*, 131(5), 1058–1065.
47. Oliveira, L. C., Yukihiro, E. G., & Baffa, O. (2016). MgO:Li,Ce,Sm as a high-sensitivity material for Optically Stimulated Luminescence dosimetry. *Scientific Reports*, 6(April), 24348.
48. Paic, G. (1988). *Ionizing Radiation: Protection and Dosimetry*. USA, CRC Press, Inc.
49. Patil, K. C., Aruna, S. T., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: An update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6), 507–512.
50. Pradhan., A. (1981). Thermoluminescence Dosimetry and its Applications. *Radiat. Prot. Dosimetry* 1 (3): 153-167.
51. Pradhan, A., Lee, JI., Kim, JL (2008) Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications. *J. Med. Phys.* 33(3): 85-89.
52. Podgorsak, E. (2010). *Radiation Physics for Medical Physicists*, (Second edition). Canada, Springer.

53. Randall, J. T., & Wilkins, M. H. F. (1945). Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 184(999), 365–389.
54. Siti Shafiqah, A. S., Amin, Y. M., Nor, R. M., & Bradley, D. A. (2015). Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 117, 102–107.
55. Shani, G. (2000). *Radiation Dosimetry: Instrumentation and Methods*, (Second edition). USA, CRC Press.
56. Shardt, Y. (2015). *Statistics for Chemical and Process Engineers*. Switzerland: Springer.
57. Shinde, K., Dhoble, S., Swart, H., Park, K. (2012) *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. England, Springer.
58. Smart L, Moore, E. (1995) *Solid State Chemistry: An Introduction*. (Second Edition). England: Chapman & Hall.
59. Spencer, J., Boedner, G., Rickard, L. (2012) *Chemistry: Structure & Dynamics*, (Fifth edition). USA, Wiley.
60. Soliman, C. (2009). Thermoluminescence behavior of magnesium oxide exposed to gamma and ultraviolet radiations. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 164(4), 257–265.
61. Tilley, R. (2008). *Defects in Solids*. USA: Wiley.
62. Vertes, A., Nagy, S., Klencsár, Z. (2003) *Handbook of Nuclear Chemistry*, Volume 5. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
63. Wang, Y., Jiang, Y., Chu, X., Xu, J., & Townsend, P. D. (2014). Thermoluminescence responses of terbium-doped magnesium orthosilicate with different synthesis conditions. *Radiation Protection Dosimetry*, 158(4), 373–377.
64. Webster, J., Eren, H. (2014) *Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Spatial, Mechanical, Thermal, and Radiation Measurement*. (Second Edition). United Kingdom: CRC Press, Taylor & Francis.

65. Weller, M., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F., (2014) *Inorganic Chemistry*. (Sixth Edition). England: Oxford University Press.
66. Weller, P. F. (1967). An analogy for elementary band theory concepts in solids. *Journal of Chemical Education*, 44(7), 391.
67. Wells, A. F. (1978). *Química Inorgánica Estructural*. España: Reverté.
68. West. A. (1992) *Solid State Chemistry and its Applications*. Great Britain, John Wiley & Sons.