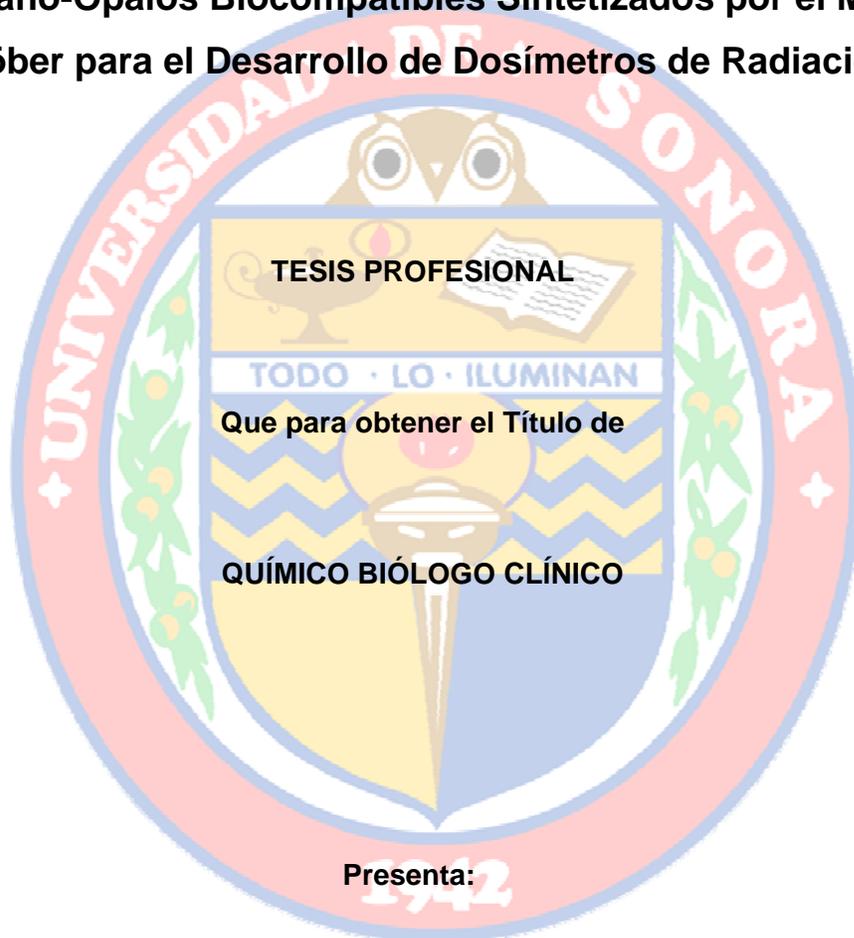


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

**Nuevos Nano-Ópalos Biocompatibles Sintetizados por el Método de
Stöber para el Desarrollo de Dosímetros de Radiación**



Christian Javier Salas Juárez

Hermosillo, Sonora

Febrero del 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

AGRADECIMIENTOS

Un enorme agradecimiento a la **Universidad De Sonora** por brindarme la oportunidad de formarme como profesionista y darme las herramientas para enfrentar nuevos retos siempre buscado el beneficio de la sociedad.

A mi director de tesis, **Dr. Rodolfo Bernal**, por su inmejorable ayuda y permitirme formar parte de esta línea de investigación, y cada uno de sus comentarios para la realización de este trabajo. Muchas gracias.

Un agradecimiento muy especial para la **Dra. Catalina Cruz Vázquez** por toda la confianza brindada en este trabajo y las facilidades otorgadas para mi aprendizaje y formación,. Muchas Gracias por todo su apoyo.

Así mismo, quiero extender mi agradecimiento al **Dr. Ramón Enrique Robles Zepeda**, por ser una persona importante durante mi vida académica en la licenciatura, sus consejos, apoyo y por formar parte como sinodal en este trabajo. Gracias por su afecto y confianza.

Agradezco a la **Dra. Alma Ruth García** por su ayuda en este trabajo, así como sus consejos y direcciones brindadas hacia mi persona en el inicio en esta línea de investigación.

Quiero agradecer de una manera muy importante a los integrantes del **Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales** de la Universidad de Sonora por su amistad, y apoyo brindado durante la realización de este trabajo, especialmente para el **M.C. Hugo Borbón**, por ser un amigo, compañero y asesor en todo momento desde mi llegada, siempre te estaré agradecido. Además, reiterarle mi agradecimiento a la **Dra. Silvia Burruel** por su apoyo demostrado, consejos, y siempre su disponibilidad para cualquier ayuda, Gracias.

Deseo dar un agradecimiento a la **Dra. Marlen Hernández**, por su asesoría y guiarme en la síntesis de Sol- Gel y comentarios para la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado para mis padres, el **Sr. Teófilo Salas Martínez** y la **Sra. María del Socorro Juárez Vindiola**, por ser el motor que me impulsa a lograr mis metas y objetivos. Muchas gracias por todo su amor que me han dado, este trabajo es para ustedes. A mis hermanos **Omar Eddy** y **Evert Nahyn**, por soportarme a cada momento y ser para mí una inspiración para superarme.

Quiero hacer una dedicatoria muy especial para **Diana Brau**, por sus consejos, apoyos, regaños, que me han servido para ser una mejor persona día a día, no tengo palabras para agradecerte todo tu cariño. Te quiero mucho.

Para mis amigos **Eduardo García** y **Jaudiel Salado**, por esos Hermanos que conocí en la carrera. Gracias por todos los momentos vividos y todas las cosas que nos hicieron crecer como personas.

Para mis amigos de Licenciatura: **Manuel Santos, Astrid Ramírez, Martha Beatriz, Sarahi Vargas, Cinthya Camacho y Aida Adelina Badilla** por formar parte de mí y de mis estudios. Momentos en que fueron pilares y apoyo para mí. Gracias por todo.

Gracias a todos mis compañeros, que no me alcanzarían estas líneas para nombrarlos, por compartir conmigo esta etapa de estudiante y todos los momentos de aprendizaje vividos. Muchas gracias generación 2009-2.

Gracias al **Q.B. Dagoberto Urbina Williams** por ser el profesor que me orientó hacia esta maravillosa carrera, Nos vemos pronto. Además a **Carlos Maldonado, Karla del Castillo y José Luis Granillo** por ser mis amigos que siempre han creído en mí, los quiero.

Gracias a dios por todas las bendiciones recibidas.

El electrón es el verdadero héroe de nuestro siglo.

(Anónimo)

Una luz muy tenue sólo significa pocos fotones.

Ver los electrones implica modificarlos.

(Richard Feynman)

CONTENIDO

	Página
FORMA DE APROBACIÓN.	II
AGRADECIMIENTOS.	III
DEDICATORIAS.	IV
LISTA DE FIGURAS.	VII
LISTA DE TABLAS.	XI
OBJETIVOS.	1
Objetivo general.	1
Objetivo particulares	1
RESUMEN.	2
INTRODUCCIÓN.	3
MARCO TEORICO.	5
Estado sólido.	5
Estructura cristalina.	5
Redes de Bravais.	8
Defectos.	11
Defectos puntuales.	11
Teoría de Bandas	13
Semiconductores	14
Radiactividad.	16
Actividad.	17
Unidades de actividad.	18

Vida media.	18
Radiación	18
Partículas α	19
Partículas β	20
Rayos gamma (γ)	21
Rayos X.	21
Interacción radiación materia.	22
Dosimetría	23
Tipos de dosimetría	24
Luminiscencia	25
Termoluminiscencia	28
Primera etapa: irradiación.	28
Segunda etapa: calentamiento.	29
Modelo de Randall-Wilkins.	31
Afterglow.	33
Características de SiO_2 .	34
Estructuras y propiedades.	35
Ópalo.	36
Método sol-gel.	37
Catalizadores sol-gel.	40
Relación agua/alcóxidos.	40
Tipo de disolvente.	41
Secado y tratamiento térmico.	42

Método de Stöber-Fink-Bohn.	42
MATERIALES Y MÉTODOS.	44
Materiales.	44
Métodos.	44
Secado.	45
Tratamiento térmico.	46
Caracterización morfológica.	46
Caracterización por espectroscopia infrarroja.	46
Caracterización por difracción de rayos X.	46
Caracterización termoluminiscente.	47
Caracterización de luminiscencia persistente(Afterglow)	48
RESULTADOS Y DISCUSION.	49
Síntesis de ópalo.	49
Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	49
Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	51
Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	51
Difracción de rayos X (DRX)	53
Termoluminiscencia	55
Afterglow.	61
Reusabilidad	65
CONCLUSIONES	68
PERSPECTIVAS A FUTURO	69
BIBLIOGRAFÍA	70

LISTA DE FIGURAS.

Figura.		Página
1	Estructura de SiO_2 obtenido durante un calentamiento y enfriamiento controlado para la formación de materiales cristalinos (a), en comparación de materiales amorfos durante un calentamiento y enfriamiento repentino o descontrolado (b).....	6
2	Representación de (a) una celda unitaria y (b) una red cristalina.....	6
3	Celda unitaria tetragonal mostrando las constantes de red.....	8
4	Una red espacial de puntos (red puntual), es una matriz de puntos dispuestos en el espacio de tal modo que cada punto tiene un idéntico entorno.....	9
5	Los Catorce tipos de redes de Bravais agrupados en 7 sistemas cristalinos.....	10
6	Tipos de defectos puntuales.....	12
7	Formación de N orbitales moleculares a partir de N orbitales atómicos.....	14
8	Al disminuir la distancia entre un par de átomos, la interacción recíproca da lugar a que de cada orbital de átomo individual se formen dos.....	15

9	Espectro electromagnético, mostrando el rango de valores de la longitud de onda de los diferentes tipos de radiación electromagnética.....	22
10	Capacidad de penetración de diferentes tipos de radiación.....	23
11	Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la irradiación; β es la razón de calentamiento; t es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia (McKeever 1985).....	27
12	Procesos que tienen lugar en un sólido cristalino al ser expuesto a radiación ionizante.....	29
13	Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).....	29
14	Curvas de brillo para curvas de primer orden (I) y segundo orden (II).....	30
15	Ligadura de tetraedros en el SiO_2	34
16	Diagrama de fase del SiO_2 a diferentes presiones y temperaturas.....	35
17	Fases cristalinas de SiO_2 . A) Cuarzo β , sistema hexagonal. B) Cristobalita β , sistema tetragonal. C) Tridimida β , sistema rómbico.....	37

18	Descripción esquemática del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales mediante de hidrolisis y condensación en diferentes matrices.....	39
19	Mecanismo de reacción por sol-gel con el uso de catalizadores. A) Utilizando catalizador de carácter básico. B) Utilizando catalizador ácido.....	41
20	Esquema general de la síntesis de SiO ₂ por el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB), utilizando TEOS como precursor. Hidrolisis y condensaciones alcohólicas y acuosas como reacciones intermediarias de la reacción.....	43
21	Solución bajo agitación magnética a 400 RPM, después de 30 minutos de reacción se observa la formación coloidal y gelación.....	45
22	a) Fotomultiplicador; b) fuente de irradiación de Sr ⁹⁰ ; c) apertura de colocación de muestras; d) Unidad de control.....	47
23	Colocación de los polvos sintetizados en los portamuestras del sistema Risø.....	48
24	Imágenes de MEB a 1000X de amplificación de ópalos sin tratar térmicamente, a) ópalo R1 con aglomerados de diferentes tamaños y b) Reacción R2 donde se alcanzan a observar partículas esféricas.....	50
25	Imágenes de MEB donde se visualizan claramente las morfologías de las partículas de ópalo de la reacción R2. a) 5000X, b) 10000X.....	50

26	Espectros de energía de dispersión a) Composición química de la muestra R1, b) Composición química de la muestra R2.....	51
27	Espectro de IR antes del tratamiento térmico.....	52
28	Espectro de IR después del tratamiento térmico a 840 °C durante dos hora a una razón de calentamiento de 2°C/min.....	53
29	Difractograma de los ópalos obtenidos durante la reacción R1 y R2 respectivamente.....	54
30	Difractograma del ópalo obtenido antes y después de recibir tratamiento térmico a 840 °C durante dos horas a una razón de calentamiento de 2°C/min.....	55
31	Curva de brillo termoluminiscente del ópalo sintetizado en la reacción R1 a una dosis de irradiación de 128 Gy con partículas beta.....	56
32	Curva de brillo termoluminiscente del ópalo sintetizado en la reacción R2 a una dosis de irradiación a 128 Gy con partículas beta.....	59
33	Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo R1 obtenidas al ser expuesto a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.....	58
34	Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo R2 obtenidas al ser expuesto a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.....	58
35	Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo obtenido mediante la reacción R2, obtenidas después de exposición a diferentes dosis de irradiación con partículas beta. La escala vertical se seleccionó de manera que se pueda apreciar la termoluminiscencia a temperaturas mayores que 200 °C.	60

36	Intensidades de TI medida a 300°C como función de dosis de irradiación. La línea continua muestra el ajuste lineal de los datos.....	61
37	Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente (afterglow) obtenidas al exponer ópalo R1 diferentes dosis de irradiación con partículas beta.....	62
38	Afterglow integrado como función de la dosis en el intervalo desde dosis de 0.5 hasta 256 Gy de irradiación beta. En la esquina superior izquierda se observa la linealidad a dosis bajas.....	63
39	Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente (afterglow) obtenidas al exponer ópalo R2 a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.....	64
40	Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis en el intervalo desde dosis desde 0.5 hasta 256 Gy de irradiación beta. En el recuadro interior se muestra la gráfica correspondiente a dosis bajas, de 0.5 a 32 Gy.....	64
41	Reproducibilidad de la luminiscencia persistente integrada en 10 ciclos sucesivos, para los ópalos sintetizados mediante las reacciones R1 y R2.....	65

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Características de las constantes de red de los siete sistemas cristalinos.....	9
2	Naturaleza y penetración de los distintos tipos de radiación ionizante.....	24
3	Clasificación de la luminiscencia en términos de la fuente de excitación.....	27
4	Dosis mínima detectable para las muestra R1 y R2.....	66

OBJETIVOS

General

Sintetizar ópalo por el método de Stöber, y caracterizar su respuesta termoluminiscente y de luminiscencia persistente al ser expuesto a irradiación con partículas beta.

Particulares

1. Sintetizar ópalo utilizando el método de Stöber, variando los parámetros de reacción.
2. Caracterizar estructural y morfológicamente el ópalo sintetizado mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier, difracción de rayos X, y microscopia electrónica de barrido.
3. Caracterizar la respuesta de termoluminiscencia y de luminiscencia persistente de los ópalos sintetizados.
4. Evaluar la posible aplicación del ópalo sintetizado como dosímetro de radiación.

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron nuevos nano-ópalo a partir del método de Stöber-Fink-Bohn (SFB). La síntesis se llevó a cabo mediante dos reacciones, R1 y R2. En la reacción R1 se utilizó TEOS (Tetraetil ortosilicato), agua, etanol e hidróxido de amonio como catalizador, y en la reacción R2 se utilizaron los mismos reactivos, pero en este caso se utilizó adicionalmente polietilenglicol como surfactante. A partir de ambas reacciones se obtuvieron ópalo con una estructura tipo CT (ópalo con apilamientos de cristobalita y tridimita), pero las morfologías fueron distintas. La reacción R1 produjo aglomerados de ópalo de tamaños de aproximadamente 15-40 μm , mientras que a partir de la reacción R2 se obtuvieron nanopartículas esféricas, con tamaños muy homogéneos, de aproximadamente 200 nanómetros.

Las curvas de brillo de ambos tipos de ópalo expuestos a radiación beta tienen formas similares, incluyendo la posición del máximo a 110 °C, pero la intensidad de la termoluminiscencia del ópalo sintetizado utilizando la reacción R2 es alrededor de 40 veces mayor. Para ambos tipos de ópalo, la luminiscencia persistente integrada se incrementa sublinealmente al aumentar la dosis de exposición en el intervalo estudiado (0.5 a 256 Gy) sin indicios de saturación. Sin embargo, para el ópalo R2, se observa una dependencia lineal de la luminiscencia persistente en función de la dosis al menos hasta 16 Gy, a diferencia del ópalo R1, el cual resultó ser menos lineal. Así, el ópalo sintetizado a partir de la reacción R2 resulta adecuado para ser utilizado en dosimetría de tiempo real. Adicionalmente, el ópalo R2 presentó una dependencia lineal de la TL a 300 °C en función de la dosis en todo el intervalo de dosis estudiado, lo que lo hace potencialmente útil como detector y dosímetro termoluminiscente en el área médica, tomando en cuenta que es un material biocompatible. Las diferencias en las propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia persistente entre los ópalo obtenidos se atribuyen a la homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas obtenidas cuando se utilizó surfactante (reacción R2).

INTRODUCCIÓN

En años recientes, las radiaciones han ocasionado grandes problemáticas en el sector industrial, ambiental y de la salud. La exposición prolongada a pequeñas cantidades de radiación aumenta el riesgo de cáncer. También puede causar mutaciones en los genes, quemaduras o enfermedades por radiación.

El uso y la detección de radiaciones son de gran relevancia y cada vez mayores en áreas industriales, ambientales, y de la salud, entre otras. A causa de esto surge la necesidad de encontrar nuevas opciones para el correcto monitoreo de estas radiaciones, logrando así beneficios como ambientes laborales seguros y óptimas aplicaciones de radiaciones ionizantes en el área clínica.

Nos exponemos todos los días a diferentes tipos de radiación proveniente del espacio, a la radiación terrestre de fondo, debido a elementos radiactivos presentes en la naturaleza, así como a fuentes de radiación proveniente de plantas de energía nuclear principalmente y otros avances tecnológicos que utilizan fuentes radiactivas, como por ejemplo ciertos exámenes de diagnóstico en los que el paciente es expuesto a rayos X o radiación nuclear.

La Dosimetría de Radiaciones se encarga de la medida de las dosis absorbidas por un material o tejido como consecuencia de su exposición a radiaciones ionizantes. A través de la dosimetría termoluminiscente, que es dosimetría basada en el fenómeno de termoluminiscencia, se pueden detectar y medir radiaciones.

Los materiales más estudiados y utilizados como dosímetros termoluminiscentes son los halogenuros alcalinos y los sulfatos, principalmente el LiF y el CaSO_4 dopados con diferentes tipos de impurezas. Más recientemente, se han propuesto también materiales semiconductores tales como ZnO, MgO, y La_2O_3 , para fines dosimétricos. Sin embargo, hoy día ningún material satisface todas las necesidades requeridas por un dosímetro tomando en cuenta las diferentes aplicaciones, tipos de radiación y niveles de dosis que es necesario monitorear.

El ópalo es una variedad de sílice, que se encuentra en estado ya sea amorfo, o de baja cristalinidad, cuya estructura también contiene agua. El ópalo existe en la naturaleza en

diversas regiones del mundo. Por ejemplo, el ópalo-CT (apilamiento desordenado tipo α -cristobalita con α -tridimita) es de origen volcánico y se encuentra principalmente en México.

El ópalo-A (porque es amorfo) es de origen sedimentario y se localiza principalmente en Australia y Brasil. El ópalo también se puede obtener en el laboratorio, principalmente como ópalo tipo C.

La termoluminiscencia (TL) de ópalo natural se ha estudiado en relación a la posibilidad de relacionarla con su origen, así como con el tipo de la fuente de radiación a la que ha sido expuesto. Sin embargo, no se ha estudiado la posibilidad de aplicarlo en dosimetría de radiaciones, a pesar de que en este campo se encuentra la aplicación principal de la TL.

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la UNISON en colaboración con el CFATA-UNAM recientemente han reportado la síntesis de ópalo por el método de Stöber, así como su biocompatibilidad, y se han realizado mediciones preliminares en que se muestra que su TL depende de las condiciones de síntesis, lo que permite realizar ingeniería de materiales para obtener ópalo útil para diferentes aplicaciones dosimétricas, incluyendo médicas.

Debido a los promisorios resultados preliminares, en este trabajo se llevará a cabo la síntesis de ópalo por el método de Stöber, variando las condiciones de síntesis, y se obtendrán las propiedades termoluminiscentes de los ópalos sintetizados, con el fin de obtener materiales biocompatibles útiles en la detección y dosimetría de radiaciones.

MARCO TEORICO

Estado sólido

La producción y el procesado de nuevos materiales para convertirlos en productos acabados constituyen una parte fundamental de la economía actual. Puesto que los productos requieren materiales de mejor calidad, los científicos deben tener conocimiento sobre la estructura interna y propiedades de los materiales, de modo que sean capaces de seleccionar el más adecuado para cada aplicación y también de generar los mejores métodos de proceso (Smith, 2004).

El estado sólido de la materia se refiere al estado de una sustancia de energía condensada por pérdida de calor, con una densidad relativamente alta, una gran cohesión entre sus partículas, mayor a la repulsión electromagnética de sus cargas y una gran resistencia a cambiar su estado de reposo de forma y volumen aun cuando no está confinado.

La estructura física de los materiales sólidos está definida por la disposición de los átomos, iones o moléculas que constituyen el estado sólido lo cual queda determinado por las fuerzas de enlace entre ellos. Si los átomos o iones de un sólido están ordenados de acuerdo a un patrón que se repite periódicamente en el espacio, se dice que posee estructura cristalina y se le llama un sólido cristalino (Smith, 2004).

Estructura Cristalina

En el mundo que nos rodea hay una cantidad enorme de sustancias en estado cristalino, las cuales presentan propiedades muy variadas, debidas tanto a sus diferentes estructuras internas, como a la naturaleza de los átomos que las componen (Pávlov y Jójlov, 1987).

De acuerdo al grado de ordenamiento espacial de sus elementos constituyentes, los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. Un sólido cristalino es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas.

Macroscópicamente, suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí. Entre los ejemplos de este tipo de materiales se encuentran los metales, las aleaciones y algunos materiales cerámicos. Por otra parte, un sólido amorfo es un sólido cuyas partículas no tienen estructura ordenada. Estos sólidos carecen de forma y cara bien definidas.

Como ejemplo al párrafo anterior tomaremos al diamante. Idealmente existe un ordenamiento perfecto de sus constituyentes porque cada átomo se encuentra en la misma posición en relación con sus vecinos; es decir, existe simetría de traslación y por lo tanto un orden de largo alcance (Iriqui, 2011). En contraste, en los sólidos amorfos, como lo son los vidrios silicatos, no existe este ordenamiento de largo alcance (Anderson, 1998).

Un factor en los materiales de estado sólido es la temperatura. Como se muestra en la figura 1a, durante la solidificación la pérdida de calor produce un cambio lento en el estado de las partículas, éstas se organizarán de forma coherente adoptando una estructura geométrica o cristalina. Si por el contrario la solidificación se da de manera súbita (figura 1b), las partículas se organizarán de forma amorfa, como en el caso del vidrio pues no tienen el tiempo suficiente de relajación para colocarse de forma homogénea.

El ordenamiento atómico en sólidos cristalinos se puede describir representando los átomos o un conjunto de átomos definido en composición y arreglo en los puntos de intersección en un enrejado de líneas en tres dimensiones como aparece en la Figura 2. Una celda unitaria es una la unidad básica que se repite en un sólido cristalino (Smith, 2004).

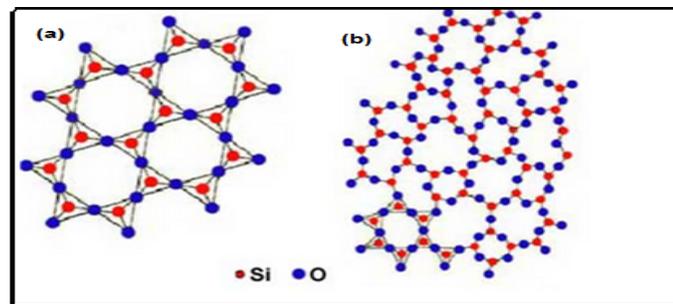


Figura 1. Estructura de SiO₂ obtenido durante un calentamiento y enfriamiento controlado para la formación de materiales cristalinos (a), en comparación de materiales amorfos durante un calentamiento y enfriamiento repentino o descontrolado (b).

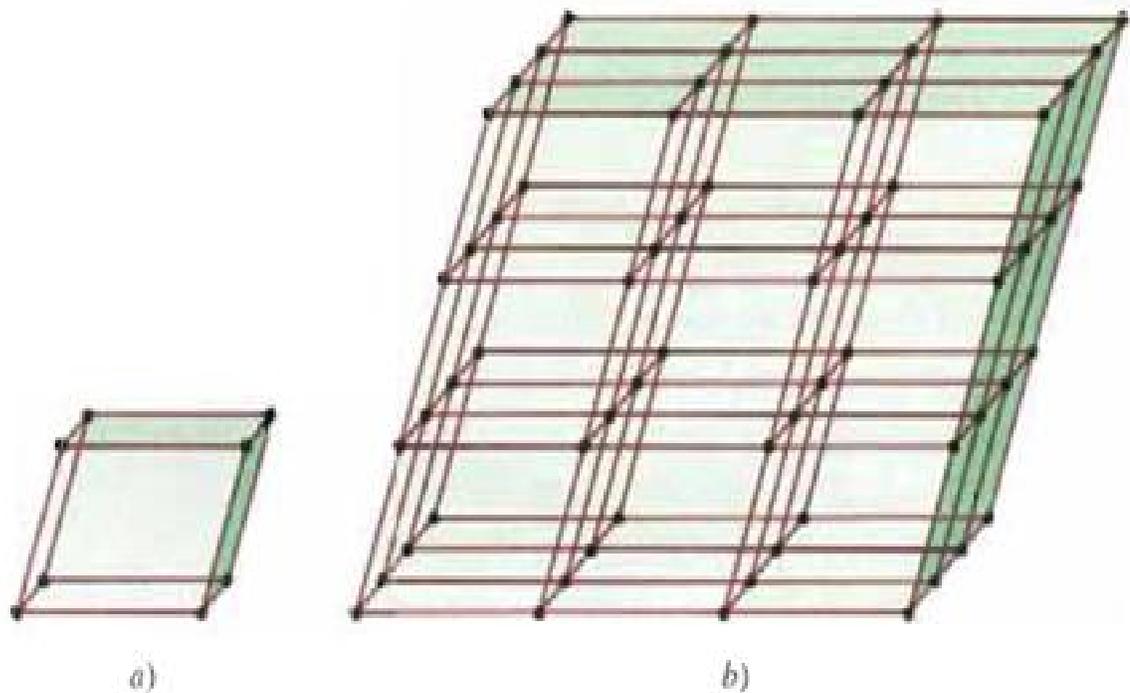


Figura 2. Representación de (a) una celda unitaria y (b) una red cristalina.

Cada red espacial puede describirse especificando la posición de los átomos en la celda unitaria como la que se mencionó anteriormente. El tamaño y forma de la celda unitaria puede describirse por tres vectores de red **a**, **b** y **c**, con origen en un vértice. Las longitudes axiales *a*, *b* y *c* y los ángulos interaxiales α , β y γ son las constantes de red de la celda unitaria como se muestra en la figura 3 (Askeland, 1998).

Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de Van der Waals, de puentes de hidrogeno o una combinación de todas ellas que le proporcionará características distintas y propiedades diferentes a los distintos tipos de cristales o celdas unitarias formadas (Chang, 2010).

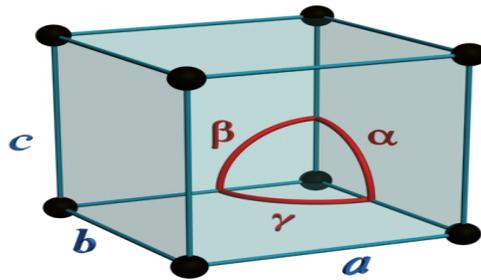


Figura 3. Celda unitaria tetragonal mostrando las constantes de red.

Redes de Bravais

Teniendo en cuenta las constantes de red de la celda unitaria mencionada anteriormente, se pueden construir celdas unitarias de diferentes tipos. Si se especifican valores para las longitudes axiales y para los ángulos entre estas se producen celdas unitarias de diversas formas y tamaños.

Existen formas únicas e independientes de especificar las longitudes axiales y los diferentes ángulos entre ellas. Los cristalógrafos han demostrado que tan solo se necesitan siete tipos diferentes de celda unidad para crear todas las redes. Estos sistemas cristalinos los podemos observar en la tabla 1 (Mangonon, 2001).

Tabla 1. Características de las constantes de red de los siete sistemas cristalinos.

Estructura	Ejes	Ángulos entre ejes
Cúbica	$a=b=c$	Todos los ángulos de 90°
Tetragonal	$a=b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Hexagonal	$a=b \neq c$	Dos ángulos de 90° ; un ángulo de 120°
Romboédrica	$a=b=c$	Todos los ángulos son iguales y ninguno de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° ; un ángulo distinto a 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos: ninguno de 90°

Si trasladamos cada uno de los siete sistemas cristalinos en las direcciones de sus vectores unitarios, generamos siete redes de puntos. La red puntual, como se muestra en la Figura 4 debe tener un entorno idéntico, al cual se le pueden agregar puntos al interior y a las caras de algunas de las siete celdas unitarias sin que deje de satisfacer la definición de red puntual.

De esta manera tenemos redes puntuales adicionales aparte de las siete redes puntuales originales con puntos solo en los vértices de las celdas unitarias. Con el propósito de diferenciar las siete redes originales se les considera simples o primitivas (P o R). Si se agrega un punto al interior de la red puntual, se le considera centrado en el cuerpo (I); en caso que se adicione un punto en el centro de un plano de la celda unitaria, a la nueva red puntual se le designa red centrado en las caras (C o F).

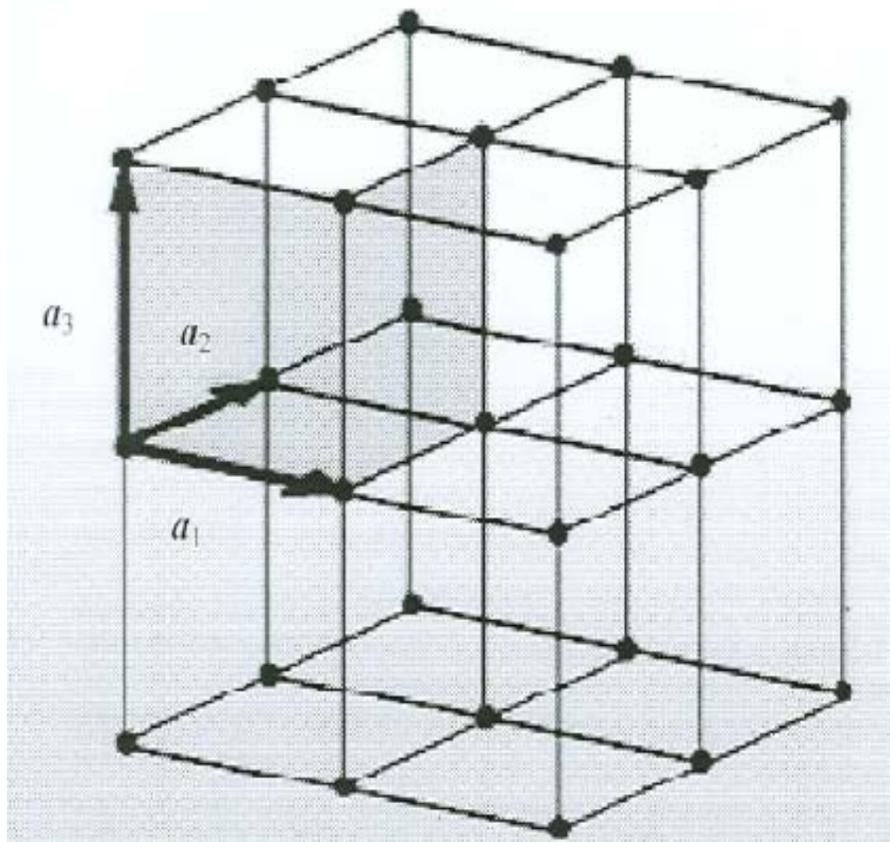


Figura 4. Una red espacial de puntos (red puntual), es una matriz de puntos dispuestos en el espacio de tal modo que cada punto tiene un idéntico entorno.

Bravais, un cristalógrafo francés, demostró que hay sólo 14 redes puntuales posibles. Como reconocimiento a esta contribución, las redes puntuales se le nombran como *redes de Bravais*. En general, los puntos de las redes de Bravais pueden representar un solo átomo, dos átomos, una molécula o un grupo de átomos o moléculas. Las 14 redes de Bravais se muestran en la Figura 5 (Anderson, 2010).

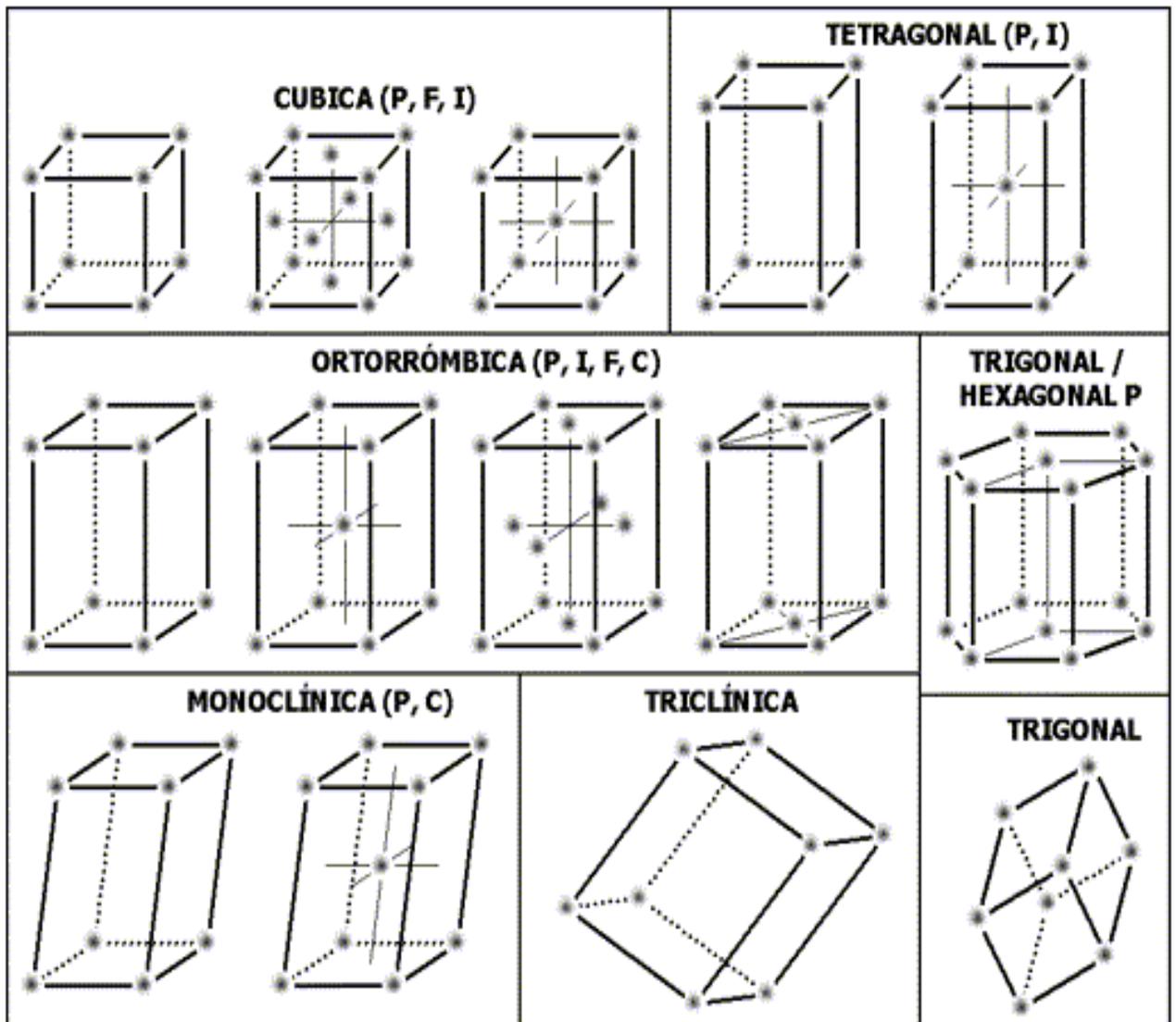


Figura 5. Los catorce tipos de redes de Bravais agrupados en 7 sistemas cristalinos.

Defectos

Si pudiera obtenerse un cristal perfecto con las características descritas anteriormente, sus átomos estarían fijos y ubicados en posiciones bien definidas respecto a los puntos de la red. Toda desviación de la estructura periódica perfecta de un cristal se llama defecto. En realidad no existen cristales perfectos y contienen varios tipos de defectos o imperfecciones que afectan a sus propiedades físicas Smith (2004). Por ejemplo desempeñan un papel determinante, en sus propiedades ópticas y eléctricas (Pávlov y Jojlov, 1987).

Defectos puntuales

Uno de los tipos de defectos más comunes son las vacancias, sitios atómicos en el que ha está ausente el átomo que debería de ocuparlo. Las vacantes pueden producirse durante la solidificación como resultado de perturbaciones locales durante el crecimiento de cristales, o pueden ocurrir por reordenaciones atómicas en un cristal ya existentes debido a la movilidad de los átomos (Mangonon, 2001).

Es importante recordar que a temperatura por arriba del cero absoluto los átomos de un sólido vibran continuamente en torno a sus posiciones de equilibrio en la red, con una amplitud promedio de vibración que aumenta al incrementar la temperatura. A una temperatura determinada siempre hay un amplio espectro de amplitudes de vibración y, en consecuencia, ocasionalmente en una región determinada las vibraciones intensas pueden desplazar a algún átomo de su sitio normal en la red, quedando un sitio vacío o vacancia.

El átomo desplazado puede moverse a un intersticio, en cuyo caso se denomina autointersticial, o a un sitio superficial de la red cristalina. El sitio vacío autointersticial se denomina defecto Frenkel y la vacancia, defecto Schottky.

Otro tipo de defecto puntual son las impurezas de tipo sustitucional o intersticial mostrado en la Figura 6. Por ejemplo, si tomamos cantidades muy pequeñas de impurezas atómicas

sustitucionales y las colocamos en silicio puro, esto puede afectar mucho su conductividad eléctrica para uso en dispositivos electrónicos (Askeland, 1998).

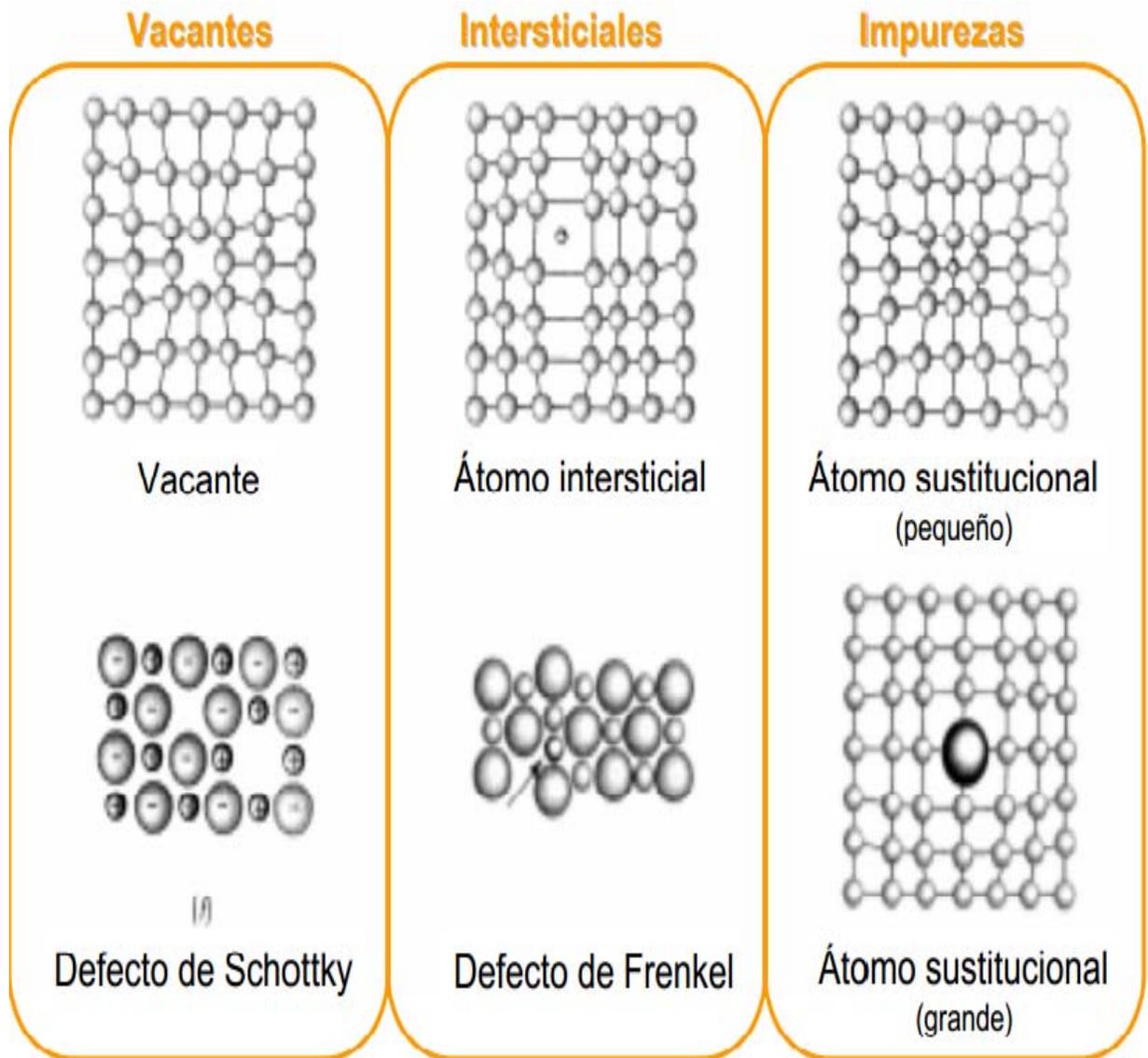


Figura 6. Tipos de defectos puntuales.

Teoría de Bandas

La teoría de bandas de energía permite explicar las diferencias entre los metales, semiconductores y aislantes. En los primeros, todos los efectos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones; y en los semiconductores y aislantes los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y conducción separadas por una brecha energética denominada banda prohibida, o gap (de band gap) (Burrue, 2009).

Consideremos un átomo de litio: En la molécula de Li_2 , los orbitales 2s de cada uno de los átomos se superponen con los del otro átomo y se forman orbitales moleculares σ_{2s} y σ^*_{2s} . En el estado fundamental de la molécula de Li_2 , sólo el orbital molecular σ_{2s} ésta ocupado por electrones.

Consideremos ahora que varios átomos de litio se unen formando un cristal de litio. Por el principio de exclusión de Pauli, los orbitales 2s de estos átomos de Li al traslaparse, producen nuevos orbitales moleculares deslocalizados. Como se muestra en la figura 7, el número de orbitales moleculares generados es igual al número de átomos de Li.

Los orbitales moleculares, generados, forman una banda; cada orbital constituye un nivel de energía dentro de la banda. Estos niveles están espaciados muy cercanamente en términos de energía y, para todo propósito práctico forman una banda continua de energía. Aún a bajas temperaturas, los electrones tienen suficiente energía para moverse de un nivel a otro dentro de una banda.

El electrón 2s en un átomo de litio (configuración electrónica $1s^2 2s^1$) es un electrón de valencia y la banda 2s del litio se llama banda de valencia. Cada átomo de Li tiene un electrón en un orbital 2s. Si N átomos de litio forman una banda 2s, la banda contendría N electrones y consistiría en N orbitales moleculares.

En un átomo de Li aislado existen tres orbitales desocupados 2p que están muy cerca en energía a los orbitales 2s. En el litio metálico, una banda 2p obtenida de orbitales 2p se superpone a la banda 2s. Una banda 2p, formada por N átomos de Li se constituirá en 3N niveles de energía (puesto que cada átomo de litio tiene tres orbitales 2p) y estaría vacía. En esta banda 2p algunas veces se llama banda de conducción, puesto que los electrones pueden

moverse libremente a través de ella y, por lo tanto, conducir electricidad. En el caso del cristal de Li, las bandas 2s y 2p se superponen o traslapan de tal forma que se puede considerar que forman una.

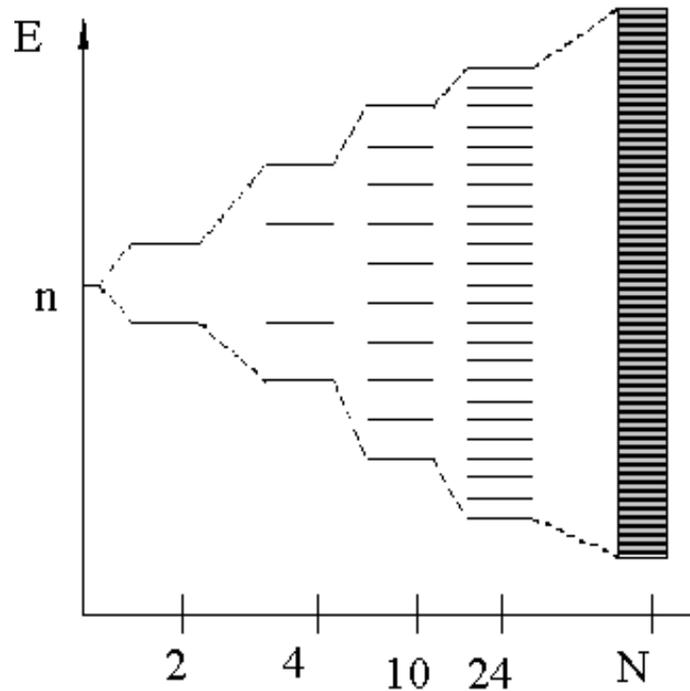


Figura 7. Formación de N orbitales moleculares a partir de N orbitales atómicos.

Semiconductores

Los semiconductores son materiales con conductividades eléctricas con valores que están entre los de metales altamente conductores y los de los aislantes, que son los malos conductores. A temperatura mayores que 0 K, los semiconductores son capaces de conducir corriente. Como se muestra en la figura 8 la brecha energética entre la banda de conducción y banda de valencia en los semiconductores es menor que en el caso de los aislantes. Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción presenta conductividad eléctrica (Burrue, 2004).

Este tipo de características le confiere a los semiconductores propiedades de mucho interés y permite un gran número de aplicaciones tecnológicas (Bemski, 1970) que para fines de este trabajo es importante en el proceso de termoluminiscencia.

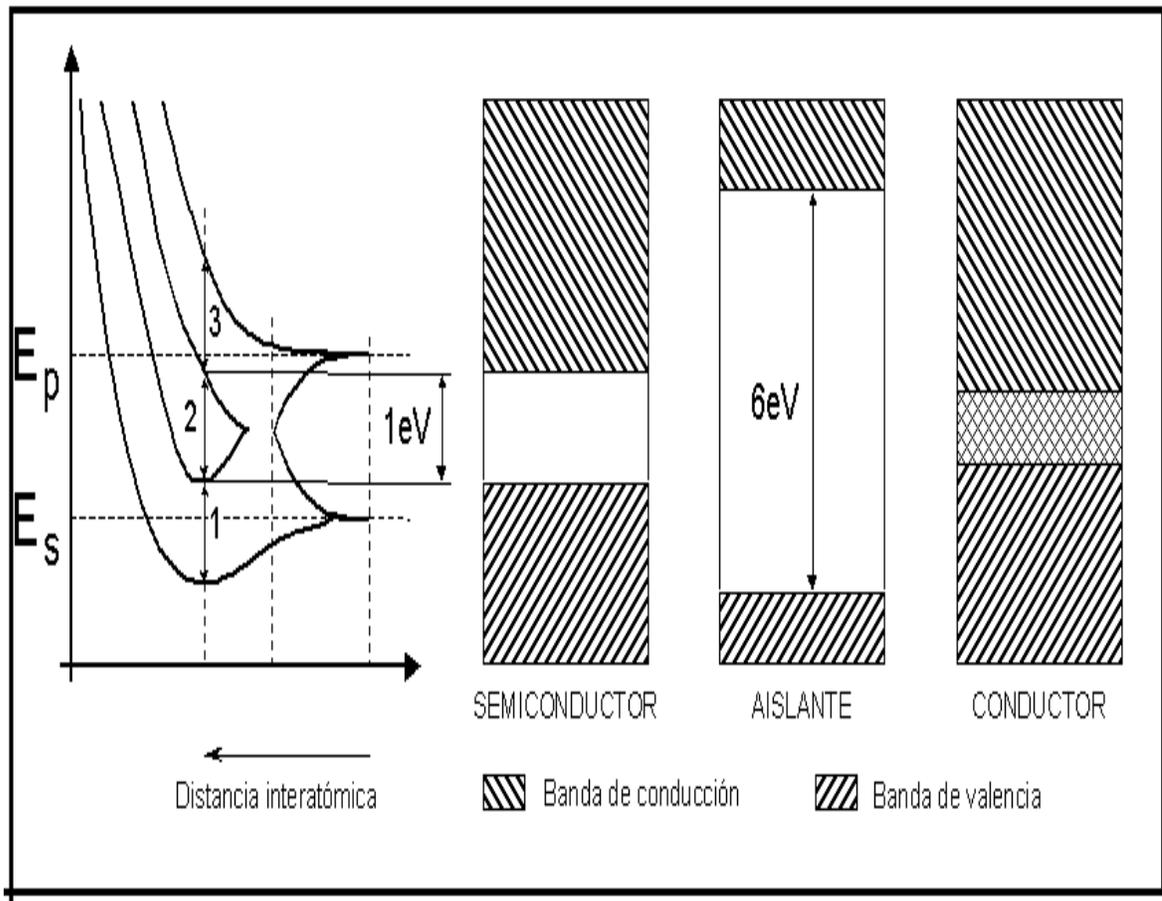


Figura 8. Al disminuir la distancia entre un par de átomos, la interacción recíproca da lugar a que de cada orbital de átomo individual se formen dos.

Radiactividad

La radiactividad puede definirse como los cambios nucleares espontáneos que dan lugar a la formación de nuevos elementos. Estos cambios se llevan a cabo por alguno o varios mecanismos diferentes que involucran la emisión de partículas o la captura de electrones orbitales (Azorín, 1997). Cada una de estas reacciones puede ir acompañada o no por la emisión de radiación gamma. La radiactividad y las propiedades radiactivas de los nucleídos están determinadas por consideraciones nucleares únicamente y son independientes del estado químico y físico del elemento. Además, estas propiedades radiactivas no se pueden cambiar por ningún medio y son características de cada material radiactivo (Borbón, 2008).

El modo exacto de decaimiento radiactivo depende de dos factores: a) el tipo particular de inestabilidad nuclear: es decir, si la razón neutrón/protón es demasiado alta o demasiado baja para un núclido en particular, b) la relación masa- energía entre el núcleo original, núcleo resultante y la partícula emitida.

Por lo tanto, la radiactividad es un fenómeno esencialmente estadístico, ya que no es posible predecir con exactitud cuándo se desintegrará un núcleo y además, aunque se trate con una cantidad muy pequeña de materia, lo más pequeña posible a nivel microscópico, siempre va a tener un número muy grande de núcleos.

La hipótesis básica del decaimiento radiactivo es que, cualquiera que sea la edad del núcleo, su probabilidad de desintegración por unidad de tiempo es constante. Esta probabilidad constante se conoce como constante de decaimiento radiactivo de un determinado núclido y se puede expresar como se muestra en la ecuación (1) y (2):

$$\lambda = -\frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)}{N} \quad \text{ecuación (1).}$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{ecuación (2)}$$

Donde dN/dt es el número de átomos de sustancia que se están desintegrando en la unidad de tiempo y N es el número total de átomos en un instante cualquiera t . El signo negativo indica que se trata de una desintegración; por lo tanto, en éstas ecuaciones dN da el número de núcleos radiactivos que se desintegran en un intervalo de tiempo dt .

La disminución del número de núcleos es proporcional a una variación del tiempo determinada y al número de núcleos presentes; siendo el factor λ de proporcionalidad. Dicha relación corresponde a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad \text{ecuación (3)}$$

Integrando entre N_0 el número de núcleos presentes en el tiempo $t=0$ y N , el número de núcleos presentes en el tiempo t , se tiene

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{ecuación (4).}$$

Actividad

En la actualidad es más útil el concepto de actividad que el de núcleos desintegrados. La actividad se define como la definición del número de núcleos por unidad de tiempo; es decir:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \lambda N_0 = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{ecuación (5)}$$

Donde A_0 es la actividad al tiempo $t=0$.

Unidades de actividad.

La unidad de actividad en el sistema internacional de unidades es el becquerel (Bq) que es igual a una desintegración por segundo. La unidad tradicional de actividad es el curie (Ci) el cual equivale a 3.7×10^{10} Bq.

Vida media.

Debido a que los diversos isótopos se desintegran a diferentes velocidades y que cada isótopo tiene su velocidad característica de decaimiento es conveniente determinar el tiempo requerido para que cualquier isótopo decaiga a la mitad de su actividad original; dicho periodo es llamado vida media y se expresa como:

$$A = \frac{A_0}{2} = A_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \quad \frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}} \quad \text{ecuación(6)}$$

$$-\ln 2 = -\lambda T_{1/2} \quad T_{1/2} = \ln \frac{2}{\lambda} \quad \text{ecuación(7)}$$

Radiación

La mayor proporción de la radiación a la que estamos expuestos proviene de fuentes naturales del espacio, rocas, suelo, agua y hasta de nuestro propio cuerpo. Esta radiación se denomina radiación de fondo y los niveles varían considerablemente de sitio en sitio, a pesar de esto, el promedio de radiación recibida o dosis anual es bastante constante. La principal fuente de radiación de fondo es el gas radón, formado básicamente por el decaimiento de los materiales radiactivos presentes en el suelo o en ciertos materiales de construcción (Vallina, 2005).

La radiación que suele ocasionar mayor preocupación es la producida por las actividades humanas. Las principales fuentes de las mismas incluyen las aplicaciones médicas de sustancias radiactivas, las precipitaciones radioactivas provenientes de los ensayos de armas

nucleares en la atmósfera realizados a gran escala, las descargas provenientes de la industria nuclear y los desechos radiactivos.

Actualmente la radiactividad presenta un doble origen: la radiactividad natural y la radiactividad artificial. Se conocen con el nombre de nucleídos radiactivos naturales o fuentes naturales de radiación aquellos nucleídos emisores de radiación presentes en la tierra que no han sido originados a causa de la actividad humana. La radiactividad natural proviene bien de los nucleídos presentes en la corteza terrestre o bien de los nucleídos producidos por la interacción de los rayos cósmicos con la atmósfera. Los nucleídos radiactivos artificiales o fuentes artificiales de radiación son aquellos que han sido producidos como resultado de alguna actividad humana (Vallina, 2005).

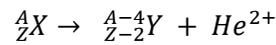
Podemos clasificar la radiación según su naturaleza en 2 clases: corpuscular y electromagnética. La radiación electromagnética está propagada en forma de ondas electromagnéticas como lo rayos ultravioleta (UV), rayos gamma, rayos X, mientras que la radiación corpuscular es la radiación transmitida en forma de partículas subatómicas como partículas α y β . En la figura 9 se ilustran los distintos tipos de radiación.

Los distintos tipos de radiación se pueden agrupar en función de su poder de ionización. El tipo de radiación no ionizante es la radiación electromagnética con longitudes de onda λ de aproximadamente 1.0 nm o mayores. A esta parte del espectro electromagnético corresponden las ondas de radio, microondas, luz visible ($\lambda = 770-390$ nm), y luz ultravioleta ($\lambda = 1-390$ nm). La radiación ionizante incluye el resto del espectro electromagnético (rayos X, $\lambda \approx 1,0-0.005$ nm), y rayos gamma (λ), que son aquellos con longitudes de onda menores que las de los rayos X. También incluye todas las partículas atómicas y subatómicas, tales como partículas α y β (Ortega, 1994).

Partículas α

En la desintegración α se emite un núcleo de He (partícula alfa). Debido a su gran masa tiene un escaso poder penetrante, basta una delgada lámina de aluminio para absorberla. Durante el decaimiento alfa como resultado de la pérdida de dos protones el átomo inicial da lugar a un

elemento diferente que tiene un número atómico menor en 2 que fue el átomo inicial. Valores hacia abajo. La radiación alfa tiene lugar normalmente en los elementos pesados (Roth, 2004). La desintegración puede describirse de la siguiente manera:



Partículas β

En el decaimiento β , un neutrón se convierte en un protón (o viceversa) y una partícula beta es expulsada para mantener el balance de cargas eléctricas y liberar el exceso de energía. El átomo que se desintegra se convierte en un elemento con número atómico una unidad mayor o menor a lo que se denomina desintegración β^- o desintegración β^+ . Esta reacción va acompañada de antineutrino en el decaimiento β^- o neutrino en la β^+ (Roth, 2004).



Las partículas beta están cargadas y tienen una masa muy pequeña. Pueden producir ionización y ser desviadas por campos electromagnéticos. Este tipo de partículas producen menos pares iónicos por centímetro que las partículas α (de 10 a 50 en comparación con 30 mil). Las partículas β recorren más distancia que las partículas α en aire, hasta unos 2 m a comparación de unos pocos centímetros (Unscear, 1993).

El P^{32} y otros emisores beta como el H^3 , C^{14} y el Sr^{90} no emiten radiación γ , por lo que se les llama emisores beta puros. Lo opuesto a un emisor beta puro, es un emisor beta-gamma, en el cual la emisión de la partícula- β es seguida instantáneamente por la emisión de un rayo γ . La explicación para la emisión de un rayo γ es la misma que en el caso de la desintegración alfa. Es decir, el núcleo hijo después de la emisión de una partícula- β queda en un estado excitado y se libera de su energía de excitación mediante la emisión de un fotón γ (Azorin, 1994)

Rayos gamma (γ)

En la desintegración γ , se emite un fotón, o radiación electromagnética que al carecer de carga y masa no supone una variación en el número másico ni en el número atómico. Como se puede observar en la figura 9, la radiación gamma pertenece al espectro electromagnético en forma de ondas electromagnéticas, tal como lo son las microondas, las ondas de radio o los rayos X (Vallina, 2005). Estas ondas están compuestas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes y pueden propagarse tanto en el vacío como en medios materiales.

El mecanismo de la radiación γ se puede describir de la siguiente manera: el núcleo se desprende de energía en exceso, por desexcitación de un nucleó desde un estado excitado a otro de menor energía. La energía excedente se libera como rayos γ , es decir fotones muy energéticos.

Rayos X

Se diferencian de los Rayos gamma por su origen, los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, son producidos por desaceleración de electrones.

Su mecanismo es el siguiente: una partícula acelerada con suficiente energía colisiona con un átomo, su energía puede ser absorbida y los electrones de las capas internas son desplazados hacia fuera del átomo provocando, su ionización o expulsión del electrón del átomo. Un electrón de una capa más externa ocupa el hueco producido en la capa interna emitiéndose la energía excedente en forma de radiación electromagnética en la zona de rayos x del espectro electromagnético, siendo característica para cada átomo (Vallina, 2005).

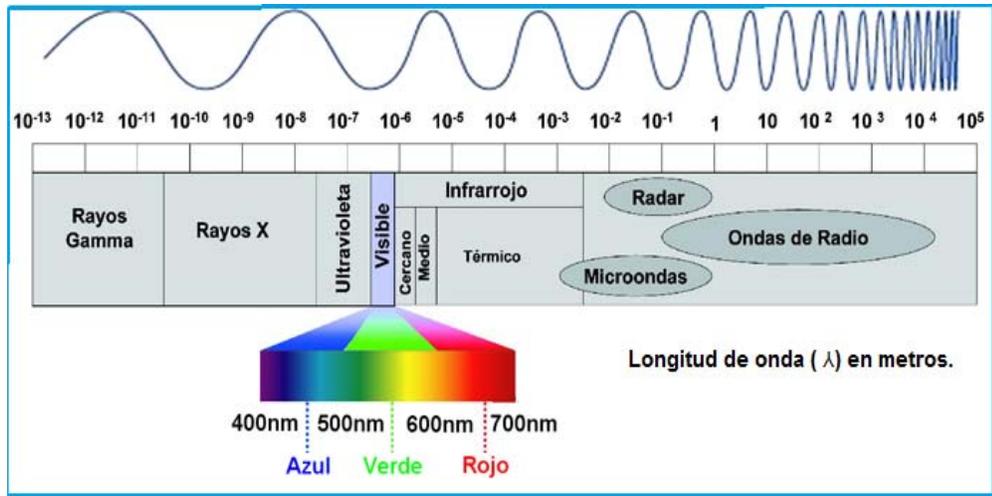


Figura 9. Espectro electromagnético, mostrando el rango de valores de la longitud de onda de los diferentes tipos de radiación electromagnética.

Interacción Radiación-Materia.

Es importante el estudio de la interacción de la radiación con la materia fundamentalmente por dos motivos: primero, cuando la radiación es frenada se produce una conversión de la energía de la radiación en energía térmica y, segundo, porque la radiación es dañina para los sistemas biológicos y es necesario conocer cómo protegerlos de las fuentes de radiación (Vazquez, 2000).

Cuando las radiaciones corpusculares y electromagnéticas interactúan con la materia, producen una serie de efectos en función de su energía y del material. Las radiaciones están basados en cualquiera de las dos siguientes propiedades: penetración de la materia y depósito de energía; el cual se puede observar en la tabla 2.

Las partículas alfa tienen energías entre 3 y 9 MeV que se absorben fácilmente en la materia. Como se muestra en la figura 10, una hoja de papel o unos cuantos centímetros de aire bastan para absorberla fácilmente. En cambio las partículas beta tienen una capacidad de penetración mucho mayor las partículas alfa de igual energía (Unscear, 1993).

Tabla 2. Naturaleza y penetración de los distintos tipos de radiación ionizante

Radiación	Naturaleza	Carga	Penetración en aire	Penetración en sólidos
α	núcleo de helio (2 protones y 2 neutrones)	+2e	≈ centímetros	≈ micrómetros
β	electrón	-1e	≈ metros	≈ milímetros
γ	radiación electromagnética	0	≈ 100 metros	≈ centímetros/ metros

La ionización que producen las partículas beta es mucho menor que la producida por las partículas alfa. Así, para electrones de 1 MeV, se tiene una ionización específica en el aire del orden de 50 pares de iones/cm, mientras que para partículas alfa de la misma energía la ionización específica es de 72 000 pares de iones/cm (Unscear, 1993).

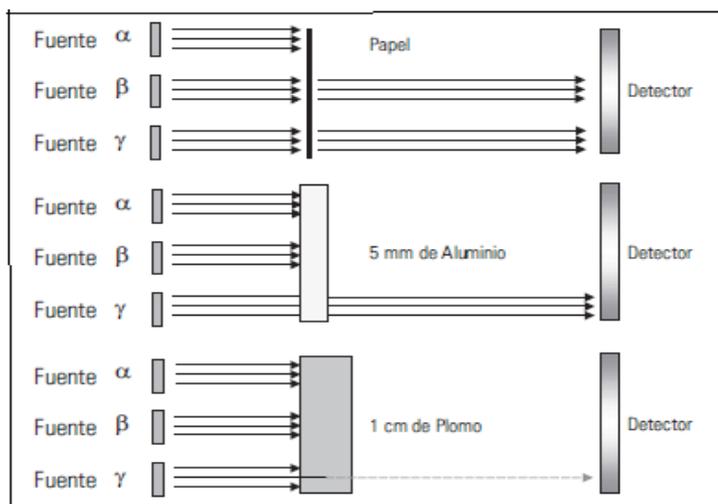


Figura 10. Capacidad de penetración de diferentes tipos de radiación.

Dosimetría de radiaciones

La dosimetría de radiaciones puede definirse como la medición de energías de radiación absorbidas por un material particular, ya sea que provenga de fuentes conocidas o

desconocidas de radiación. En el campo de la dosimetría de radiación, generalmente se incluye cualquier tipo de medición de radiación ionizante realizada por cualquier técnica (Borbón, 2008).

La unidad de medición para la dosis de radiación es el Gray, y su símbolo es Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$, equivalente a la absorción de un joule de energía ionizante por un kilogramo de material irradiado. Antiguamente se utilizaba el rad (de *radiation absorbed dose*), que es la cantidad de radiación que se lleva a la absorción de 1×10^{-2} por kilogramo de material irradiado, equivalente a 1 Gy o 100 rad (Chang, 2010).

La detección de la radiación es importante para determinar la existencia de campos de radiación en un lugar, su intensidad, el tipo específico de radiación, y su energía. Actualmente existen métodos que basan su funcionamiento en la interacción de la radiación con la materia: entre los más conocidos se encuentran las placas fotográficas, detectores por ionización de gases, centelladores, detectores semiconductores, detectores químicos y los materiales termoluminiscentes que han sido los más estudiados en los últimos años.

Tipos de dosimetría.

Para determinar cuál es material dosimétrico más adecuado, es importante tomar en cuenta la aplicación específica, el lugar y las condiciones en las que se va a utilizar el dosímetro.

Dosimetría personal. El principal objetivo de la dosimetría personal, es el monitoreo de la dosis de radiación a que han sido expuestas las personas durante actividades ocupacionales rutinarias. Un requerimiento deseable de un material utilizado para esta aplicación, es que este tenga equivalencia con el tejido humano, es decir, que el material absorba la misma dosis de radiación bajo las mismas condiciones que las que se expone el tejido humano

Dosimetría ambiental. El monitoreo continuo de la radiación proveniente del medio ambiente, se ha convertido en uno de las mayores preocupaciones de las naciones industrializadas. Principalmente, este tipo de monitoreo se realiza en lugares cercanos a instalaciones nucleares, así como en lugares donde se conoce que hay emisión de radiación por isótopos radiactivos presentes en el medio ambiente (McKeever y col., 1997).

Usos médicos. Se puede determinar experimentalmente la dosis absorbida en los distintos puntos del cuerpo humano, cuando se somete al paciente a un determinado tratamiento médico. Esta aplicación sería casi imposible realizarla con otros sistemas de dosimetría de radiaciones. Las dos áreas clínicas donde existe exposición a radiaciones en humanos son la radiología y las radioterapias (McKeever y col., 1997).

Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de un material llamado fósforo. Esta emisión, la cual no incluye radiación de cuerpo negro, se debe a la liberación de energía previamente almacenada en el sólido al haber sido expuesto a alguna fuente de excitación. La excitación puede ser, por ejemplo, algún tipo de radiación ionizante. La longitud de onda de emisión luminiscente es mayor que la longitud de onda de la radiación de excitación (Ley de Stokes).

La luminiscencia se presenta en una gran variedad de materiales tales como: cristales inorgánicos, vidrios, cerámicos y compuestos orgánicos, así como en ciertos materiales bioquímicos y biológicos. Los materiales que presentan este fenómeno pueden dividirse en dos grandes grupos: materiales inorgánicos y materiales orgánicos. En los primeros, la luminiscencia se debe principalmente a la formación de electrones libres y agujeros, mientras que en los orgánicos a la formación de radicales libres.

La luminiscencia puede clasificarse en términos del tipo de excitación mediante la cual el fósforo recibe energía (tabla 3), o en función del tiempo que transcurre entre la excitación y la emisión de luz.

En la figura 11 se observa que la fluorescencia es la emisión luminiscente que tiene lugar simultáneamente con la excitación y se detiene al quitar la fuente de la misma (McKeever 1985).

La fosforescencia, por otro lado, se caracteriza por el retardo que existe entre la absorción de radiación y la mayor intensidad de la luminiscencia. La fosforescencia continúa algún tiempo después de quitar la fuente de excitación. Como se puede observar en la figura 11 si el tiempo

de retardo t_c es del orden de 1 s, es fácil clasificar la emisión como fosforescencia. Sin embargo, para valores menores de t_c es más difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia (McKeever 1985).

Tabla 3. Clasificación de la luminiscencia en términos de la fuente de excitación.

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

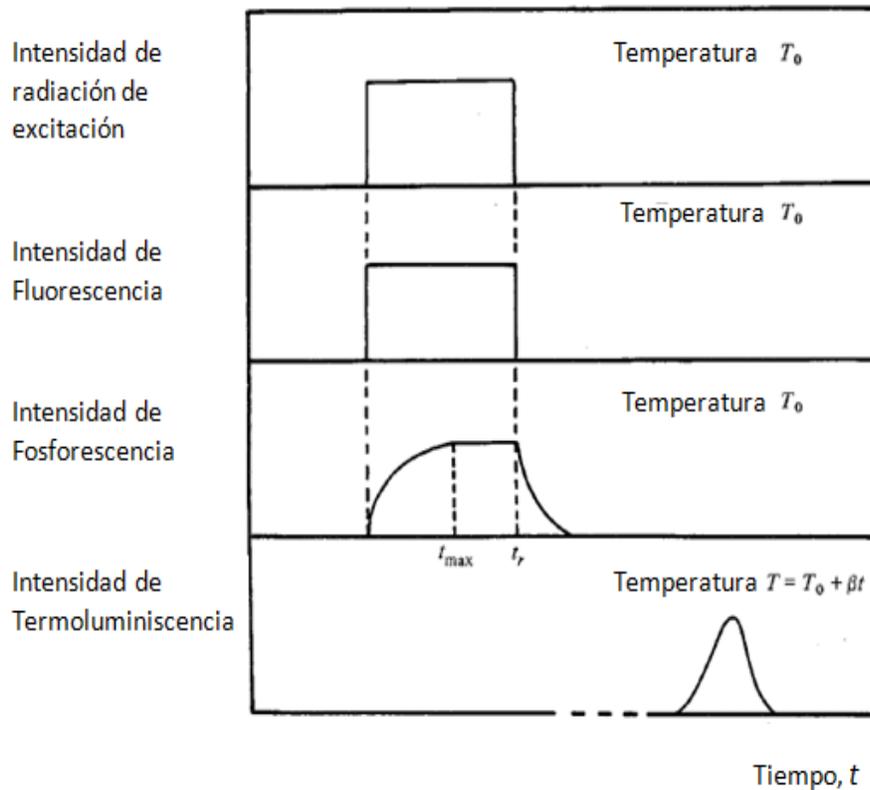


Figura 11. Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la cual tiene lugar la irradiación; β es la razón de calentamiento; t es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia (McKeever, 1985).

Desde un punto de vista práctico, la única manera clara de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia es estudiar el efecto de la temperatura en el decaimiento de la luminiscencia. La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que el decaimiento de la fosforescencia exhibe una fuerte dependencia con la temperatura. La luminiscencia que se observa en la fosforescencia al terminar la excitación se conoce como luminiscencia persistente, siempre y cuando ocurra sin estimulación adicional a la energía térmica ambiental.

Termoluminiscencia

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmicamente estimulada consiste en la emisión de luz de un sólido previamente expuesto a irradiación ionizante al ser estimulado térmicamente.

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

Primera etapa: irradiación.

La irradiación produce electrones libres y huecos. Estos electrones libres viajan a través del sólido hacia la banda de conducción en la cual permanecen por un periodo de tiempo corto. Estos electrones pueden quedar atrapados en niveles de energía localizados en la región de la banda prohibida, que se generan por los defectos del sólido (Figura 12 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia recombinándose ya sea radiativa (fluorescencia) o no radiativamente con huecos (Figura 12 (b)), o pueden ser capturados en centros de color (probablemente trampas muy profundas) activados por huecos como resultado de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz (Figura 12 (c)): este último proceso es llamado radioluminiscencia.

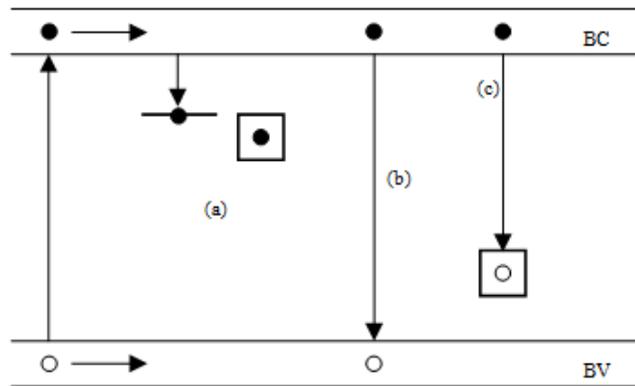


Figura 12. Procesos que tienen lugar en un sólido cristalino al ser expuesto a radiación ionizante.

Segunda etapa: calentamiento.

Los electrones atrapados en los estados de atrapamiento localizados en la banda prohibida adquieren la suficiente energía para escapar de las trampas a la banda de conducción. Enseguida, los electrones pueden ser reatrapados en defectos (figura 13 (a)), o pueden regresar a la banda de valencia y recombinarse radiativa o no radiativamente con huecos (figura 13 (b)) o recombinarse radiativamente en centros de color activados por huecos (figura 13 (c)). La luz emitida en estos procesos es la termoluminiscencia (Furetta y col., 1998).

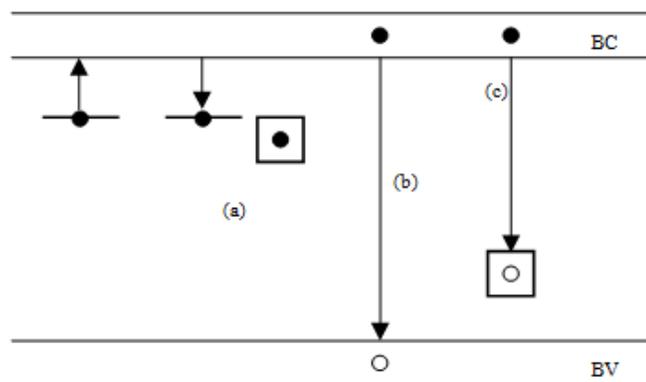


Figura 13. Procesos producidos durante la segunda etapa de la termoluminiscencia (calentamiento).

La termoluminiscencia es como una de las técnicas más empleadas para la medición de dosis de radiación. Esta técnica hace uso de una fuente controlada de calor para estimular térmicamente la luminiscencia. Durante la etapa de irradiación los electrones llenan las trampas (vacantes de anión) en el cristal. Cada una de estas trampas se caracteriza por una energía de activación y una probabilidad de atrapamiento. La aplicación de energía calorífica en un intervalo determinado genera una curva, llamada curva de brillo (Furetta y col., 1998) mostrada en la figura 14, la cual combinada con los modelos matemáticos para TL proporciona información acerca de los parámetros de las trampas y sus interrelaciones.

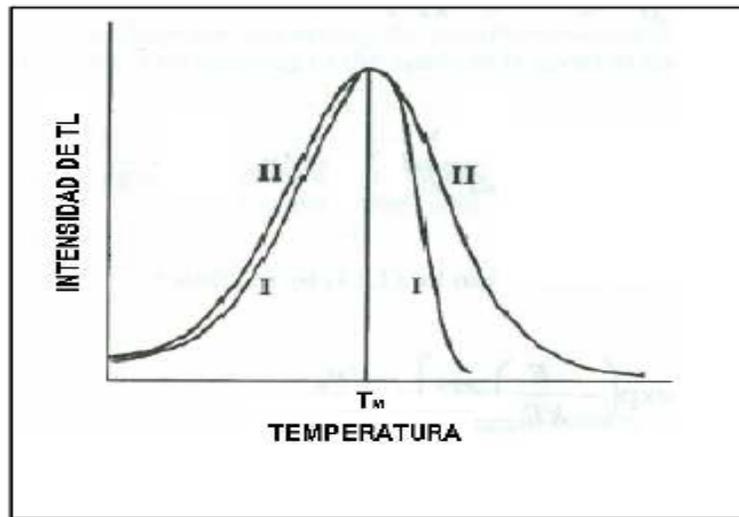


Figura14. Curvas de brillo para curvas de primer orden (I) y segundo orden (II).

Entre los materiales dosimétricos comerciales se encuentran el TLD- 100 (LiF:Mg,Ti), GR 200A (LiF:Mg,Cu,P), TLD-200 (CaF₂:Dy), TLD- 300 (CaF₂:Tm), CaSO₄:Dy (TLD-900) . El más utilizado como referencia es el TLD-100, y cuando se especifica la sensibilidad de un nuevo material termoluminiscente, se especifica la intensidad de TL de la muestra relativa a la del TLD-100. Si se quieren determinar dosis muy bajas, es necesario contar con materiales termoluminiscentes muy sensibles, esto es, que exhiban una TL apreciable aunque sean expuestos a pequeñas dosis, mientras que si el propósito es detectar y medir dosis grandes (> 100 Gy), es preferible utilizar materiales duros a la radiación, aunque no sean muy sensibles (Bernal y Cruz, 2007)

Modelo de Randall-Wilkins

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

Cada nivel de atrapamiento en la banda prohibida está caracterizada por ciertos parámetros, llamados parámetros cinéticos. Uno de estos es la profundidad de la trampa, también llamada energía de activación, E que es la energía desde el nivel de atrapamiento hasta la banda de conducción.

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

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad \text{ecuación (8).}$$

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

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

$$\tau = p^{-1} \quad \text{ecuación (9).}$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad \text{ecuación (10).}$$

Si se sustituye la ecuación (8) en la ecuación (10) y se integra a temperatura constante:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^t s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad \text{ecuación (11).}$$

Finalmente,

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad \text{ecuación (12).}$$

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

La intensidad de TL, I , a una temperatura constante, es directamente proporcional a la rapidez de liberación de electrones atrapado; es decir que

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt}\right) = c p n \quad \text{ecuación (13),}$$

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

Sustituyendo las ecuaciones (8) y (12) en la ecuación (13) se tiene:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad \text{ecuación (14).}$$

La ecuación (14) describe la intensidad de la fosforescencia como función del tiempo a temperatura T constante.

Si en vez de suponer una temperatura constante, se considera que el fósforo previamente irradiado se calienta usando una razón lineal de calentamiento $\beta = dT / dt$, en la ecuación (11) se modifica llevando a:

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

Integrando:

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

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

Al sustituir las ecuaciones (8) y (15) en la ecuación (13) se obtiene que

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad \text{ecuación (16).}$$

Esta última expresión puede ser evaluada y da como resultado una curva en forma de campana asimétrica, con un máximo de intensidad a una temperatura característica (T_M). Tomando el logaritmo natural de la ecuación (16), Derivando con respecto a la temperatura y se iguala a cero, obtenemos:

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

Lo cual nos lleva a la relación:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad \text{ecuación (17).}$$

que involucra los parámetros cinéticos asociados al nivel de atrapamiento E y s , con los parámetros experimentales β y T_M . Si se obtiene graficas de $I(T)$ Según la ecuación (16), se puede comprobar que T_M se mantiene constante al aumentar n_0 lo que implica que T_M no depende de la dosis a la que sea expuesta la muestra.

Afterglow

El afterglow o luminiscencia persistente (LP) se define como la emisión que puede detectarse inmediatamente después de retirar la fuente de excitación. En general, el fenómeno de LP es dependiente de la temperatura y se observa una correlación con el desvanecimiento térmico (Furetta, 2008)

Los materiales que presentan luminiscencia persistente pueden almacenar la energía de la radiación solar o luz artificial y liberarla durante un periodo de varias horas sin una fuente de excitación continua. pueden utilizarse en nuevas aplicaciones, incluyendo las celdas solares, diagnósticos médicos, detectores de radiación y sensores de daños estructurales (Brito y col., 2012). El fenómeno de LP tiene la ventaja sobre la TL de que no es necesario calentar la muestra irradiada (Pérez y col., 1993). Esto da lugar a una medición in situ y en tiempo real de la dosis recibida por algún blanco.

Características del SiO₂

La Sílice es el óxido más abundante en la tierra. En la naturaleza existe como arcilla, arena sílica o cuarcita, es el material precursor para la producción de vidrios silicatos y cerámicos. Sin embargo, a pesar de estar en abundancia, se obtiene por medios sintéticos para su uso en aplicaciones tecnológicas.

La Sílice, que tiene la fórmula simple, puede existir en una variedad de formas, cada una con sus propiedades estructurales, físicas y químicas particulares (Regalado, 2010). Como se muestra en la figura 15, la sílice contiene tetraedros de SiO₄, donde cada átomo de silicio está ligado a 4 átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno a 2 de silicio.

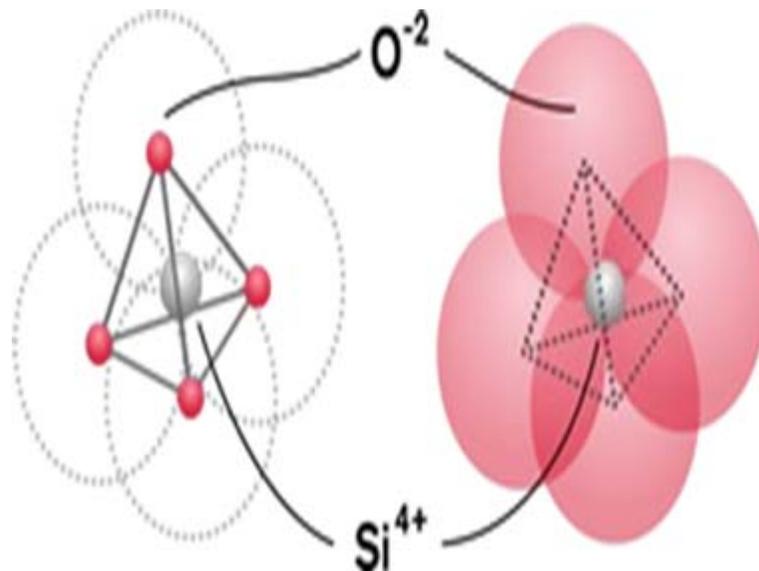


Figura 15. Ligadura de tetraedros en el SiO₂.

El SiO₂ es un sólido covalente con hibridación sp³ en el átomo central (Si) para formar una red tridimensional. Se encuentra formando parte de una gran red o cristal covalente, formado por enlaces covalentes continuos. Este compuesto es insoluble en todos los disolventes, ya que

para separar las partículas de la red es necesario romper muchos enlaces covalentes. Por tanto, no se disuelve en agua.

Estructuras y propiedades

La sílice puede tener una densidad alrededor de 2.65 a 2.2 g/cm³, y se presenta en 3 fases cristalinas: Cuarzo, Tridimita y Cristobalita (figura 16) Askeland, 1998). Estas fases cristalinas del SiO₂ se forman a diferentes temperaturas de transición.

La Tridimita se forma calentando el vidrio amorfo hasta una temperatura de 880 °C aproximadamente, y sigue en la misma fase hasta los 1470 °C. A partir de 1470 °C hasta los 1727 °C que es el punto de fusión del vidrio, la zona de transición es la cristobalita (figura 16). Si se aplica un enfriamiento rápido se obtiene el cuarzo, que es la fase de SiO₂ más estable tanto térmica como químicamente (Askeland, 1998).

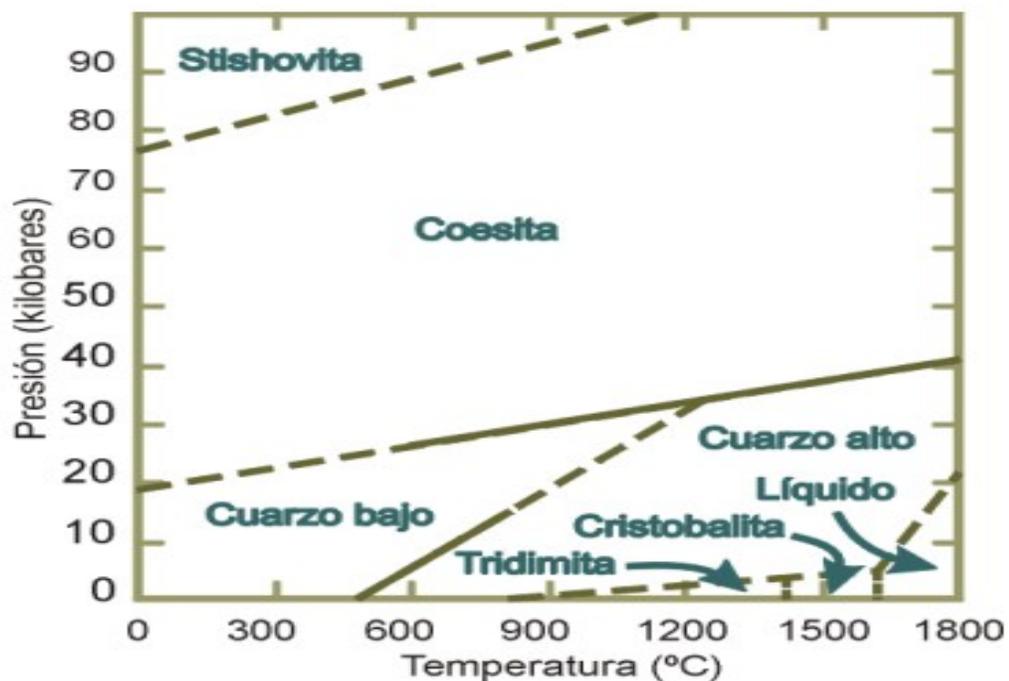


Figura 16. Diagrama de fase del SiO₂ a diferentes presiones y temperaturas.

Los compuestos silicatos poseen una gran variedad de propiedades como la dureza y las propiedades ópticas que dependen en gran medida de su fase cristalina, estructura e impurezas presentes en él. Esta complejidad de estructuras que poseen ha originado desde tiempos ancestrales el desarrollo y estudio en investigaciones tecnológicas y científicas.

Ópalo

El ópalo es una variedad de Sílice hidratada alrededor de 30 % de agua, que contiene moléculas de H₂O, silanol y grupos hidroxilos unidos a iones intersticiales (Aguilar y col., 2005). Se puede encontrar de manera natural en forma amorfa o cristalina. Predominantemente es encontrado como Ópalo C, una forma muy ordenada de silicato en su fase cristobalita. Sin embargo se ha estudiado alrededor del mundo el Ópalo de fuego mejor conocido como ópalo CT (con apilamientos de Cristobalita y Tridimita) principalmente de origen volcánico en localidades de Australia, Brasil, México. (E. Fritsch y col., 2006).

Los Ópalos pueden clasificarse en 3 tipos: ópalo-C, que presenta estructura α -cristobalita ordenada; ópalo-CT, que consiste en α -cristobalita desordenada con apilamientos tridimíticos, y ópalo-A (también llamado ópalo AG) (Jones y col., 1971), que exhibe una estructura amorfa. En la figura 17 se observan las fases cristalinas de cada una de las clasificaciones mencionadas.

La termoluminiscencia (TL) de ópalo natural se ha estudiado en relación a la posibilidad de relacionarla con su origen, así como con el tipo de la fuente de radiación a la que ha sido expuesto. Sin embargo, no se ha estudiado la posibilidad de aplicarlo en dosimetría de radiaciones, a pesar de que en este campo se encuentra la aplicación principal de la TL.

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la UNISON en colaboración con el CFATA-UNAM (Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México) recientemente han reportado la síntesis de ópalo por el método de Stöber-Fink-Bohn, siendo esta una técnica de síntesis química por sol-gel que será descrito en el apartado siguiente (Hernández y col., 2012).

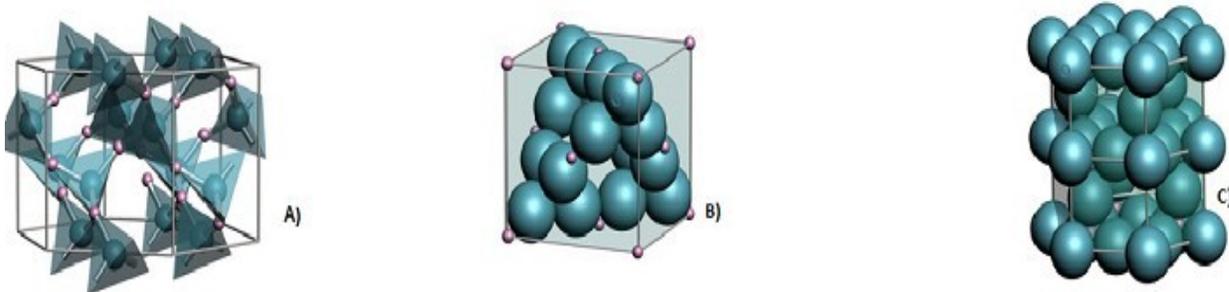


Figura 17. Fases cristalinas de SiO_2 . A) Cuarzo β , sistema hexagonal. B) Cristobalita β , sistema tetragonal. C) Tridimida β , sistema rómbico.

La obtención de ópalos artificiales consta de dos procesos bien diferenciados. En primer lugar, hay que sintetizar partículas esféricas de SiO_2 con una estrecha distribución de tamaños. En segundo, se deben ordenar en una estructura periódica tridimensional. La calidad del ópalo dependerá tanto de la esfericidad y de la uniformidad de tamaños de las partículas que la formen, así como de la adecuada ubicación de éstas en la estructura cristalina.

Actualmente, existen gran cantidad de métodos para síntesis de partículas coloidales de distintos materiales. En el presente trabajo se utilizará la síntesis SiO_2 por el método de Stöber-Fink-Bohn (Stöber y col., 1968). Este método, reportado en 1968, fue el primero mediante el que se lograron sintetizar esferas submicrométricas de SiO_2 en un amplio rango de tamaños. Con este método se han realizado numerosos estudios acerca de la influencia de los parámetros de reacción y de los mecanismos de formación de las partículas (Bogush y col., 1991). Han surgido, además, numerosas variantes que han permitido homogenizar la distribución de tamaños y modificar las propiedades de las partículas sintetizadas.

Método sol-gel

El método de sol-gel se desarrolló hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas comparadas con diferentes métodos de síntesis (Klein, 1998). Permite fabricar una variedad de materiales, incluyendo óxidos inorgánicos, vidrios, cerámicos, fibras ópticas y espejos.

Los materiales por el método sol-gel pueden obtenerse mediante dos vías: la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos. La ruta coloidal se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se seca lentamente, y posteriormente se trata térmicamente a temperaturas entre 1000 y 1400 °C formando vidrio.

La ruta de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son: la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua llamado gel (figura 18).

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

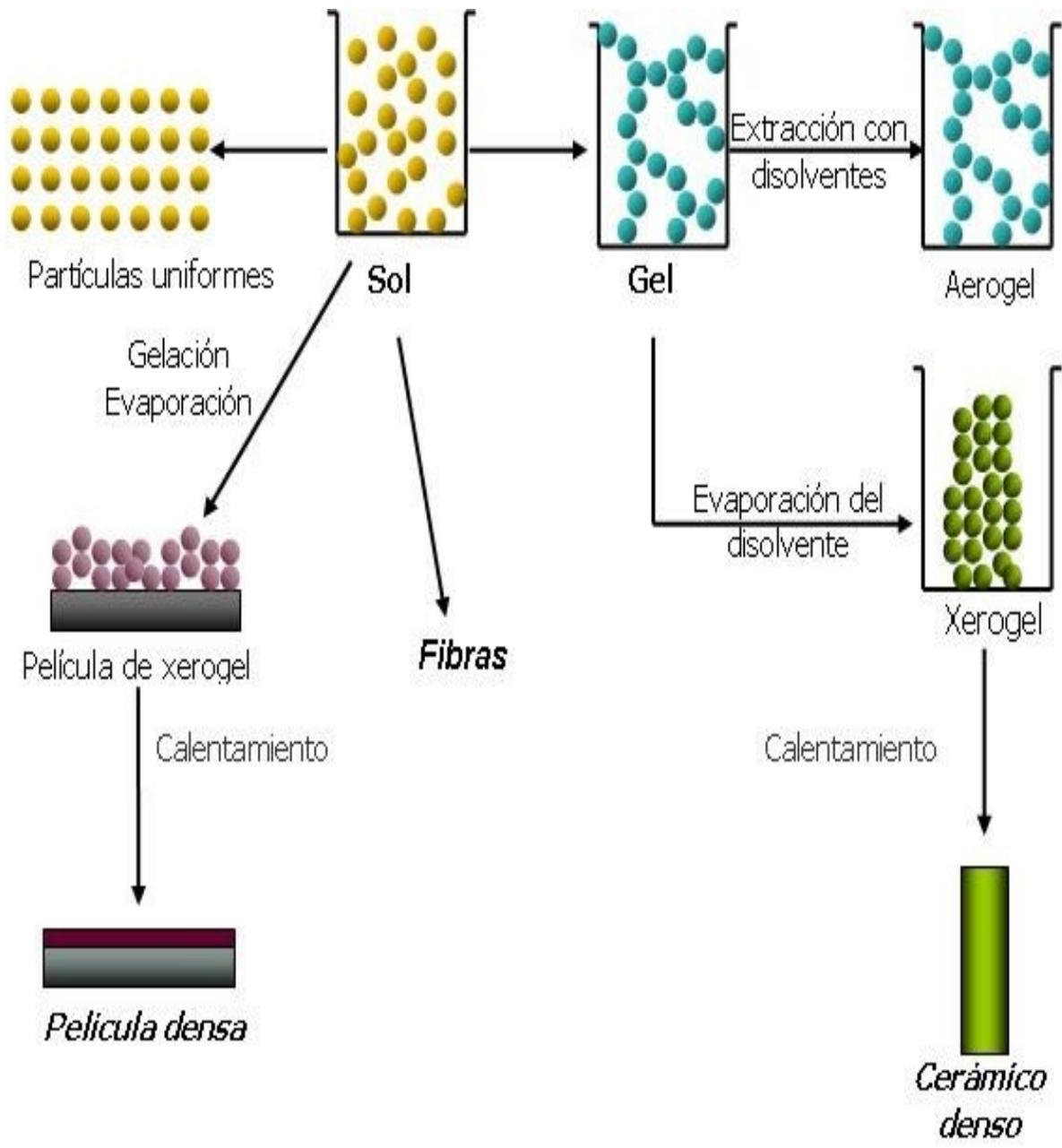


Figura 18. Descripción esquemática del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales mediante de hidrólisis y condensación en diferentes matrices.

Catalizadores en sol-gel

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

En condiciones de catálisis básica la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación (Chang y col., 1992). El mecanismo de reacción que actúa en este caso es un ataque nucleofílico, donde el átomo metálico que está enlazado a átomos de oxígeno más electronegativos y rodeado de grupos OR (R = grupo alquilo) pequeños, presenta sitios favorables para el ataque de los iones negativos OH^- (figura 16B). Este ataque por parte del grupo OH^- y desprendimiento del grupo OR, dependerá del tamaño y carga de ambas especies. Las especies poliméricas mayores tienden a reaccionar con las menores originando estructuras de mayor tamaño y entrecruzadas densamente.

En el caso de catálisis ácida la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido (figura 19A). En este caso, los iones H^+ que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados.

Relación agua/alcóxidos

La cantidad de agua juega un papel importante por su participación en las reacciones de hidrólisis y condensación (Castro, 2003). Las soluciones preparadas mediante catálisis ácida con bajas concentraciones de agua conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales, y geles monolitos.

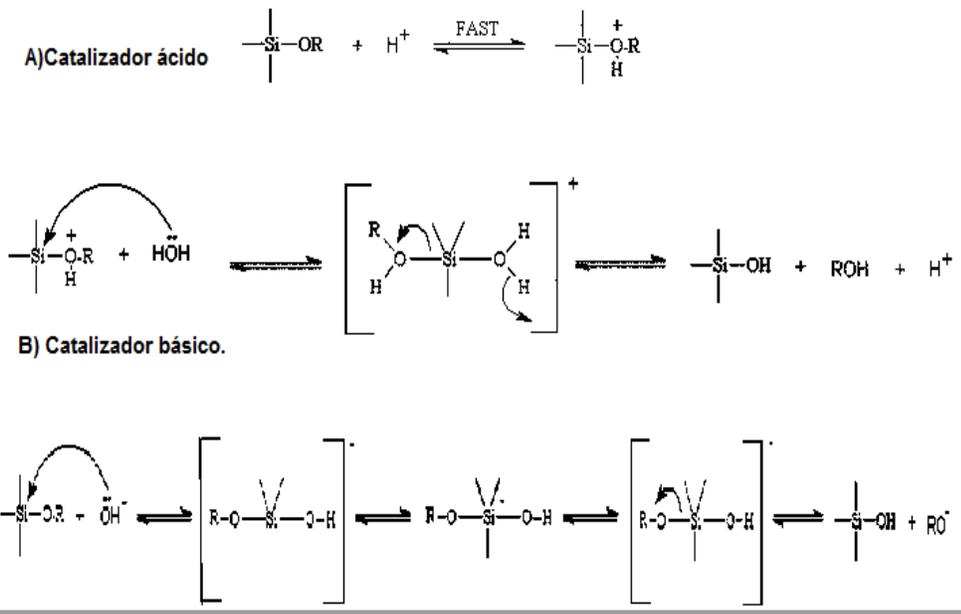


Figura 19. Mecanismo de reacción por sol-gel con el uso de catalizadores. A) Utilizando catalizador de carácter básico. B) Utilizando catalizador ácido.

Tipo de disolvente

La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad del agua con los alcóxidos (Sakka, 1998). Los disolventes que más se utilizan son alcoholes, como metanol, etanol o propanol. El alcohol aumenta la solubilidad del medio y permite obtener soles con buena homogeneidad. Es aconsejable que el alcohol empleado sea el mismo que genera la hidrólisis de los radicales orgánicos del alcóxido para evitar fenómenos de re-esterificación, es decir, reacciones que supongan un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad (Sánchez y col., 1998). También es importante la cantidad de alcohol utilizada, ya que cantidades altas pueden inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante la propia etapa de hidrólisis.

Secado y tratamiento térmico.

Una vez obtenido el gel y antes del tratamiento térmico para la formación del vidrio, se eliminan los residuos de solvente, en su mayoría alcohol y agua. Esta etapa limita la posibilidad de obtener piezas monolíticas y en su caso generar material sólido en forma de polvo. Las dificultades se pueden minimizar usando velocidades muy bajas o periodos muy largos de secado, atmósferas controladas o condiciones hipercríticas.

El proceso de tratamiento térmico del gel seco es para convertirlo en un vidrio o material cristalino. Para ello, se aplican temperaturas por encima de la temperatura de la transición vítrea. En esta etapa tienen lugar una serie de transformaciones químicas y estructurales que conducen a la densificación de la muestra, incluyendo la desorción física del agua y solventes de las paredes de los microporos, carbonización y combustión de grupos orgánicos residuales, condensación-polimerización, relajación del volumen y sinterización (Brinker y col., 1992). En función de la composición y tratamiento térmico los materiales pueden cristalizar total o parcialmente.

Metodo de Stöber-Fink-Bohn

El método de Stöber-Fink-Bohn (SFB) consiste, en la hidrólisis, catalizada básicamente y en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio $\text{Si}(\text{OR})_4$. En este trabajo se utilizó Tetraetilortosilicato (TEOS) en donde el radical OR es de la forma general $\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$. La hidrólisis se produce mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio del alcóxido. Esto da lugar a moléculas $(\text{RO})_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$, que reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, formándose enlaces siloxano Si-O-Si y condensándose alcohol o agua en la disolución (figura 20).

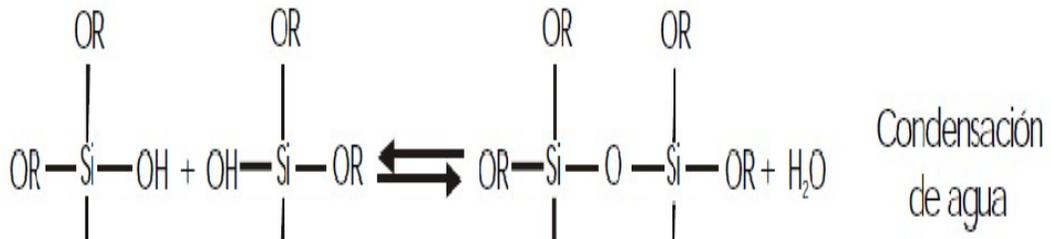
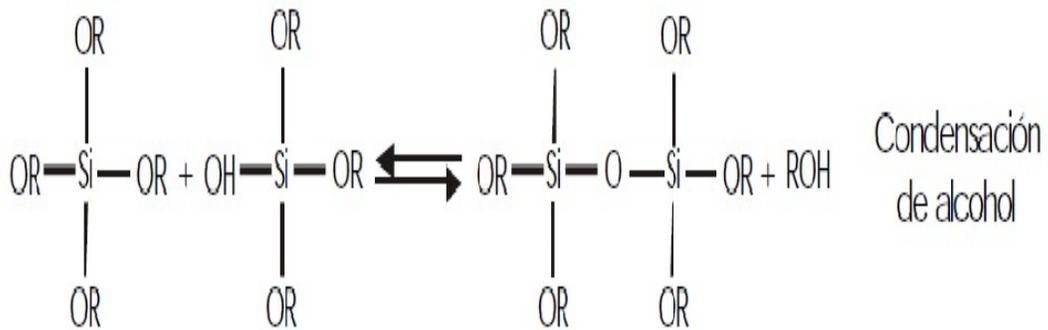
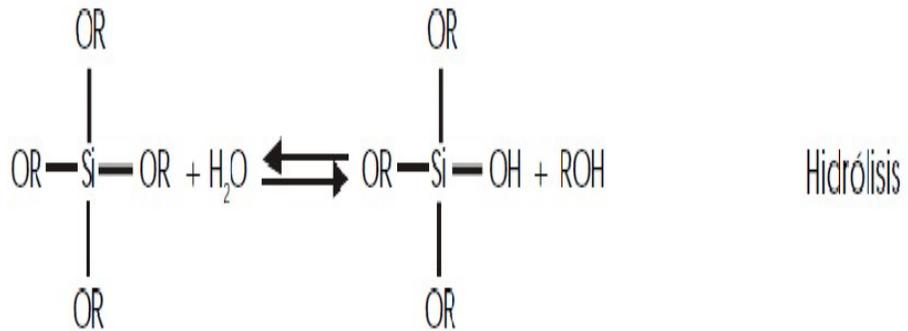


Figura 20. Esquema general de la síntesis de SiO₂ por el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB), utilizando TEOS como precursor. Hidrolisis y condensaciones alcohólicas y acuosas como reacciones intermediarias de la reacción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la síntesis de Ópalo mediante el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB) se utilizaron los siguientes reactivos:

- 1.- TEOS (Tetraetil ortosilicato), marca Aldrich con 98% de pureza.
2. -Agua deionizada.
- 3.-Etanol absoluto marca Faga Lab.
- 4.-NH₄OH, marca sigma-aldrich, reactivo A.C.S, NH₃ (28-30%).
- 5.- Polietilenglicol (PEG), Marca Sigma-Aldrich, BioUltra 200.

Métodos

La síntesis del ópalo fue realizada utilizando el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB). El método SFB es un proceso sol-gel basado en la hidrólisis de alcóxidos de silicio en un medio que contiene NH₄OH como catalizador. En este trabajo se llevaron a cabo dos diferentes reacciones, utilizando en ambas las mismas concentraciones de Tetraetil ortosilicato y NH₄OH disueltos en etanol y agua, pero en una de ellas se agregó polietilenglicol como surfactante.

La síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera:

Reacción 1 (R1). En un vaso de precipitado se mezclaron 25 ml de etanol, 4 ml de NH₄OH y 4 ml de agua, los cuales se colocaron en agitación magnética a 320 RPM (mezcla 1). En otro vaso de precipitado se colocaron 25 ml de etanol y 4 ml de TEOS (mezcla 2). La mezcla 2 se agregó a la mezcla 1, de 10 ml en 10 ml aproximadamente, posteriormente se aumentó la velocidad de agitación a 400 RPM, y se mantuvo así durante un tiempo de 30 minutos. Durante este tiempo se obtuvo una solución de color blanquecino, y se considera suficiente para que ocurra la hidrólisis y condensación del TEOS (figura 21).

Reacción (R2). La reacción 2 se llevó a cabo de la misma forma que la reacción 1, pero en este caso, después de 1-2 minutos de terminar de añadir la mezcla 2 a la mezcla 1, se agregó 1 ml de polietilenglicol. Se continuó la reacción de la misma manera que la R1.

La reacción para la síntesis de los materiales procede de acuerdo a la siguiente ecuación química:



Figura 21. Solución bajo agitación magnética a 400 RPM, después de 30 minutos de reacción se observa la formación coloidal y gelación.

Secado

La solución blanquecina obtenida a partir de la reacción R1 se secó en un horno Cole Parmer modelo Chicago Illinois 60648, a 60 °C, durante un tiempo de aproximadamente 48 horas, con el fin de evaporar el solvente. Después de este tiempo se obtuvo un polvo de color blanco.

La solución blanquecina obtenido de la reacción R2, se centrifugó en una centrifuga Berckman Coulter a 3000 RPM, con el fin de eliminar el solvente y el polietilenglicol, y posteriormente se secó en vacío durante un tiempo de 3 horas. Lo anterior, debido a que el punto de ebullición del polietilenglicol es de 250 °C. Después de este tiempo, se obtuvo un polvo de color blanco.

Tratamiento térmico.

Los polvos obtenidos se colocaron en crisoles de alúmina y se sometieron a un proceso de tratamiento térmico en una estufa con rampas Modelo Neytech Centurion aex a 840 °C durante 2 horas a una razón de calentamiento de 2°C/ min.

Caracterización morfológica.

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

Caracterización por Espectroscopia infrarroja.

Se caracterizaron los materiales mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja en un equipo Infrarrojo marca Perkin-Elmer , modelo spectrum GX.

Caracterización por Difracción de rayos x

La caracterización por rayos x de los materiales obtenidos en las reacciones se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X, marca Bruker D8 Advance, equipado con radiación de Cu K α (λ = 1.5406 Å) y un monocromador de grafito.

Caracterización termoluminiscente.

La caracterización termoluminiscente se llevó a cabo utilizando un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr . Para llevar a cabo el estudio termoluminiscente, se pesaron 0.03 g de muestra en todos los casos. En la figura 22 se muestran las partes principales del sistema, mientras que en la figura 23 se observa la parte interna del equipo.

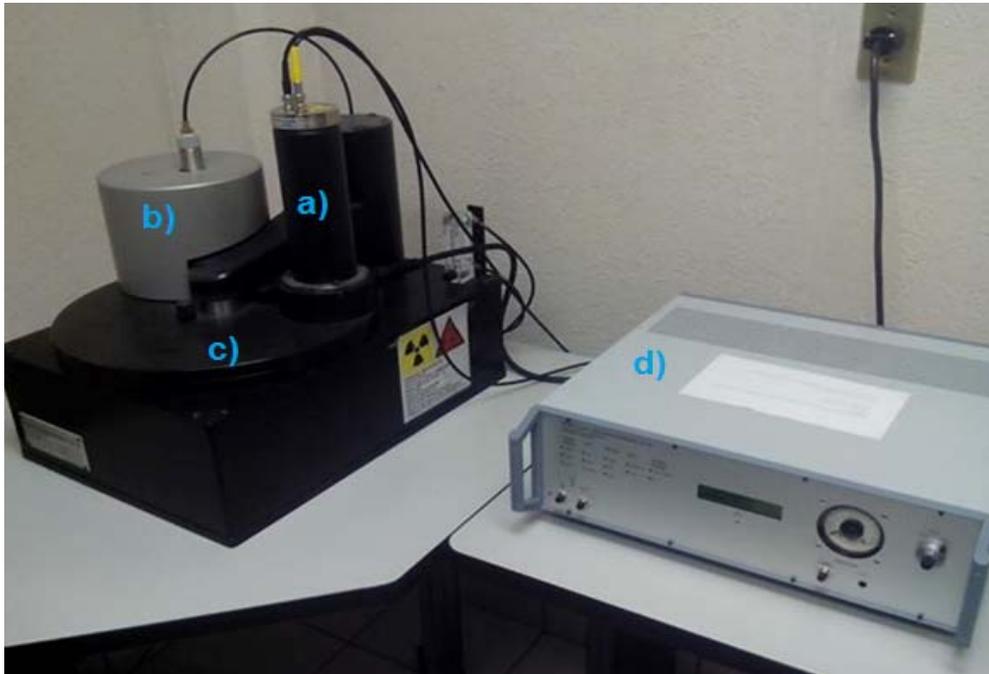


Figura 22. a) Fotomultiplicador; B) fuente de irradiación de Sr^{90} ; C) apertura para colocar muestras; d) Unidad de control.



Figura 23. Carrete del sistema Risø donde se muestran polvos sintetizados sobre los portamuestras.

Caracterización de luminiscencia persistente (Afterglow)

La caracterización de luminiscencia persistente se llevó a cabo utilizando un lector automatizado marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr . Para llevar a cabo el estudio de luminiscente persistente se irradió la muestra a diferentes dosis en el rango de 0.5-256 Gy, posteriormente se dejó la muestra 10 minutos sin calentar, solamente con el fotomultiplicador abierto para recibir la emisión de luz del material.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de ópalo.

A partir de la reacción R1 se obtuvieron 0.9168 gramos de ópalo, y a partir de la reacción R2 se obtuvieron 0.890 gramos, con lo que el rendimiento experimental para R1 fue de 86 % y para R2 de 83 %.

Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 24, se muestra la imagen de MEB de los polvos obtenidos en las reacciones R1 y R2. En la Figura 24a se muestra la imagen del polvo obtenido a partir de la reacción R1 a una magnificación de 1000 X, observándose aglomerados de diversos tamaños, de aproximadamente 15-40 μm . La figura 24b correspondiente a la reacción R2 muestra que el material está compuesto por aglomerados de pequeñas partículas de forma esférica.

En la figura 25 se muestra la imagen del producto de la reacción R2 amplificada a 5000 X (figura 25a) y 10000 X (figura 25b). En la imagen se observa más claramente que las partículas que conforman los aglomerados son esféricas, con tamaños muy homogéneos de aproximadamente 200 nm. Así, el uso del surfactante permite controlar la morfología y el tamaño de partícula, y por lo tanto puede conducir a una mejor modulación de las propiedades del material para aplicaciones específicas. Por ejemplo, las propiedades ópticas que se relacionan con la presencia de niveles localizados dentro de la banda prohibida, en particular los picos de termoluminiscencia, pueden ser más intensos y menos dispersos.

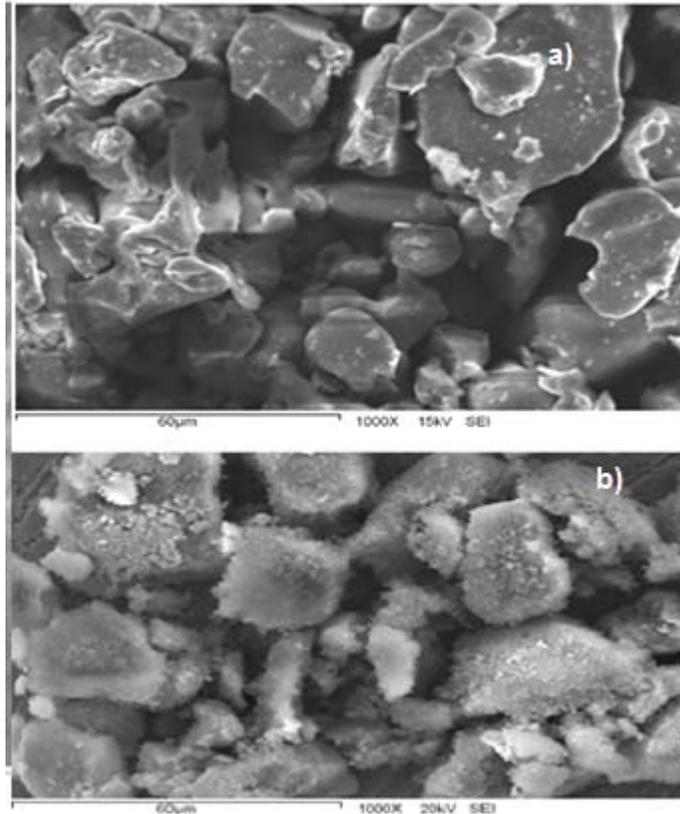


Figura 24. Imágenes de MEB a 1000X de amplificación de ópalos sin tratar térmicamente, a) ópalo R1 con aglomerados de diferentes tamaños y b) Reacción R2 donde se alcanzan a observar partículas esféricas.

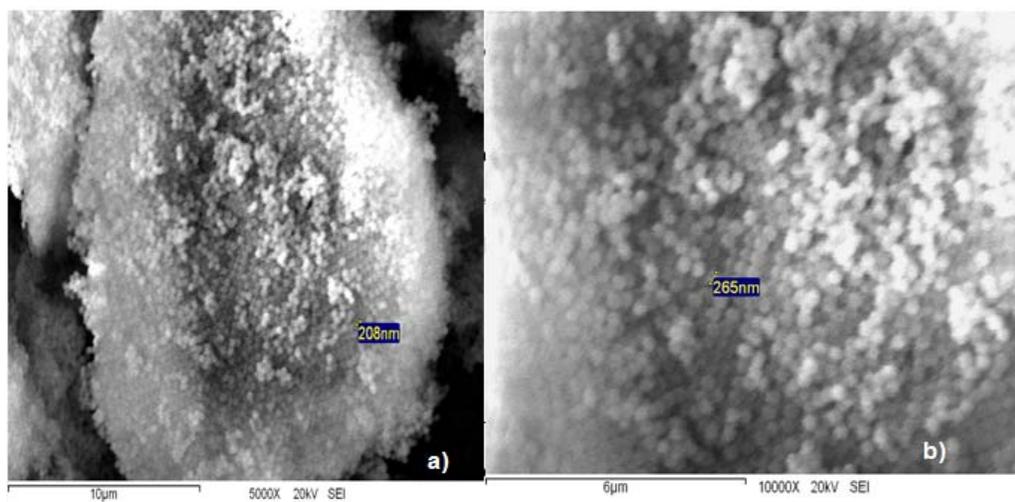


Figura 25. Imágenes de MEB donde se visualizan claramente las morfologías de las partículas de ópalo de la reacción R2. a) 5000X, b) 10000X.

Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Se realizó el análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva. Los espectros se muestran en la figura 26, donde se observa que las muestras R1 (figura 26a) y R2 (figura 26b) presentan una composición química de 47 % Silicio y 53 % Oxígeno, lo que confirma la alta pureza de los materiales sintetizados por el método SFB, así como la nula presencia de polietilenglicol en la muestra R2.

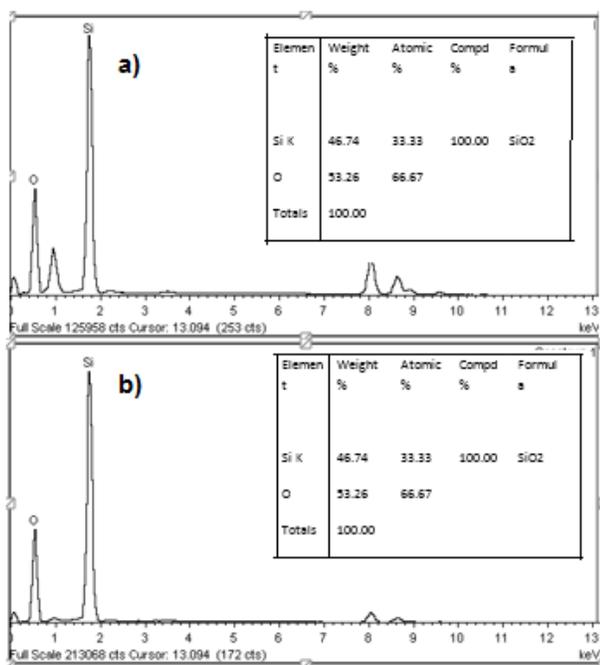


Figura 26. Espectros de energía de dispersión a) Composición química de la muestra R1, b) Composición química de la muestra R2.

Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La caracterización por IR muestra las vibraciones moleculares de los enlaces químicos presentes en las muestras. En la Figura 27 se muestran los espectros de IR de las muestras obtenidas a partir de las reacciones R1 y R2 sin tratamiento térmico. En la figura 27 se observan bandas de absorción alrededor de los 3200 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones del grupo funcional OH, por otro lado aparece a 1600 cm^{-1} una banda característica de flexión tipo tijera, ambas vibraciones adjudicadas a la presencia de moléculas de H_2O .

Además, aparecen picos cerca de 1100, 790 y 480 cm^{-1} comunes en silicatos con átomos de silicio coordinado tetraédricamente. La banda ubicada aproximadamente en 1100 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si; la vibración simétrica de Si-O se presenta en 795 cm^{-1} y 480 cm^{-1} . La banda a 990 cm^{-1} es característica de los grupos hidroxilos enlazados formando el grupo silanol (Martínez, 2002).

En la figura 28 se muestran los espectros de IR de las muestras obtenidas a partir de la reacción R1 y R2, después del tratamiento térmico a 840 °C durante 2 horas a una razón de calentamiento 2 °C/ min. Se puede observar la desaparición de la banda de 990 cm^{-1} y la disminución de la intensidad de la banda de absorción a 3200 cm^{-1} . Los resultados muestran que el contenido de H_2O disminuye en los ópalos obtenidos a partir de ambas reacciones.

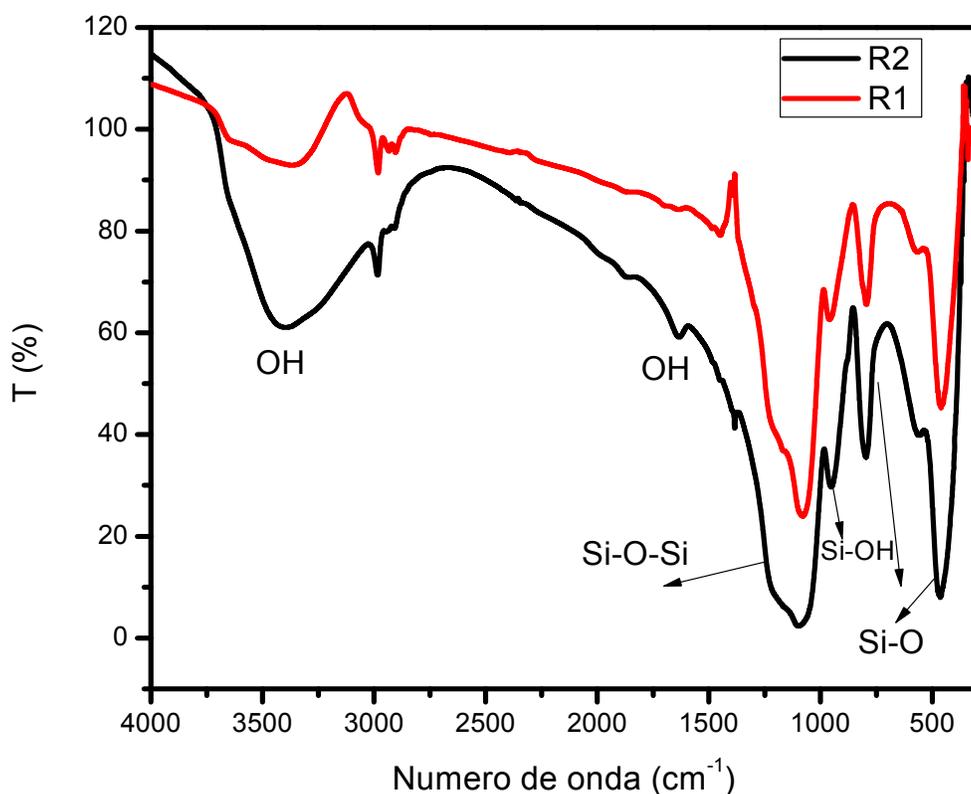


Figura 27. Espectro de IR antes del tratamiento térmico.

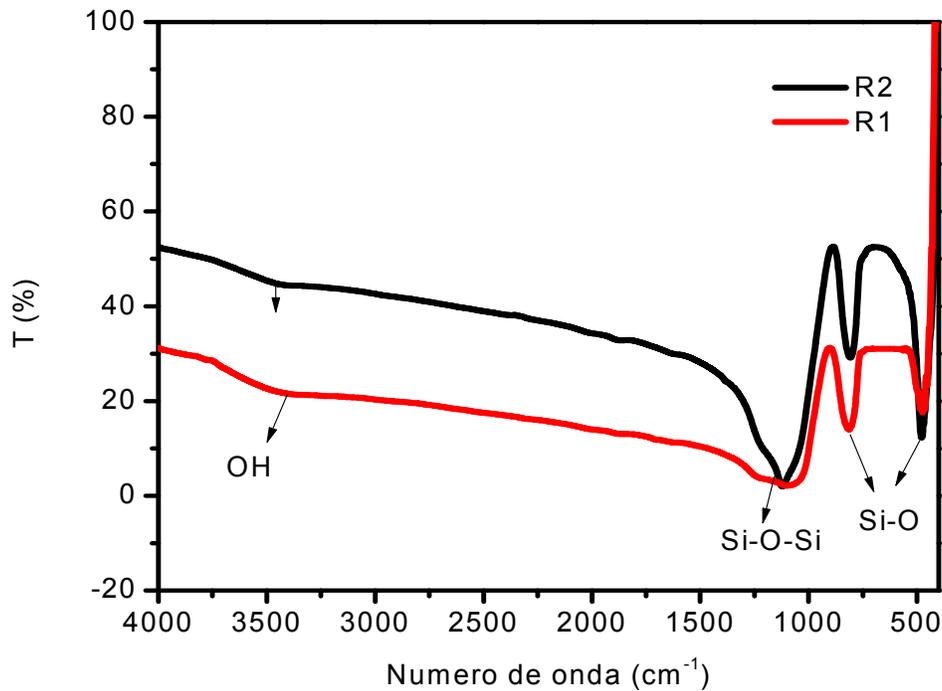


Figura 28. Espectro de IR después del tratamiento térmico a 840 °C durante dos hora a una razón de calentamiento de 2 °C/min.

Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de los ópalos sintetizados a partir de las reacciones R1 y R2 se muestran en la figura 29. Las líneas verticales de color negro muestran el patrón de difracción de referencia ICDD # 30-0449, correspondiente a la fase cristobalita. Los patrones de difracción de los ópalos obtenidos de ambas reacciones muestran picos en el rango de $2\theta \approx 20-24^\circ$, que coinciden con los patrones de la referencia, correspondientes a la fase cristobalita. Adicionalmente se observa un pico a $2\theta \approx 19^\circ$, el cual se atribuye a la fase tridimita (Guthrie y Dish., 1995). Así, los ópalos obtenidos presentan una estructura tipo CT (ópalo con apilamientos cristobalita y tridimita). Se puede observar que el uso de polietilenglicol como surfactante no afecta la estructura cristalina de los ópalos.

En la figura 30 se muestra el patrón de DRX del ópalo obtenido a partir de la reacción R2 antes y después de ser tratado térmicamente. Se puede observar que no hay cambios apreciables entre ambos patrones de DRX. Así, no se observa un cambio de estructura cristalina ya que la temperatura de transición para un cambio de fase es mayor que la temperatura de tratamiento usada. Tampoco se observa un incremento de la cristalinidad del ópalo tratado térmicamente debido al corto de tiempo de tratamiento térmico.

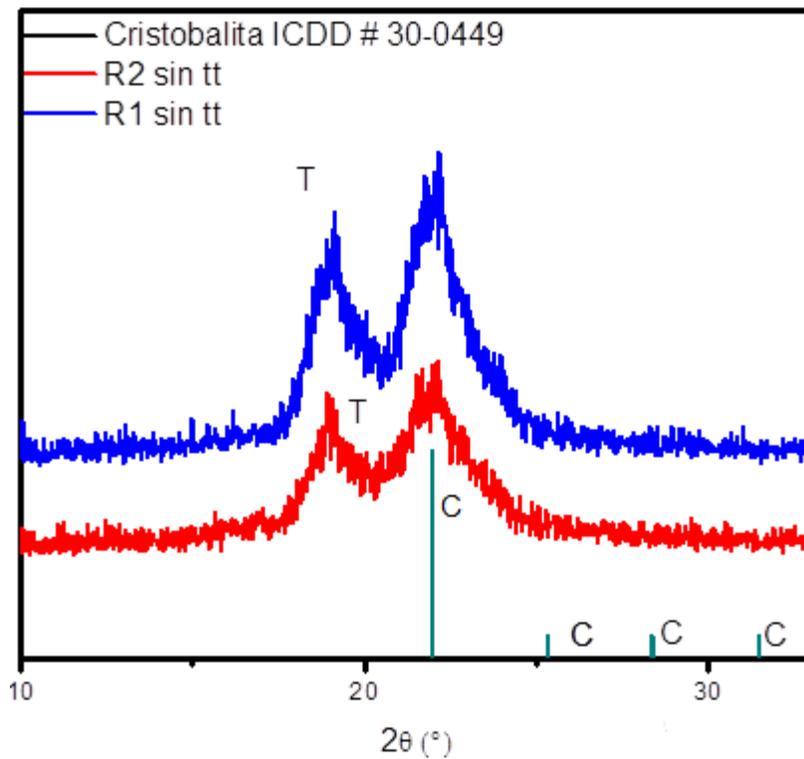


Figura 29. Difractograma de ópalos obtenidos mediante las reacciones R1 y R2.

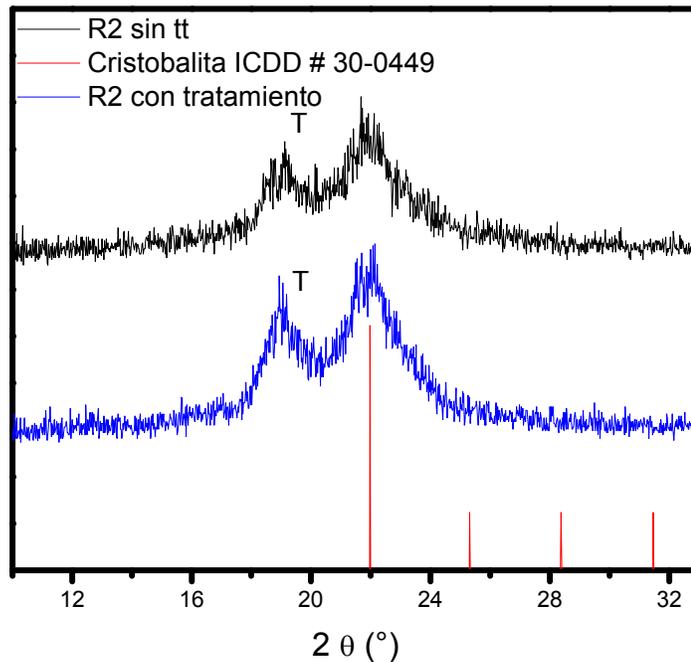


Figura 30 Difractograma de ópalo obtenido antes y después de recibir tratamiento térmico a 840 °C durante dos horas a una razón de calentamiento de 2°C/min.

Termoluminiscencia

En la figura 31 se presenta la curva de brillo termoluminiscente de una muestra de ópalo obtenido a partir de la reacción R1, y posteriormente tratado térmicamente. La curva de brillo del ópalo, obtenida después de ser expuesto a 128 Gy de radiación beta, presenta únicamente un máximo de TL localizado alrededor de 110 °C. La TL localizada por debajo de 150 °C está asociada a estados de atrapamiento de baja energía de activación, que dan lugar al fenómeno de luminiscencia persistente o *afterglow*. Si el *afterglow* es suficientemente intenso y proporcional a la dosis de irradiación, puede ser aprovechado para dosimetría no termoluminiscente de tiempo real. Además de la emisión de TL con máximo en 110 °C, puede observarse emisión termoluminiscente en todo el rango de temperaturas en que se obtuvieron

las curvas de brillo, incluyendo a temperaturas mayores a 200 °C. Los estados localizados en la banda prohibida asociados a la emisión de TL a temperaturas mayores que 200 °C son considerados trampas de electrones estables a temperatura ambiente.

En la figura 32 se presenta una curva de brillo de ópalo obtenido a partir de la reacción R2. La forma de la curva de brillo es similar a la curva de brillo del ópalo obtenido a partir de la reacción R1, pero con una intensidad aproximadamente 40 veces mayor. El aumento en la intensidad de la TL en el ópalo R2 puede atribuirse a la morfología y tamaño de partícula más homogéneos observados en las imágenes obtenidas por MEB.

A partir de las imágenes obtenidas por MEB y de las curvas de brillo termoluminiscente de ópalos obtenidos por las reacciones R1 y R2, concluimos que la incorporación del surfactante permite uniformizar la morfología y tamaño del ópalo, lo que a su vez permite incrementar la sensibilidad termoluminiscente en un factor de alrededor de 40, manteniendo la forma de las curvas de brillo. La mayor sensibilidad de la TL del ópalo obtenido a partir de la reacción R2 permite una mejor detección de la luminiscencia persistente, al mejorar la relación señal/ruido, lo que permitiría la medición de dosis menores con el ópalo sintetizado mediante la reacción R2.

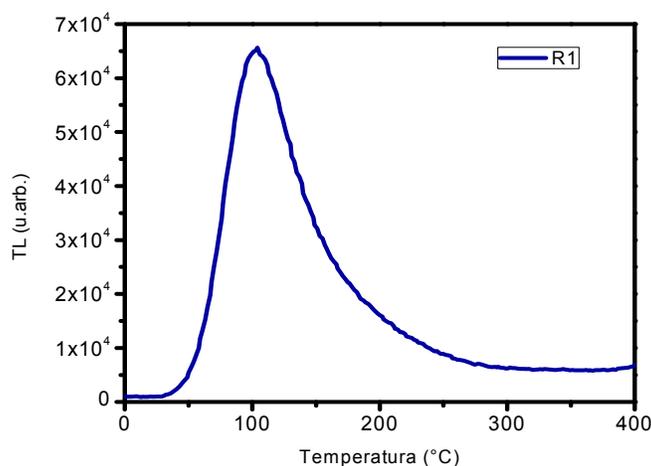


Figura 31. Curva de brillo termoluminiscente del ópalo sintetizado en la reacción R1 a una dosis de irradiación de 128 Gy con partículas beta.

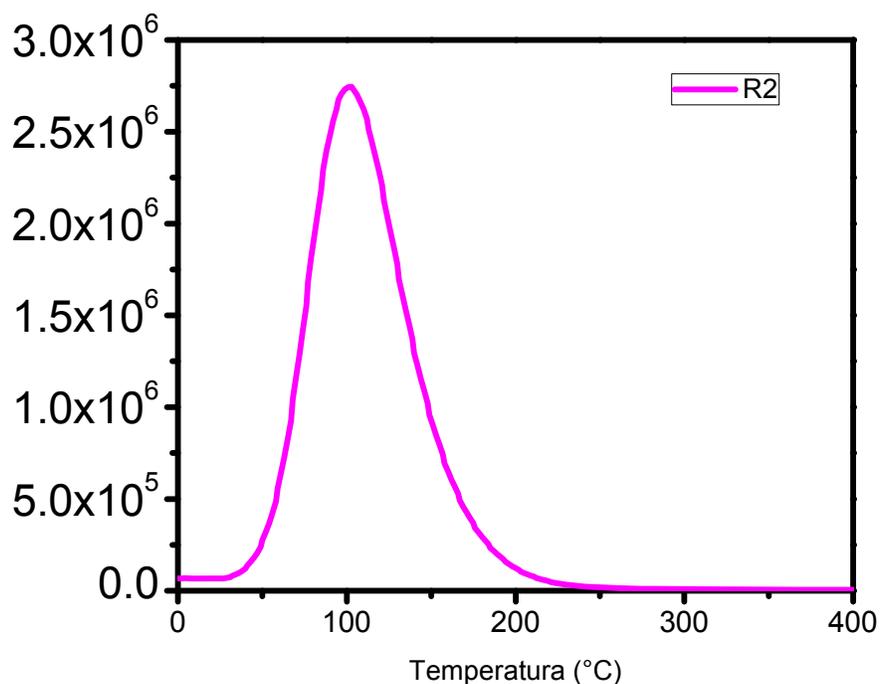


Figura 32. Curva de brillo termoluminiscente del ópalo sintetizado en la reacción R2 a una dosis de irradiación a 128 Gy con partículas beta.

En las figuras 33 y 34 se muestran las curvas de brillo obtenidas después de exponer ópalo R1 y ópalo R2, respectivamente, a irradiación con partículas beta a diferentes dosis en el rango desde 0.5 hasta 256 Gy. Como se observó anteriormente (figuras 33 y 34), la forma de las curvas de brillo y la posición del máximo no cambia entre los dos ópalos, pero si la intensidad de la TL. La forma y la posición del máximo de emisión de las curvas de brillo tampoco se modifican al aumentar la dosis de irradiación, por lo que puede considerarse que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden.

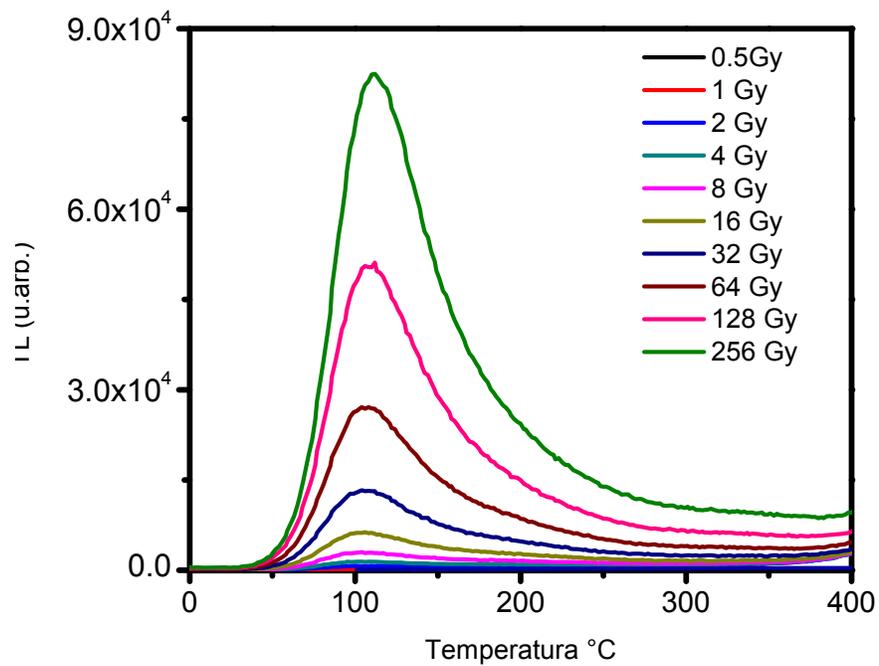


Figura 33. Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo R1 obtenidas al ser expuesto a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

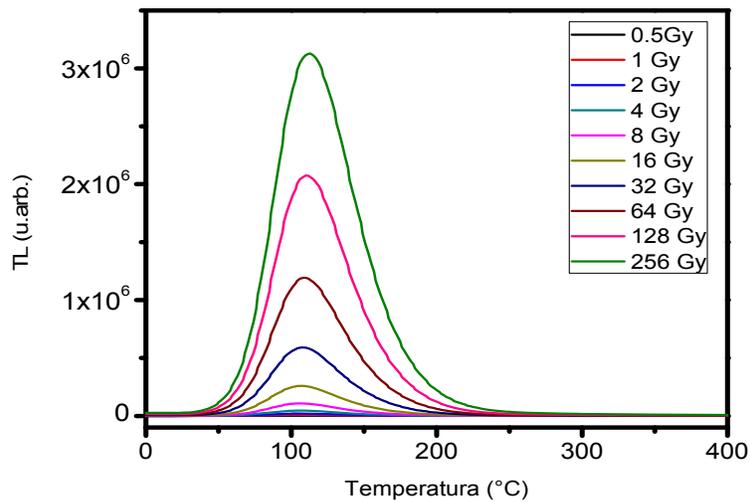


Figura 34. Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo R2 obtenidas al ser expuesto a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

Para ambos ópalos se observa que la TL se incrementa al aumentar la dosis de irradiación, sin apreciarse indicios de saturación para las dosis utilizadas. Sin embargo, la posición del máximo permite anticipar que la mayor parte de la TL se desvanece rápidamente a temperatura ambiente, por lo que no analizamos en detalle el comportamiento de la TL integrada de los ópalos en función de la dosis, ya que al ser inestable no resulta de interés para dosimetría termoluminiscente.

La mayor sensibilidad de la TL del ópalo R2 permite también una mejor detección de la TL a temperaturas mayores que 200 °C. Si bien por la posición del máximo de TL es de esperarse un intenso afterglow, pasado el tiempo suficiente (del orden de horas), pudiera mantenerse la TL a mayores temperaturas, lo que permitiría, en caso de cumplir ciertas características deseables, utilizar el ópalo sintetizado también como dosímetro termoluminiscente convencional, no solo para dosimetría de luminiscencia persistente.

Debido al aumento en la TL del ópalo R2 respecto a la del ópalo R1, en la figura 34 que muestra la curva de brillo de ópalo R2 no se aprecia la señal de TL a las temperaturas más altas (mayores que 200 °C), pero una modificación en la escala permite apreciarla claramente, como puede verse en la figura 35. En esta figura puede apreciarse en detalle la TL del ópalo R2 a temperaturas mayores que 200 °C. Para aplicación de un material como dosímetro termoluminiscente, es aceptado que el intervalo de 200 a 250 °C es el mejor intervalo para la detección de la TL. Sin embargo, en los ópalos obtenidos en este trabajo la intensa emisión a 110 °C afecta por traslape a la TL que pudiera medirse a 200 °C y a temperaturas un poco mayores.

A temperaturas suficientemente alejadas de 100 °C podemos esperar la TL sea menos afectada por un traslape de la emisión más intensa. En particular, la TL a 300 °C puede considerarse con muy buena probabilidad de no traslaparse con los picos más intensos a las menores temperaturas, y al estar asociadas a trampas más profundas, pudieran ser más estables, lo que permitiría utilizar esa parte de la curva de brillo para medir y guardar la información de la historia de dosis de radiación recibidas por el material por periodos de tiempo prolongados, siendo útil así para dosimetría termoluminiscente.

En la figura 36 se muestra la gráfica de la intensidad de TL del ópalo R2 medida a 300 °C, como función de la dosis de irradiación. Puede observarse que depende (la TL a 300 °C)

linealmente de la dosis en todo el intervalo de dosis utilizadas. Con la reserva de realizar mayores estudios sobre las características de la TL del ópalo R2, este resultado permite concluir que es un material fósforo con potencial aplicación tanto en dosimetría de luminiscencia persistente como en dosimetría termoluminiscente. La linealidad de la TL a 300 °C que se obtiene en el ópalo R2 es un hecho notable, ya que permitiría una calibración y estimación de dosis muy simplificada respecto a otros materiales dosimétricos, en los que es necesario un complicado proceso de deconvolución computarizada de las curvas de brillo para estimar la dosis a partir de la medición de la TL.

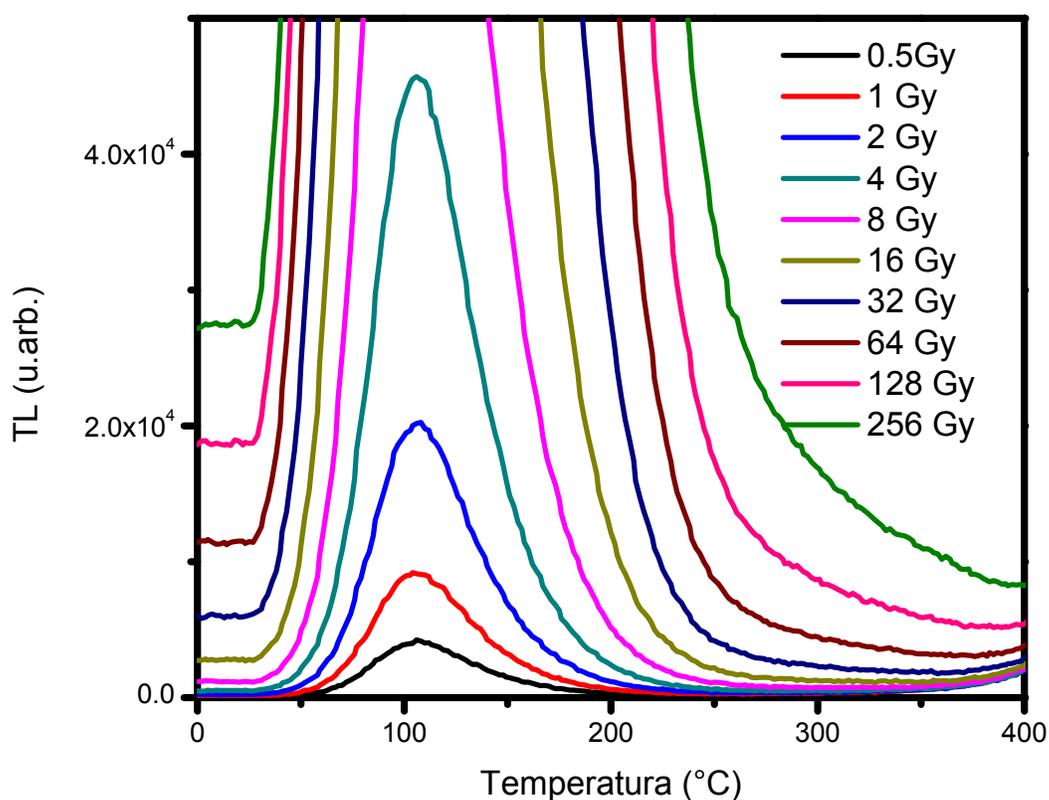


Figura 35. Curvas de brillo termoluminiscente de ópalo obtenido mediante la reacción R2, obtenidas después de exposición a diferentes dosis de irradiación con partículas beta. La escala vertical se seleccionó de manera que se pueda apreciar la termoluminiscencia a temperaturas mayores que 200 °C.

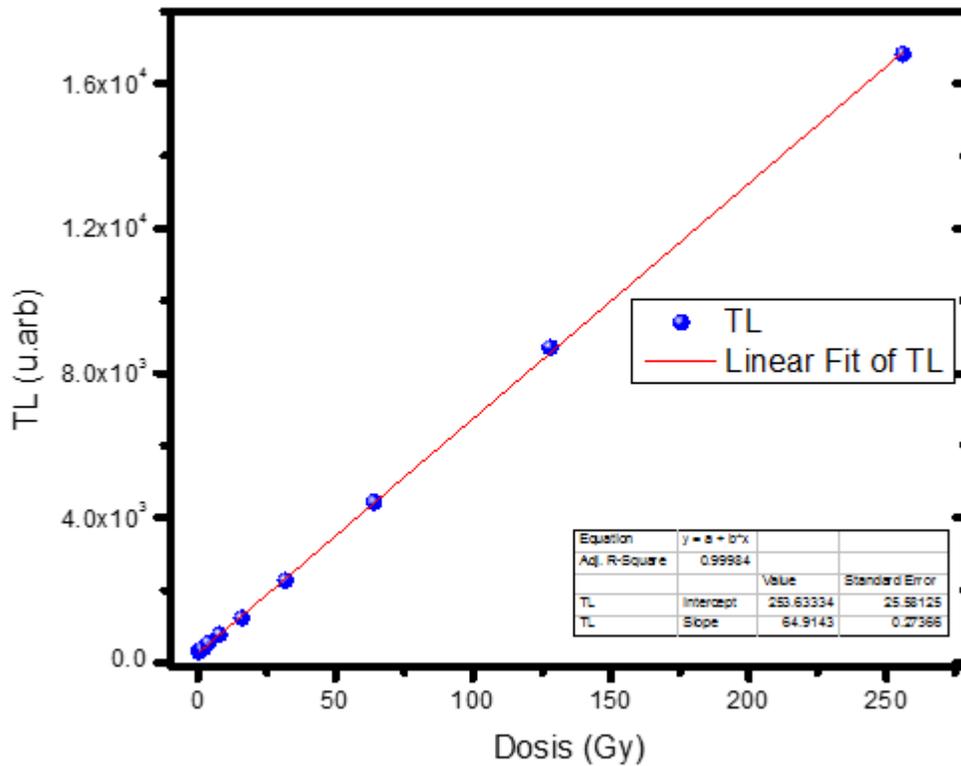


Figura 36. Intensidades de TL medidas a 300°C como función de dosis de irradiación. La línea continua muestra el ajuste lineal de los datos.

Afterglow.

En la figura 37 se muestran las curvas de decaimiento de la luminiscencia persistente de ópalo sintetizado por la reacción R1, medidas en los primeros 6 min después de ser irradiado con partículas beta a diferentes dosis desde 0.5 hasta 256 Gy. Puede observarse una buena definición de las curvas desde la dosis menor utilizada, con un aumento de la intensidad de las curvas a medida que se incrementa la dosis, manteniendo la forma. La intensidad registrada en estas curvas de brillo se debe a la recombinación de electrones atrapados durante la irradiación que al quedar en trampas poco profundas, son estimulados térmicamente con la temperatura ambiente. La integral bajo las curvas son proporcionales a la dosis a la que la muestra fue expuesta.

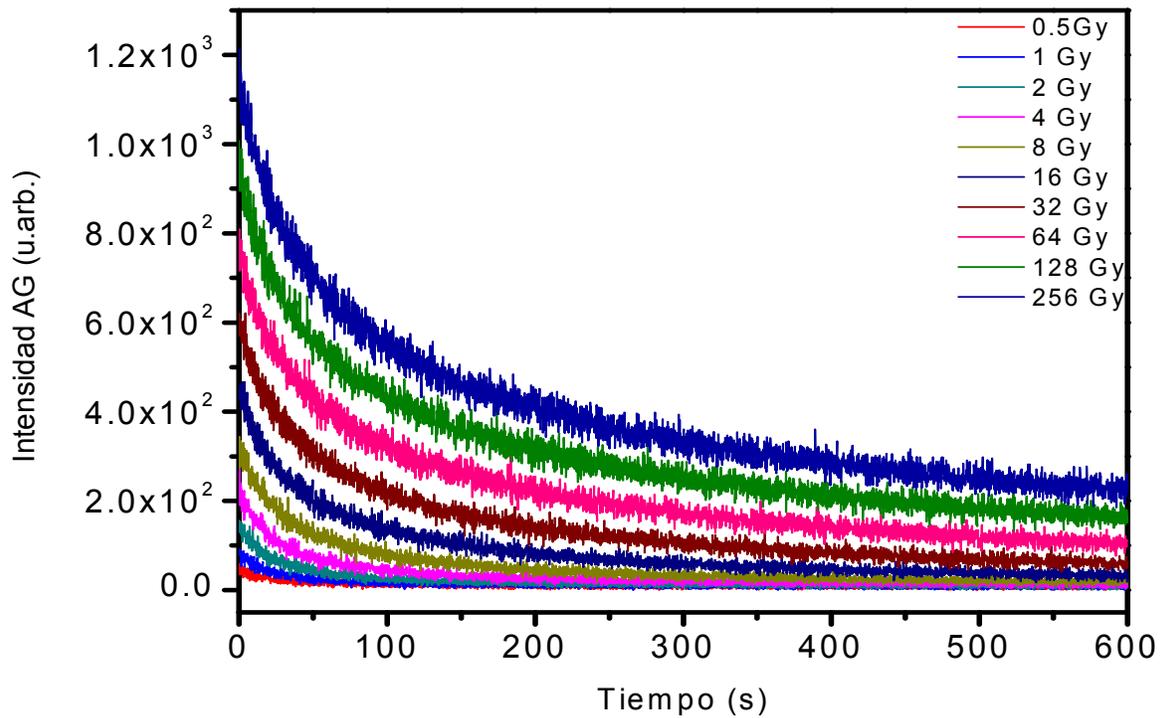


Figura 37. Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente (afterglow) obtenidas al exponer ópalo R1 diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

En la figura 38 se muestra la integral (área bajo la curva) de las curvas de decaimiento de luminiscencia persistente de ópalo R1 mostradas en la figura 37. Si se considera el rango completo de dosis estudiadas, se observa un comportamiento sublineal, es decir, la intensidad de luminiscencia persistente se incrementa en menor proporción que la dosis, con indicios de saturación para dosis mayores que 100 Gy. En la gráfica del recuadro interior, puede notarse que aún a las dosis más bajas persiste la respuesta sublineal.

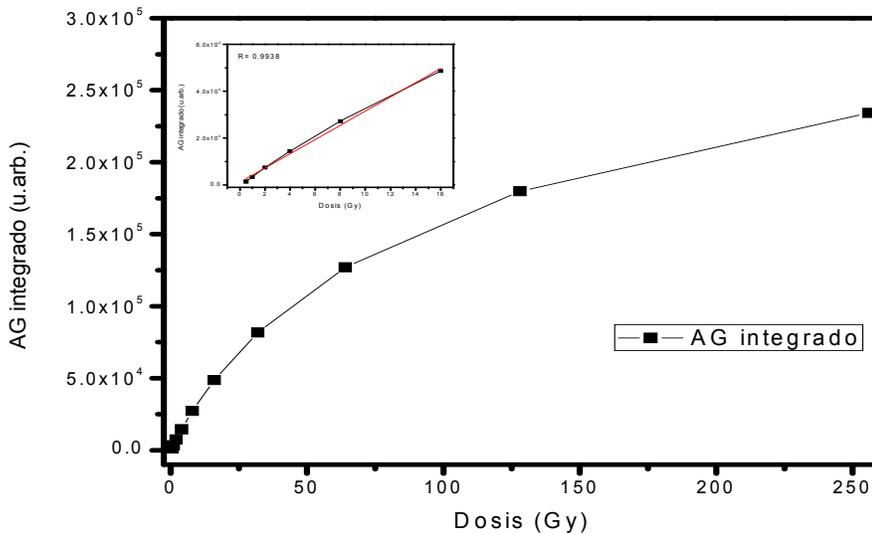


Figura 38. Afterglow integrado como función de la dosis en el intervalo desde dosis de 0.5 hasta 256 Gy de irradiación beta. En la esquina superior izquierda se observa la linealidad a dosis bajas.

En la figura 39 se muestran las curvas de decaimiento de la luminiscencia persistente de ópalo sintetizado por la reacción R2, medidas en los primeros 6 min después de ser irradiado con partículas beta a diferentes dosis desde 0.5 hasta 256 Gy. Puede observarse una definición mejor de las curvas que para el ópalo R1, con un aumento de la intensidad de las curvas a medida que se incrementa la dosis, sin cambio en la forma. La mejora en la definición de las curvas de decaimiento del ópalo R2 se deben al aumento de la razón señal/ruido mencionada anteriormente, al haberse incrementado la emisión en un factor de alrededor de 40.

El aumento en la intensidad no es la única mejora en las características del ópalo R2 respecto a las del ópalo R1 para fines dosimétricos, ya que como se puede observar en la figura 40, que muestra la integral (área bajo la curva) de las curvas de decaimiento de luminiscencia persistente de ópalo R2 mostradas en la figura 39. Si se considera el rango completo de dosis estudiadas, se observa un comportamiento también sublineal como en el caso del ópalo R1, pero la tendencia a la saturación se inicia a dosis mayores, y para las dosis menores hasta 32 Gy se observa una respuesta lineal, es decir que por lo menos hasta dosis alrededor de 32 Gy la luminiscencia persistente integrada es directamente proporcional a la dosis de irradiación, lo que permitiría una calibración directa para utilizar el ópalo sintetizado por la reacción R2 para dosimetría en tiempo real.

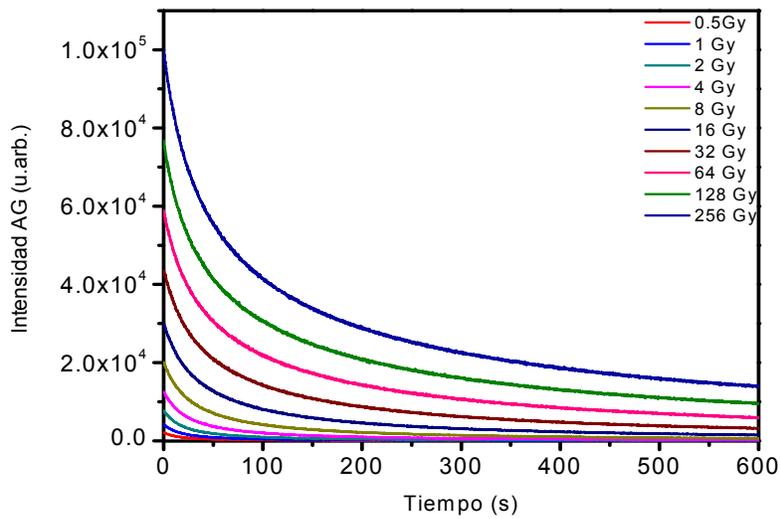


Figura 39. Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente (afterglow) obtenidas al exponer ópalo R2 a diferentes dosis de irradiación con partículas beta.

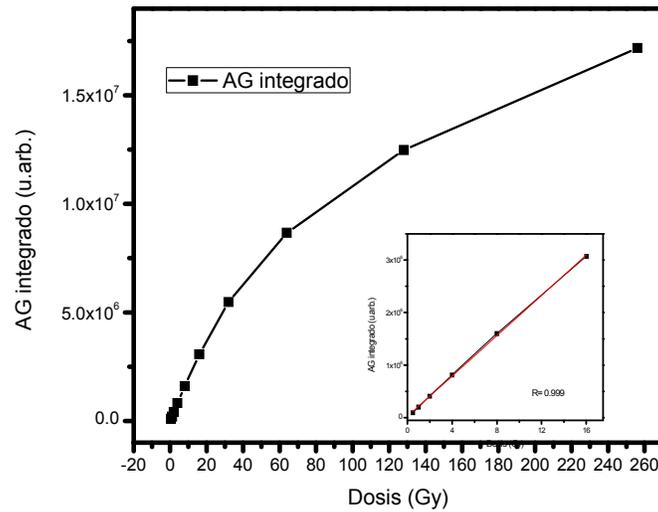


Figura 40. Luminiscencia persistente integrada en función de la dosis en el intervalo desde dosis desde 0.5 hasta 256 Gy de irradiación beta. En el recuadro interior se muestra la gráfica correspondiente a dosis bajas, de 0.5 a 32 Gy.

Reusabilidad

La figura 41 muestra la luminiscencia persistente integrada y normalizada, de ambos tipos de ópalo, medida en 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura sobre la misma muestra después de 200 Gy de exposición. Puede observarse que la variación es menor para el ópalo R2. En ambas muestras se observa una sensibilización, que puede deberse a daño permanente en el material por la dosis utilizada, ya que para dosis alrededor de 200 Gy, la respuesta de luminiscencia persistente con la dosis no es lineal. Para R1, que no presenta respuesta lineal ni a las dosis más bajas se observa la mayor variación.

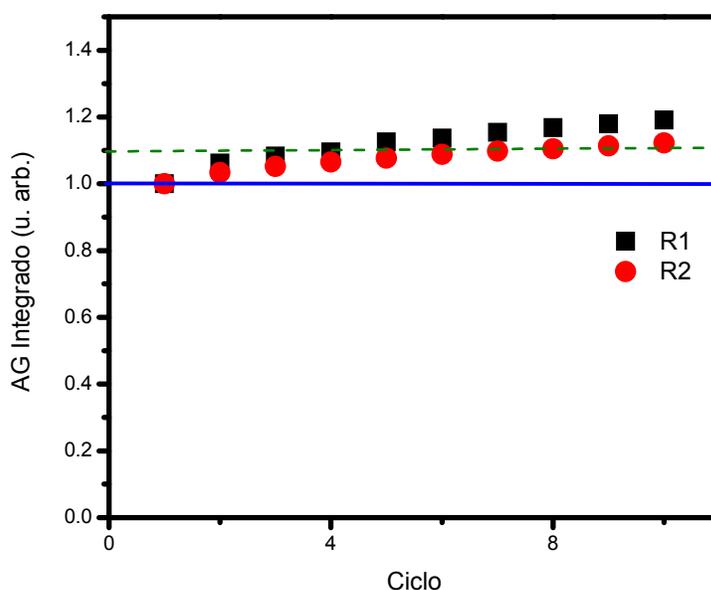


Figura 41. Reproducibilidad de la luminiscencia persistente integrada en 10 ciclos sucesivos, para los ópalos sintetizados mediante las reacciones R1 y R2.

Dosis mínima detectable (DMD)

La dosis más baja que puede ser detectada por un material, corresponde a la intensidad de termoluminiscencia significativamente mayor, a la intensidad que presenta una muestra sin irradiar. Para objetivos de estandarización, se toma también como tres veces la desviación estándar de las lecturas de TL previas a la irradiación (background), dado en unidades de dosis

absorbida (Gy). Esta dosis mínima es variable, debido a que no solo depende de la sensibilidad intrínseca del material, sino que también del tamaño del detector, la sensibilidad del equipo lector, así como de los tratamientos térmicos y dosis de irradiación a los cuales ha sido previamente expuesto.

Para obtener la DMD, es necesario transformar las lecturas obtenidas en dosis absorbida. Para esto, se necesita calcular el factor de calibración del lector de TL, Φ_c , el cual está dado por la relación entre la dosis de calibración D_c , dividida por el valor promedio de las lecturas netas de TL \bar{M} :

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

donde, D_c es la dosis de calibración, N es el número de dosímetros termoluminiscentes (TLDs), M_i es la lectura del *i-esímo* TLD y M_{0i} es la lectura del *i-esímo* TLD antes de ser irradiado.(Furetta, 2003).

Se calculó la dosis mínima detectable mediante luminiscencia persistente, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 4. Dosis mínima detectable para las muestra R1 y R2

Muestra	DMD
R1	0.18 Gy
R2	0.002 Gy

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron nuevos nano-ópalo por el método de Stóber-Fink-Bohn mediante dos diferentes condiciones de reacción, R1 y R2. Cuando se utilizó polietilenglicol como surfactante (reacción R2), se obtuvieron nanopartículas de ópalo, de tamaño y morfología uniformes, a diferencia del ópalo obtenido a partir de la reacción R1.

Las propiedades dosimétricas del ópalo se mejoraron al controlar la morfología y la distribución de tamaño de partícula con la incorporación del surfactante (reacción R2), obteniéndose una respuesta lineal de la luminiscencia persistente hasta 16 Gy.

Además, para el ópalo R2, se encontró una dependencia lineal de la intensidad termoluminiscente a 300 °C en función de la dosis. Estos resultados son muy notables, ya que se puede llevar a cabo una calibración sencilla y una estimación directa de la dosis, a diferencia de otros materiales dosimétricos en los que para estimar la dosis se requiere de complicados procesos de deconvolución computarizada de las curvas de brillo.

Las características de la termoluminiscencia del ópalo sintetizado por la reacción R2 permiten concluir que es un fósforo con potencial aplicación tanto en dosimetría de luminiscencia persistente como en dosimetría termoluminiscente. Este material puede ser aplicado en las áreas de dosimetría médica, tomando en cuenta que además es un material biocompatible y por los intervalos de dosis que pueden ser detectados.

El método utilizado para la síntesis de los ópalos estudiados es un método químico de bajo costo, fácilmente escalable si se requiriera su implementación para producción industrial, lo cual representa una ventaja considerable respecto a otros métodos de síntesis de materiales para uso dosimétrico.

PERSPECTIVAS

Realizar un estudio de la estabilidad de la TL del ópalo tipo R2 a 300 °C, a diferentes tiempos después de la irradiación.

Llevar a cabo un estudio de la reusabilidad de las muestras de ópalo sintetizadas, utilizando en cada ciclo una dosis menor que la utilizada en la presente tesis, con el propósito de que la dosis utilizada no esté cerca de la dosis de saturación.

Realizar la síntesis de nano-ópalo con diferentes tamaños de partícula, variando las condiciones de reacción.

Estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia persistente.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar-Reyes, B. O., Ostrooumov, M., Fritsch, E. Rev. Mex. Cienc. Geol. 22 (3) (2005) 391-400
- Anderson K.L, Rawlings R, Alexander J,. 1998. *Ciencia de los Materiales*, LIMUSA, Segunda edición. México.
- Askeland, Donald R. 1998., *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercer edición, thomson editores.
- Azorín J. 1994., *Introducción a la Física Nuclear*. Ediciones Científicas AZVEG S. A. de C. V. México.
- Bemski G. 1970. *Semiconductores*. Secretaria general de la organización de los estados americanos, washington, D,C.
- Bogush G.H, Zukoski C.F. J. Colloid Interface Sci. 142, 1 (1991).
- Borbón, H.A. Tesis de licenciatura 2008, Universidad de Sonora, México.
- Brinker j., G. W. Sherer. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Ed. Academic Press, San Diego 1990.
- Brito, H. F., Hölsä, J., Jungner, H., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., Rodrigues, L. C. V. Opt. Mater. Express2 (3) (2012) 287.
- Burrue SE. 2009., Tesis de Doctorado, Universidad de Sonora, Sonora, México.
- Burrue SE. 2004., Tesis de Maestria, Universidad de Sonora, Sonora, México.
- Castro. 2003., *Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones sol-gel*. Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Ceramica y Vidrio (CSIC) 2003.

Chang R. 2010. Química. Decima edición Mc Graw Hill., México, D,F

Chang S.Y., Ring T.A.. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane ethanol and water. Journal of Non-crystalline Solids 1992;48:47

Furetta, C., 2003 Handbook of Thermoluminescence, first ed. World Scientific, Singapore

Furetta, C. Questions and Answers on Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL). World Scientific. 2008.

Furetta C., Weng P.S., Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific, Singapore, 1998.

Fritsch E., Gaillou E., B. Rondeau, A. Barreau, D. Albertini, M. Ostroumov, Journal of Non-Crystalline Solids. 352, 3957 (2006).

Guthrie G., JR, Dish., David, Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT, American Mineralogist, Volume 80, pages 869-872, 1995

Hernández-Ortiz Marlen, Laura S Acosta-Torres, Genoveva Hernández-Padrón, Alicia I Mendieta, Rodolfo Bernal, Catalina Cruz-Vázquez and Victor M Castaño. BioMedical Engineering OnLine, 11:78, (2012).

Iriqui GL. 2011., Tesis de Maestria, Universidad de Sonora, Sonora, México

Klein L. C. (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes. Ed. Noyes Publications, New Jersey, usa.

Mangonon PL. 2001. Ciencias de materiales selección y diseño. Primera edicion, pearson, Edo, de México

McKeever, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press (1985). 1-40, 132.

McKeever S. W. S., Mascovitch M., Townsend P. D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Ed. Nuclear Technology Publishing. 1997.

Moro Vallina M.. *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*. Madrid. 2005.

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

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

Pávlov V, *Jojlov AF*. 1987. *Física del estado sólido, primera edición*. Mir, Moscú [10]

Pérez Salas, R., Meléndrez, R., Aceves, R., Barboza-Flores, M. Appl. Phys. Lett. 63 (22)(1993)3017-3019.

Regalado Raya Rigoberto, Materiales TiO_2/SiO_2 sintetizados mediante sol-gel, tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo

Roth Puericultor, La enciclopedia, primera edición, tomo 17, E.d Salva editores.

Sakka,S., K. Kamiya. The sol- gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-crystalline Solids* 1982;48:31

Sánchez,C., J. Livage. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-crystalline Solids* 1988;100:65

Smith WF. 2004. Ciencia e ingeniería de materiales, tercera edición. Aravaca, madrid, 15-73 p

Stöber W., Fink A., Bohn E. J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).

Vazquez,D. Tesis de doctorado 2000, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolas de los Garza, N.L.

UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly with Scientific Annexes. Sources and Effects of Ionizing Radiation. New York, United Nations, 1993.

