

# UNIVERSIDAD DE SONORA

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

**Síntesis de Nuevos Fósforos de Óxido de Lantano y sus  
Derivados por el Método de Solución en Combustión y sus  
Propiedades de Luminiscencia Térmicamente Estimulada**



**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el título de:

**QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO**

Presenta:

**MIGUEL FRANCISCO AGUIAR MIRANDA**

Hermosillo, Sonora

DICIEMBRE DE 2013

# 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

## DEDICATORIAS

*A mis padres, por darme su infinito apoyo siempre, por ser ejemplo de perseverancia en la vida y por su amor incondicional, son mi ejemplo a seguir mi logros son sus logros, gracias por inculcarme sus valores y por darme una buena educación.*

*A mis hermanos Carlos y Christopher por todo lo que hemos vivido como familia y estar siempre ahí.*

*A mis amigos Rigoberto, Oziel, Uriel, Fernando, Emilio, Jesús y José Luis, los 7M gracias por estar a mi lado y compartir tantas experiencias son mi segunda familia mis hermanos.*

*A Uri Cecilia Sánchez Valenzuela mi novia gracias por tu apoyo incondicional y sobre todo por creer en mí, te amo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. Víctor Orante Barrón por compartir todos sus conocimientos y sobre todo su amistad y confianza, gracias por todo Doc.*

*A los químicos de la Procuraduría General de Justicia del Estado gracias por la oportunidad que me dieron y por compartir su conocimiento conmigo y sobre todo la confianza que me han brindado*

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
FORMA DE APROBACIÓN	2
DEDICATORIAS	3
AGRADECIMIENTOS	4
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABLAS	11
HIPÓTESIS	12
OBJETIVOS	13
Objetivo General	13
Objetivos Particulares	13
RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	16
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	18
Síntesis en Combustión	18
Coeficiente Estequiométrico Elemental	19
Microscopia Electrónica de Barrido	20
Información obtenida por irradiación de electrones	21
Principio de magnificación	22
Aplicaciones del Microscopio Electrónico de barrido	23
Difracción de Rayos X	24
El descubrimiento de la difracción	25
Fundamento de la Técnica de Difracción de Rayos X	26
Producción de Rayos X	27
Aplicaciones	30
Aspectos Físicos Fundamentales de la Termoluminiscencia	31
Procesos Luminiscentes	31
Trampas y Centros de Recombinación	34
Modelos Termoluminiscentes	37
Propiedades Termoluminiscentes de $\text{La}_2\text{O}_3$ Obtenido mediante Síntesis por Solución en Combustión	40

MATERIALES Y MÉTODOS	41
Síntesis de $\text{La}_2\text{O}_3$	41
Tratamientos Térmicos	41
Caracterización Luminiscente y Estructural	41
Luminiscencia Térmicamente Estimulada	41
Microscopía Electrónica de Barrido	42
Difracción de Rayos X	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
Caracterización Estructural de los Fósforos Obtenidos	43
Propiedades de Termoluminiscencia de los Fósforos Obtenidos	52
CONCLUSIONES	64
PERSPECTIVAS PARA TRABAJOS FUTUROS	66
BIBLIOGRAFÍA	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	La figura indica la magnificación apropiada para la observación de cada objeto. Algunas de las características más importantes del SEM son el aumento fácilmente, gran profundidad de campo, y visualización de la imagen estereográfica .....	21
2	La figura muestra los diferentes tipos de información obtenida y las regiones de donde la información se produce.....	22
3	Los rayos X son una parte del espectro de radiación electromagnética que ocupa la región entre el ultravioleta y los rayos gamma .....	25
4	Espectro de radiación de frenado o <i>Bremsstrahlung</i> mostrando picos de radiación característicos $K_{\alpha}$ y $K_{\beta}$ de un ánodo de Molibdeno .....	28
5	Espectro de radiación del Mo a 35 kV mostrando a la izquierda las líneas $K_{\alpha}$ y $K_{\beta}$ no resueltas y el doblete $K_{\alpha 1}$ , $K_{\alpha 2}$ del lado derecho...	29
6	Excitación de átomos ionizados por medio de transiciones electrónicas de estados de alta energía a estados de baja energía en un modelo atómico .....	30
7	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; $\beta$ es la velocidad de calentamiento; $t_r$ es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia.....	32
8	Curvas de Brillo de material termoluminiscente expuesto a radiación beta. Razón de calentamiento 2 K/s. A cada pico le corresponde	

	una trampa bien definida .....	34
<b>9</b>	Transiciones electrónicas comunes en semiconductores y aislantes cristalinos: (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa .....	36
<b>10</b>	Solución de la ecuación anterior. $T_M$ es independiente de la concentración inicial de los electrones atrapados $n_0$ .....	38
<b>11</b>	Formas de los picos de brillo para cinética de primer orden (I) y de segundo orden (II). La mayor diferencia está relacionada con la parte descendente de la curva .....	39
<b>12</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con $\Phi_e = 1.00$ .....	44
<b>13</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente, obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con $\Phi_e = 1.00$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de <i>lanthanum hydroxide</i> (PDF # 036-1481).....	45
<b>14</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado con $\Phi_e = 1.50$ . Las líneas verticales en azul corresponden al patrón de difracción de <i>lanthanum hydroxide</i> (PDF # 036-1481), mientras que las líneas verticales en rojo corresponden a <i>lanthanum oxide</i> (PDF # 023-0320).....	46
<b>15</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente obtenidos por SCS, utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con $\Phi_e = 1.50$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al	



	patrón de difracción de <i>lanthanum hydroxide</i> (PDF # 036-1481), mientras que las líneas verticales en azul corresponden a <i>lanthanum oxide</i> (PDF # 005-0602).....	47
<b>16</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con $\Phi_e = 1.75$ .....	48
<b>17</b>	Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente, obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con $\Phi_e = 1.75$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de <i>lanthanum hydroxide</i> (PDF # 036-1481).....	49
<b>18</b>	Imágenes de SEM de polvos tratados térmicamente de (a) $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenido con $\Phi_e = 1.00$ , (b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenido con $\Phi_e = 1.50$ y (c) $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenido con $\Phi_e = 1.75$ .....	51
<b>19</b>	Curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de (a) $\text{La}_2\text{O}_3$ obtenido por SCS basado en urea con $\Phi_e = 1.00$ , (b) $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenido por SCS basado en glicina con $\Phi_e = 1.00$ , (c) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenido por SCS basado en glicina con $\Phi_e = 1.50$ y (d) $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenido por SCS basado en glicina con $\Phi_e = 1.75$ . .....	53
<b>20</b>	Curvas de brillo termoluminiscente de tres lotes distintos de reacción de solución en combustión de polvos tratados térmicamente de obtenidos bajo la condición de $\Phi_e = 1.50$ y los mismos parámetros de reacción. Las muestras se expusieron previamente a 100 Gy de radiación beta.....	54
<b>21</b>	Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.00$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de	

	radiación beta.....	55
<b>22</b>	Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de $\text{La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.75$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de radiación beta.....	56
<b>23</b>	Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.50$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de radiación beta .....	57
<b>24</b>	TL integrada en función de la dosis de irradiación de polvos tratados térmicamente de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.5$ . .....	58
<b>25</b>	Altura del pico principal en función de la dosis de irradiación de polvos tratados térmicamente de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.5$ .....	60
<b>26</b>	Curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.5$ . Las muestras se expusieron previamente a 50 Gy de radiación beta con distintos tiempos de espera entre la irradiación y la correspondiente medición de TL.....	61
<b>27</b>	Curva de decaimiento termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ obtenidos por SCS con $\Phi_e = 1.50$ . Se incluye la altura del pico principal en función del tiempo de espera entre irradiación y medición de TL correspondiente.....	62

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Tipos de señales que pueden ser obtenidas por SEM y la información que proporcionan.....	23

## HIPÓTESIS

- I. Al llevar a cabo la síntesis por solución en combustión entre nitrato de lantano y glicina, es posible obtener la fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  directamente sin necesidad de llevar a cabo un tratamiento térmico posterior. La capacidad acomplejante de la glicina como combustible sobre el ión metálico en solución permitirá que se obtenga el óxido deseado desde el proceso inicial de la combustión.
  
- II. Al variar la proporción molar del *oxidante:reductor* en la solución *redox* inicial del proceso de solución en combustión, se podrá modular la señal termoluminiscente de los polvos obtenidos, es decir, se podrán obtener distintas formas de la curva de brillo al cambiar dicha proporción.

## OBJETIVOS

### General

Sintetizar por medio de la técnica de solución en combustión nuevos fósforos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y sus derivados, así como evaluar su potencial aplicación como dosímetros termoluminiscentes.

### Particulares

1. Obtener polvos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y derivados estequiométricos y no estequiométricos por medio de la síntesis de solución en combustión, utilizando distintas proporciones molares de *nitrate de lantano:glicina* y su posterior tratamiento térmico.
2. Evaluar las propiedades termoluminiscentes y estructurales de los polvos obtenidos.
3. Identificar la proporción molar oxidante:combustible que posea las mejores propiedades termoluminiscentes, con el fin de llevar a cabo la caracterización dosimétrica termoluminiscente.

## RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron nuevos fósforos de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$  y  $\text{La(OH)}_3$ , por medio de la técnica de síntesis por solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés), a partir de nitrato de lantano como oxidante y glicina como combustible, empleando distintas proporciones molares de oxidante:combustible. Todos los polvos obtenidos mediante esta técnica se trataron térmicamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h en aire. Los materiales se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y termoluminiscencia (TL).

Se obtuvo la difracción de rayos X de polvos estequiométricos, es decir llevando a cabo el proceso de SCS con una relación molar de oxidante:combustible para un valor del coeficiente estequiométrico elemental,  $\phi_e = 1$ , y no estequiométricos, adquiriendo valores de  $\phi_e = 1.50, 1.75$ , es decir, condiciones deficientes en combustible. En los casos de los polvos tratados térmicamente, donde las condiciones de  $\phi_e$  fueron de 1.0 y 1.75, ambos difractogramas coincidieron con los picos de difracción de  $\text{La(OH)}_3$ , mientras que cuando  $\phi_e$  fue 1.50 el difractograma correspondiente coincidió con los picos de difracción de la mezcla de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$ .

Se obtuvieron las curvas de brillo de los polvos tratados térmicamente de  $\text{La(OH)}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Las curvas de brillo cambiaron de forma e intensidad conforme cambió el valor de  $\phi_e$ . Estos resultados proporcionan evidencia de la posibilidad de modular la señal termoluminiscente al cambiar la proporción molar de la solución previa a someterse al proceso de combustión.

El fósforo  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$  obtenido bajo la condición de  $\phi_e = 1.50$  mostró una curva de brillo reproducible entre diferentes lotes de SCS. En este material se observó un comportamiento lineal de la altura del pico principal o dosimétrico conforme aumenta la dosis en el rango de 12.5 a 200 Gy, así como una tendencia a la saturación para dosis mayores a 200 Gy. La señal total de TL presentó un decaimiento de sólo 10.30 % después de 960 minutos entre irradiación y lectura, así como un comportamiento asintótico para tiempos mayores.

Las características termoluminiscentes mencionadas hacen del fósforo  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenido por el método de SCS basado en glicina, un material promisorio para aplicaciones de detección y de dosimetría de altas dosis de radiación ionizante.

Es importante mencionar que no existen antecedentes reportados en la literatura en relación a las propiedades termoluminiscentes del fósforo  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ .

## INTRODUCCIÓN

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora (GIMM-UNISON), dentro del cual se pretende llevar a cabo el proyecto de investigación propuesto, se ha destacado por obtener nuevos materiales dosimétricos útiles para detectar diferentes tipos de radiaciones en distintos intervalos de dosis. Estos materiales se han sintetizado por medio de métodos químicos más baratos y versátiles, en comparación con métodos que involucran alto vacío, alto consumo energético y equipo costoso.

Desde el año 2010, se implementó por primera vez la técnica de SCS dentro de la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LAGC) Luminiscencia Estimulada en Sólidos del GIMM-UNISON. Recientemente Se obtuvieron nuevos fósforos tales como MgO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando nitratos metálicos y urea como combustible. Dichos materiales exhibieron propiedades de termoluminiscencia, tales como respuesta a la dosis y desvanecimiento de la señal de TL adecuadas para proponerlos en aplicaciones de dosimetría de radiaciones (Orante y col., 2011; Orante y col., 2010).

Debido a los resultados mencionados, surgió la motivación de llevar a cabo este proyecto de tesis en el cual se espera obtener de manera rápida y con un alto contenido másico fósforos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y derivados, tanto estequiométricos como no estequiométricos, pero empleando glicina como combustible en lugar de urea. Se espera que dichos fósforos resulten útiles para dosimetría de radiaciones.

Los materiales obtenidos serán tratados térmicamente en aire, con el propósito de mejorar su cristalinidad, propiedades mecánicas y luminiscentes. La caracterización luminiscente de los fósforos obtenidos, previamente irradiados con partículas beta, se realizará por medio de termoluminiscencia (TL), con el propósito de evaluar su potencial uso en el desarrollo de dosímetros de radiación ionizante.

La versatilidad del método de síntesis permitirá modificar las propiedades de termoluminiscencia (TL) de los polvos sintetizados, mediante el manejo adecuado de las parámetros de reacción como la concentración de los agentes oxidantes (especies metálicas en solución), la concentración del combustible y la temperatura de combustión.



Respecto a las propiedades termoluminiscentes, se pretende obtener materiales que posean una alta sensibilidad así como una señal de TL reproducible. Si los materiales poseen picos de brillo situados a temperaturas mayores a 180 °C, de primer y/o segundo orden, y/o presentan otro tipo de cinética, como la mixta o distribución continua de trampas, además sensibilidad termoluminiscente y una respuesta de TL integrada proporcional a la dosis, se considerarán útiles para dosimetría termoluminiscente.

Además se realizarán mediciones complementarias de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) de los polvos obtenidos.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### Síntesis en Combustión

La síntesis de solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés) es también conocida como síntesis de auto-propagación de alta temperatura o síntesis sin horno. Es una técnica que hace uso de reacciones químicas de óxido-reducción (*redox*) altamente exotérmicas entre metales y no metales, es decir, una reacción de metátesis entre sales metálicas que funcionan como agentes oxidantes y compuestos orgánicos los cuales actúan como los agentes reductores (Kingsley y col., 1988). La combustión incluye la presencia de una flama, así como reacciones explosivas en algunos casos (Mimani, 2000).

El proceso de combustión puede llevarse a cabo de distintas formas:

- Reacción con la flama: La combustión ocurre en fase gaseosa y se alcanza temperaturas mayores a 1000 °C.
- Reacción sin flama: La combustión ocurre en fase sólida y gaseosa obteniéndose temperaturas menores a 1000 °C.
- Reacción explosiva: la combustión alcanza altas presiones y temperaturas. (Mimani, 2000)

El método de combustión ha sido utilizado exitosamente en la preparación de óxidos tecnológicamente útiles (refractarios, semiconductores, dieléctricos, materiales magnéticos, aislantes, catalizadores, fósforos, sensores, etc.), así como carburos, boruros, siliciuros, nitruros, entre otros (Kingsley y col., 1988; Patil y col., 2008). Este método de síntesis tiene un número de ventajas sobre otros métodos convencionales de síntesis, entre las que se incluyen:

- Simplicidad.
- Es un método económico.
- Altos rendimientos (masa de sólido obtenido).
- Facilidad para obtener materiales policristalinos de alta pureza.
- Facilidad para sintetizar polvos de óxidos complejos multifase.

Aunque el método es simple y atractivo, tiene sus limitaciones:

- La exotermicidad de los precursores suele no ser suficientemente alta como para mantener la combustión y es necesaria una fuente de calor externa para la finalización de la descomposición.
- La preparación de los precursores requiere varios días (De Sousa y col., 1998).

### Coeficiente Estequiométrico Elemental

La mezcla combustible-oxidante se expresa en términos de razón de la mezcla, razón de equivalencia ( $\Phi$ ) o coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi_e$ ). Barrere, en 1960, definió el carácter de la mezcla en cuanto al combustible según la razón de equivalencia ( $\Phi_e$ ). En 1968, Bakhman introduce el concepto de coeficiente estequiométrico elemental, en el que tiene en cuenta la relación entre el combustible y el oxidante intramolecular. En 1981, Jain y colaboradores propusieron un método sencillo de cálculo para este coeficiente, el cual proporciona los mismos resultados que los reportados por Bakhman (Bakhman, 1968; Jain y col., 1981; Shea y col., 1966).

La proporción molar oxidante/combustible ( $f = O/C$ ) requerida para una mezcla estequiométrica se determina sumando el total de valencias que se oxidan y se reducen en el oxidante y se divide entre la suma total de valencias que se oxidan y se reducen en los combustibles (Jain y col., 1981; Shea y col., 1966).

$$f = \frac{O \sum (\text{Coeficiente de los elementos oxidantes en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})}{C (-1) \sum (\text{Coeficiente de los elementos reductores en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})} \quad (1)$$

Después, se calcula el valor de  $\Phi_e$ :

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{Todos los elementos oxidantes en cada uno de los oxidantes y en combustible}}{(-1) \sum \text{Elementos reductores en cada uno de los oxidantes y en combustible}} \quad (2)$$

Considerando la valencia que presentan los elementos en los gases desprendidos como productos de la combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), es decir,  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{H}^{+1}$ ,  $\text{O}^{-2}$  y  $\text{N}_2^0$ . Se dice que una mezcla es estequiométrica cuando  $\Phi_e = 1$ , es deficiente en combustible cuando

$\Phi_e > 1$  y rica en combustible cuando  $\Phi_e < 1$ , las últimas dos situaciones producen compuestos no estequiométricos. Además, está reportado que las mezclas estequiométricas son aquellas que producen un máximo de energía en sistemas de propulsión (Jain y col., 1981).

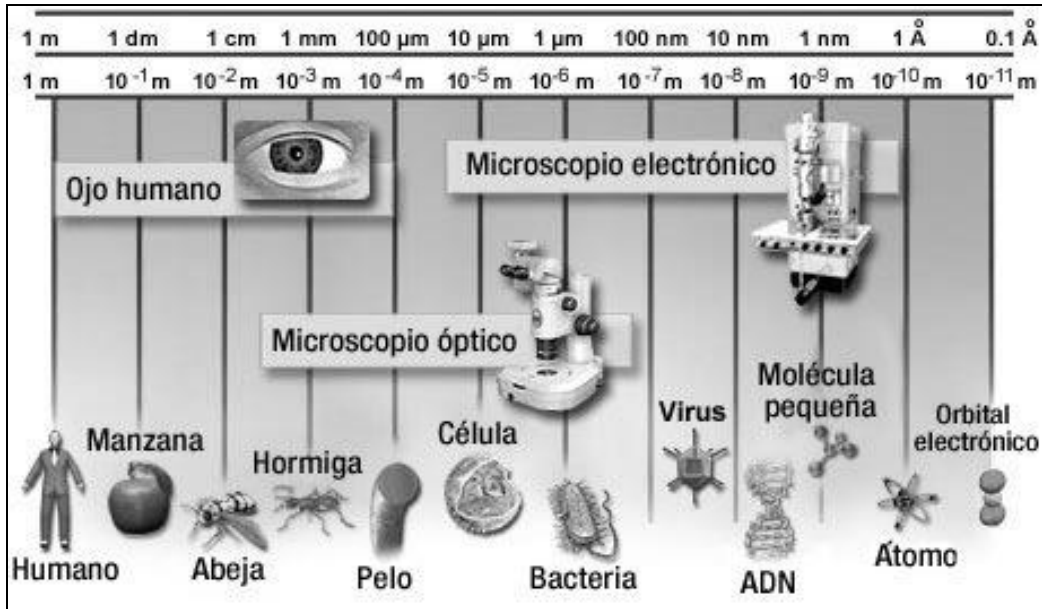
La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de triazina (TFTA,  $C_4H_{16}N_6O_2$ ), hidrazidas como la hidrazida maleica ( $C_4H_4N_2O_2$ ) y la carbohidrazida [ $CO(N_2H_3)_2$ ], la sacarosa ( $C_{14}O_{12}H_{20}$ ) y la carbamida, más conocida como urea ( $CON_2H_4$ ). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo éstos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, la temperatura de la llama, la morfología y composición resultantes (porosidad, sinterizado prematuro, estructuras de bajo o alto grado de cristalinidad, etc.) de los productos obtenidos (Manoharan, y Patil, 1992).

La urea es uno de los combustibles que se emplean con mayor frecuencia. Se trata de un compuesto económico y que, al liberar menor cantidad de gases, suministra temperaturas de llama más altas que otros combustibles (Manoharan, y Patil, 1992).

Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible (Manoharan, y Patil, 1992).

### **Microscopia Electrónica de Barrido**

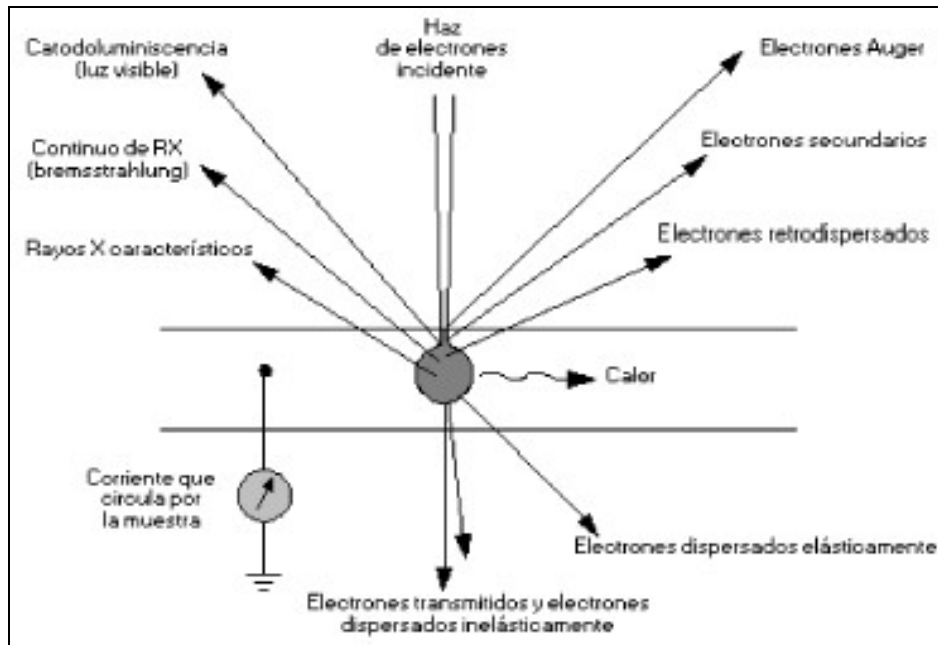
Hay muchas herramientas que pueden ser usadas para ver objetos microscópicos. Entre ellos, el microscopio electrónico de barrido o SEM, (por sus siglas en inglés) cubre un amplia gama de magnificación de 10x a aproximadamente 1,000,000 x. En la figura 1 se observa esta escala (Jeol).



**Figura 1.** La figura indica la magnificación apropiada para la observación de cada objeto. Algunas de las características más importantes del SEM son el aumento fácilmente, gran profundidad de campo, y visualización de la imagen estereográfica (Jeol).

### Información obtenida por irradiación con el haz de electrones

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, las interacciones entre dicho haz y los átomos componentes de la muestra producen varios fenómenos, tales como: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc, como se observa en la figura 2. Estas señales producen varios tipos de información empleadas para conocer la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). La microscopia electrónica de barrido es una herramienta útil para observar un objeto diminuto invisible en una imagen estereográfica con una escala amplificada (Graham, 2002: Goldstein y col., 2005).



**Figura 2.** La figura muestra los diferentes tipos de información obtenida y las regiones de donde la información se produce (Jeol).

### Principio de magnificación

Cuando se escanea una superficie de la muestra con un haz de electrones enfocado (uno de varios nanómetros), la información se emite desde cada punto de la exploración. La información emitida se convierte en una señal electrónica, amplificada, luego se introducen en un tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés) de observación. En el CRT se muestra en tiempo real con el haz de electrones de barrido en la superficie de la muestra. Por lo tanto, la información emitida desde el espécimen se muestra en el CRT como una imagen. La magnificación de la imagen se define como la relación entre el tamaño de la imagen en el CRT para el tamaño del haz de electrones de barrido en la superficie de la muestra. El tipo de información obtenida puede ser cambiado por la señal de conmutación. En la forma de algunas características específicas deseadas de la superficie de la muestra puede estar en el CRT en una escala ampliada (Jeol).

## Aplicaciones del Microscopio Electrónico de barrido

Se pueden conseguir varios tipos de señales en el Microscopio Electrónico de barrido. Estas señales proporcionan diferentes tipos de información, y se utilizan para diferentes propósitos (Jeol).

**Tabla 1.** Tipos de señales que pueden ser obtenidas por SEM y la información que proporcionan (Jeol).

<b>Señal</b>	<b>Aplicación del SEM</b>
Electrones secundarios	Observación topográfica de la superficie
Electrones retrodispersados	Observación de superficie composicional
Rayos X	Análisis elemental de la muestra
Electrones transmitidos	Observación de la estructura interna
Catodoluminiscencia	Observación de características internas
Fuerza electromotriz	Observación de características internas
Electrones secundarios	Estructura cristalina
Electrones retrodispersados	Observación de domino magnético

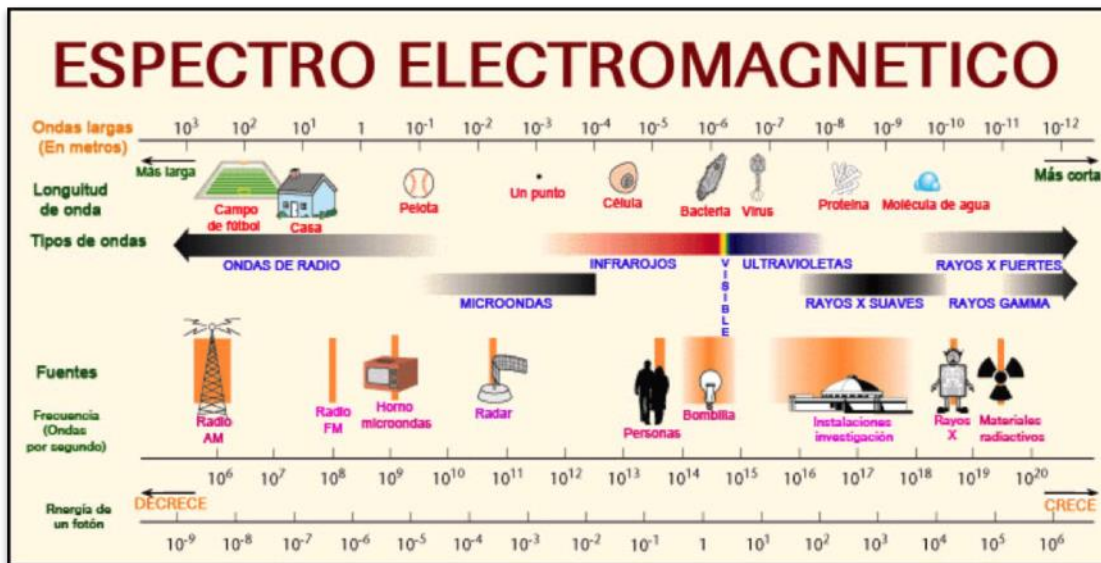
## Difracción de Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895 y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento, por lo que fue galardonado con el primer Premio Nobel de Física en 1901. Los registros originales de los experimentos de Röntgen se perdieron. Básicamente, descubrió que en un experimento con electrones de alta energía, otro tipo de radiación estaba siendo producida y que tenía las siguientes propiedades:

1. Viaja en línea recta
2. Se absorbe de forma exponencial en la materia con el exponente proporcional a la masa del material absorbente
3. Oscurece las placas fotográficas
4. Se hacían sombras en el papel fotosensible (condujo directamente a la utilización de los rayos X en medicina) (Connolly, 2007).

En la figura 3 se observa que los rayos X forman parte del espectro electromagnético





**Figura 3.** Los rayos X son una parte del espectro de radiación electromagnética que ocupa la región entre el ultravioleta y los rayos gamma (Connolly, 2007).

### El descubrimiento de la difracción

Los estudios de rayos X reveló que podrían ser polarizado, pero no puede ser refractados, lo que lleva a controversia sobre si los rayos X eran ondas o partículas. Se entendía que si fueran ondas, la longitud de onda debía ser extremadamente pequeña (Connolly, 2007).

Max von Laue pensó que los rayos X podrían ser difractado si las rendijas eran lo suficientemente pequeñas y si las separaciones moleculares en los materiales cristalinos fueran del orden de un décimo de un nanómetro, con esto ideó un experimento en el que los rayos X fueron dirigidos a una caja de plomo que contenía un cristal, con una película sensible detrás del cristal. Cuando las películas se mostraron hubo un punto central grande donde estaba dirigido los rayos X, pero también muchos puntos más pequeños en una patrón regular. Esto sólo podría ser debido a la difracción del haz incidente y la interferencia de muchos haces. Mediante el uso de un cristal como una rejilla de difracción, von Laue había demostrado que los rayos X no eran partículas, pero las ondas de luz tenían longitudes de onda muy pequeñas. Publicó sus resultados en 1912. Lawrence Bragg y su padre W.H. Bragg utilizado el descubrimiento de von Laue, y por radiación monocromática, fueron capaces de mostrar que la difracción puede ser tratado geoméricamente como reflexión (Connolly, 2007).

## Fundamento de la Técnica de Difracción de Rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio. Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos. Si tomamos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar  $d$ , tendremos infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de  $d$ . Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno (Connolly, 2007):

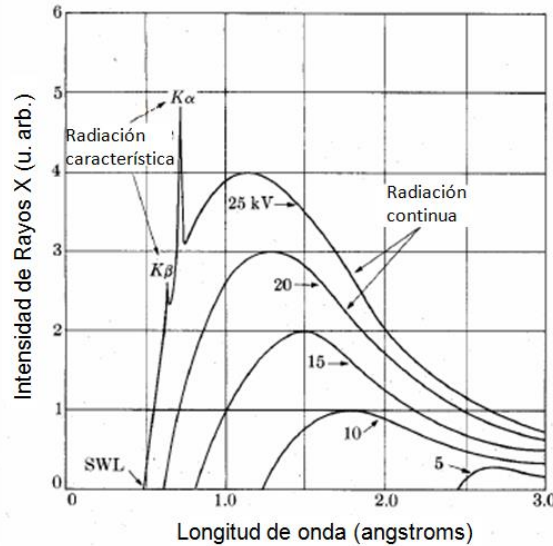
Si el frente de onda que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo  $\theta$ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo  $\theta$ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda  $\lambda$  y así matemáticamente se obtiene la ley de difracción de (Connolly, 2007):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

Como cada familia de planos tiene una distancia  $d$ , vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase, para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos (Connolly, 2007)

## Producción de Rayos X

Un tubo de rayos X de electrones tungsteno) que cátodo y un ánodo filamento y el ánodo diferencia de electrones emitidos fuertemente ánodo colisión radiación de característica, la material del ánodo.

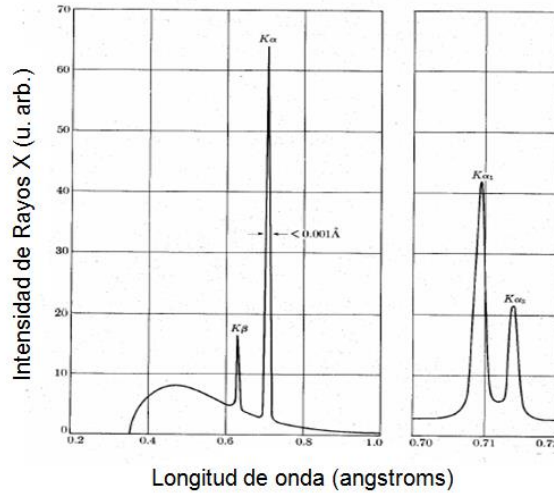


posee una fuente (filamento de funciona como (blanco). Si entre el se aplica una alta potencial, los por el filamento son acelerados hacia el produciéndose en la frenado y radiación cual depende del Los rayos X son

producidos en el punto de impacto e radian en todas direcciones saliendo al exterior del tubo a través de unas ventanas de berilio. Para la fuente de electrones, la corriente del filamento debe ser alrededor de 3 amperes.

A la corriente electrónica medida entre cátodo y ánodo se le denomina corriente de emisión. Dado que la potencia de disipación de la lámpara a los máximos valores de operación permitidos (40 kilovolts, 40 miliamperes) sería de 1600 Watts, para evitar calentamiento y corrosión del ánodo, este se debe enfriar normalmente con agua por debajo de los 18 °C (Connolly, 2007).

La figura 4 muestra el espectro de la intensidad de radiación producida en un ánodo de Molibdeno (Mo) para diferentes voltajes de aceleración entre electrodos. A medida que se incrementa el voltaje de aceleración se incrementa la intensidad de los rayos X emitidos. El fondo continuo de intensidad de radiación se denomina radiación de frenado o *Bremsstrahlung*. Conforme se incrementa el voltaje la intensidad de radiación se corre hacia longitudes de onda más cortas y la aparición de líneas características del blanco. Las líneas características aparecen formando grupos espectrales; cada serie tiene un potencial de excitación diferente para un mismo elemento.



**Figura 4.** Espectro de radiación de frenado o *Bremsstrahlung* mostrando picos de radiación característicos  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  de un ánodo de Molibdeno (Connolly, 2007).

Las distintas series espectrales se designan por las letras  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ... La longitud de onda para cada línea en cada serie se incrementa en el sentido  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ , etc. (Connolly, 2007).

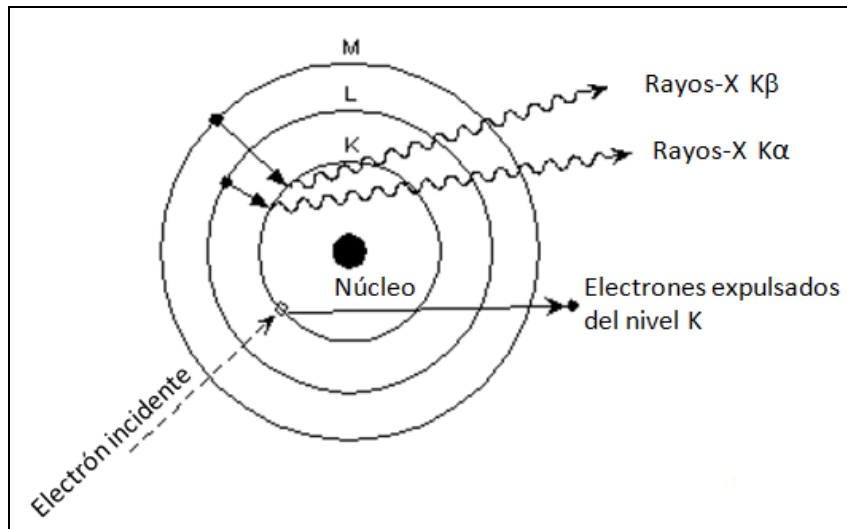
Para Mo, las líneas K tienen longitudes de onda de  $0.7 \text{ \AA}$ , las líneas L de  $5 \text{ \AA}$ , y las líneas M presentan longitudes de onda más grandes. Existen varias líneas en el nivel K del blanco, pero únicamente las más fuertes son observadas en trabajos de difracción. Así, ellas son denominadas  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , y  $K_{\beta 1}$ , cuyos valores de longitud de onda para el molibdeno son  $0.709$ ,  $0.714$ , y  $0.632 \text{ \AA}$ , respectivamente. Las componentes  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , como están muy juntas no son siempre resueltas, debido a ello se habla del doblete  $K_{\alpha}$ . La figura 5 muestra esto claramente en el espectro de radiación del Mo (Connolly, 2007).

**Figura 5.** Espectro de radiación del Mo a 35 kV mostrando a la izquierda las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  no resueltas y el doblete  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  del lado derecho (Connolly, 2007).

Para entender el fenómeno de producción de rayos X, es necesario considerar que la energía de los electrones que inciden sobre el ánodo debe ser lo suficientemente grande para ionizar los orbitales más profundos del átomo. Un átomo ionizado es sumamente inestable, por lo que las vacancias electrónicas tienden a ocuparse inmediatamente por decaimiento del electrón. Los niveles atómicos designados por  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ... corresponden a los números cuánticos principales  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Si un electrón tiene energía suficiente para ionizar una capa  $K$ , el átomo queda excitado en un estado de energía más alto. Uno de los electrones exteriores cae inmediatamente hacia la capa  $K$ , retornando el átomo a su estado base y emitiendo un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados. Este proceso se denomina fluorescencia de rayos X y da lugar a las series de líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , como se muestra en la figura 5 (Connolly, 2007).

La figura 6 muestra la excitación de niveles atómicos ionizados. Un electrón incidente desplaza un electrón del nivel  $K$ , si un electrón del nivel  $L$  se mueve para

reemplazarlo se producen rayos X  $K\alpha$ , mientras que si un electrón del nivel  $M$  lo reemplaza se producen rayos X  $K\beta$  (Connolly, 2007).



**Figura 6.** Excitación de átomos ionizados por medio de transiciones electrónicas de estados de alta energía a estados de baja energía en un modelo atómico (Connolly, 2007).

## Aplicaciones

La difracción de rayos X (DRX) es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluidos fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina (Warren, 1990).

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de

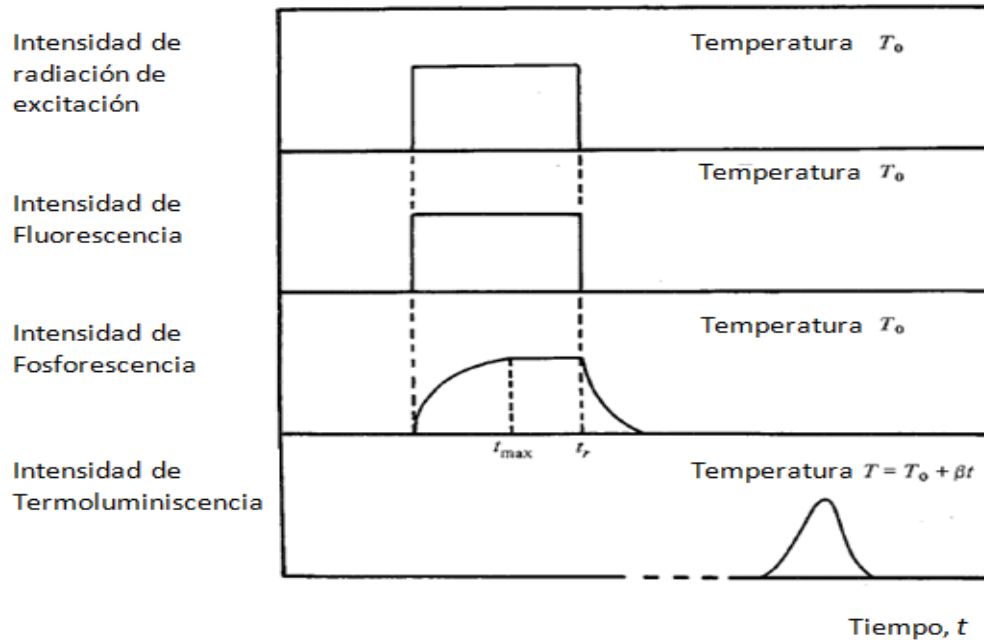
distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red (Warren, 1990).

## **Aspectos Físicos Fundamentales de la Termoluminiscencia**

### **Procesos Luminiscentes.**

La luminiscencia es la emisión de luz de un material llamado fósforo. Esta emisión, la cual no incluye radiación del cuerpo negro, es la liberación de energía almacenada dentro del sólido al excitar previamente su sistema electrónico con radiación ultravioleta (UV), visible y radiación ionizante ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y rayos X). La longitud de onda de emisión es mayor respecto a la longitud de onda de la radiación de excitación (Ley de Stokes) (Furetta y Kitis, 2004).

En la figura 7 se observa que la fluorescencia es una emisión luminiscente que tiene lugar simultáneamente con la absorción de radiación y se detiene al quitar la fuente de excitación.



**Figura 7.** 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;  $\beta$  es la velocidad de calentamiento;  $t_r$  es el tiempo en que finaliza la irradiación y comienza el decaimiento de la fosforescencia (McKeever, 1985).

La fosforescencia, por otro lado, se caracteriza por el retardo que existe entre la absorción de radiación y el tiempo  $t_{m\acute{a}x}$  en que se alcanza la intensidad máxima de la emisión. La fosforescencia continúa algún tiempo después de quitar la fuente de excitación. Si el tiempo de retardo  $\tau_c$  es del orden de 1 s, es fácil clasificar la emisión como fosforescencia. Sin embargo, para retardos de tiempo más corto es más difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia (McKeever, 1985).

La fosforescencia se subdivide en dos tipos principales, (Garlick & Wilkins, 1945; Randall & Wilkins, 1945; Curie, 1960) de periodo corto ( $\tau_c < 10^{-4}$  s) y de periodo largo ( $\tau_c > 10^{-4}$  s). 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.



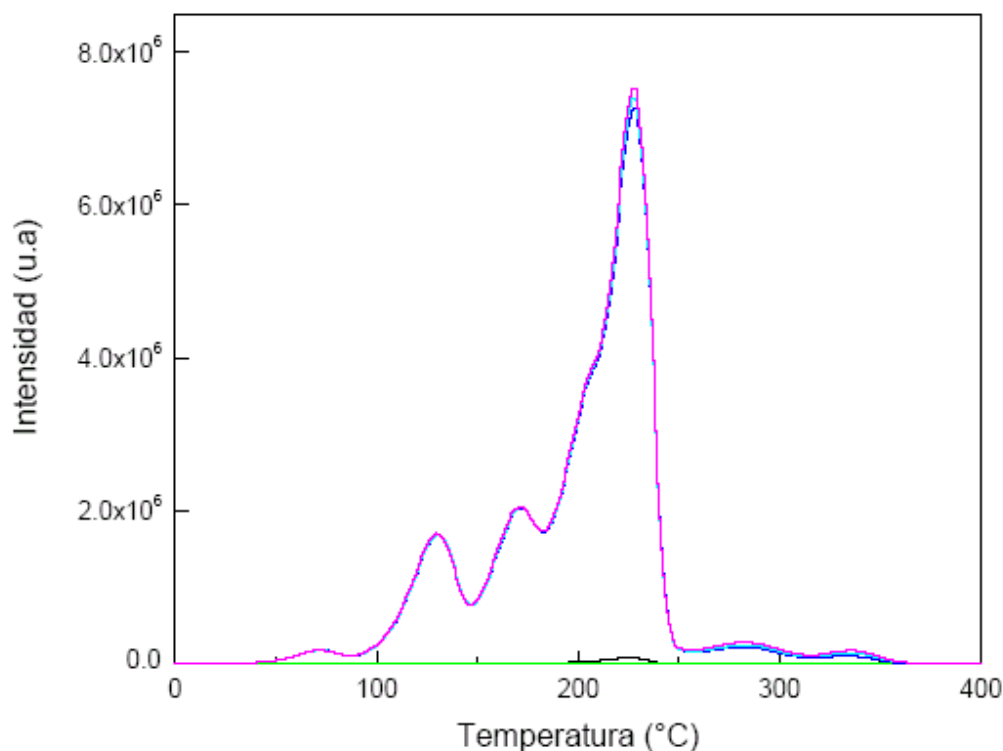
La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que el decaimiento de la fosforescencia exhibe una fuerte dependencia con la temperatura. La luminiscencia que se observa en la fosforescencia al terminar la excitación se conoce como luminiscencia persistente (McKeever, 1985).

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando es calentado. La TL no se debe confundir con la luz emitida espontáneamente de una sustancia cuando es calentada hasta la incandescencia. La termoluminiscencia es la emisión térmicamente estimulada de luz seguida de una absorción previa de energía del material al ser irradiado. En experimentos típicos de TL, el sólido es irradiado a una temperatura en que la intensidad de la fosforescencia es baja, y después se calienta a un rango de temperaturas donde la intensidad de la fosforescencia es alta (McKeever, 1985).

Una característica particular de la termoluminiscencia es que, una vez calentado el material para excitar la emisión de luz, éste no puede emitir termoluminiscencia al enfriar y recalentar el material simplemente. Para que se presente de nuevo el fenómeno termoluminiscente el material se tiene que exponer nuevamente a la radiación para posteriormente calentarlo y así se produzca la emisión de luz (McKeever, 1985).

Si la intensidad de luz se grafica como función de la temperatura (o el tiempo), la gráfica resultante se llama curva de brillo (figura 8). Las curvas de brillo tienen uno o más máximos llamados picos de brillo y son función de varios niveles de energía llamados trampas. Los fósforos termoluminiscentes eficientes tienen una concentración alta de trampas de electrones y huecos, las cuales son defectos estructurales e impurezas en el material (McKeever, 1985).

La termoluminiscencia es una propiedad extensiva ya que depende de la masa, en este caso, del fósforo. La sensibilidad explica lo anterior, ésta se define como la intensidad de la emisión luminiscente por unidad de dosis absorbida de radiación por unidad de masa del fósforo. Así, si dos fósforos (uno de interés y otro de referencia, por ejemplo el TLD-100) de masas iguales son irradiados con la misma dosis exactamente, la muestra de la cual se obtiene la emisión termoluminiscente más intensa se dice que es la más sensible. Es decir, si se varía la masa del fósforo de interés, lo mismo sucede con su sensibilidad ya que la intensidad de la emisión termoluminiscente cambia (McKeever, 1985).



**Figura 8.** Curvas de Brillo de material termoluminiscente expuesto a radiación beta. Razón de calentamiento 2 K/s. A cada pico le corresponde una trampa bien definida (McKeever, 1985).

### Trampas y centros de recombinación

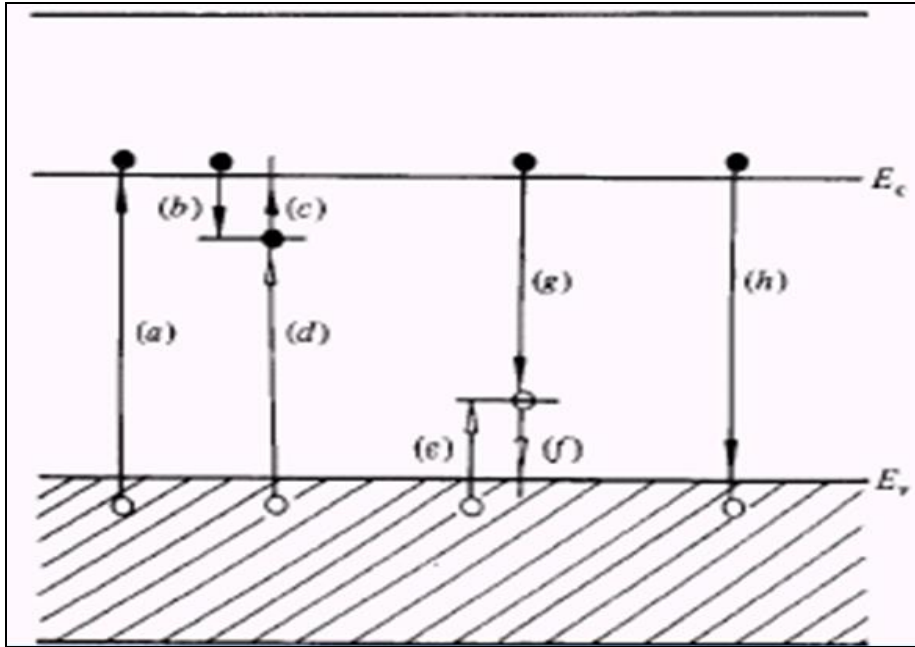
Una característica esencial de todos los procesos luminiscentes son las alteraciones poblacionales las cuales son implementadas por transiciones electrónicas de un estado de energía a otro (McKeever y Chen, 1997). Varios tipos de transiciones se muestran en la figura 9.

La transición (a) es la excitación de un electrón de valencia hacia la banda de conducción, estado en el cual posee la energía suficiente para moverse libremente a través de la red. La transición (a) corresponde al proceso de ionización y es el resultado de la absorción de energía desde una fuente externa, por ejemplo, la radiación. Por cada electrón libre en la banda de conducción se deja un hueco libre en la banda de valencia.

Los pares electrón-hueco pueden viajar a través del cristal y se localizan posteriormente en centros de defectos (McKeever, 1985).

Lo anterior resulta del atrapamiento de electrones (transición (b)) y/o huecos (transición (e)). Los electrones y huecos localizados pueden ser liberados de sus trampas por excitación térmica u óptica (transiciones (c) y (f)). Una segunda opción abierta para los electrones y huecos libres es que pueden recombinarse con un portador de carga de signo opuesto, ya sea directa (transición (h)), o indirectamente recombinándose con un portador previamente atrapado (transiciones (d) y (g)).

Si cualquiera de estos mecanismos de recombinación es acompañado por la emisión de luz, entonces son luminiscentes (McKeever, 1985). Los niveles de energía localizados pueden actuar ya sea como trampas o como centros de recombinación, y resulta pertinente determinar qué distingue a un centro de recombinación de una trampa. La clasificación utilizada para distinguir entre los dos tipos está basada en las probabilidades relativas de recombinación y excitación térmica. Para el centro de atrapamiento de electrones de la figura 9, si la transición (c) es más probable que la transición (d), entonces el centro se clasifica como una trampa, y viceversa, si la transición (d) es más probable que la transición (c), entonces el nivel de energía corresponde a un centro de recombinación. De manera similar para el centro de hueco y las transiciones (g) y (f) (McKeever, 1985).



**Figura 9.** Transiciones electrónicas comunes en semiconductores y aislantes cristalinos: (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa (McKeever, 1985).

La profundidad de un nivel de energía localizado se refiere a la diferencia de energía entre el nivel localizado y la banda deslocalizada asociada (banda de conducción para electrones; banda de valencia para huecos). Se tiene un nivel de demarcación para electrones,  $D_e$ , y uno correspondiente a los huecos,  $D_h$ .

La distinción entre una trampa y un centro de recombinación no es dependiente solamente de la profundidad de centro. De la definición de nivel de demarcación es posible escribir para electrones:

$$s_e \exp(-D_e / kT) = n_r A_r^n \quad (1)$$

y para huecos,

$$s_h \exp(-D_h / kT) = p_r A_r^p \quad (2)$$

En estas ecuaciones, el lado izquierdo representa la probabilidad por unidad de tiempo de excitación de electrones o huecos atrapados;  $s_e$  y  $s_h$  son constantes (McKeever, 1985).

El lado derecho de las ecuaciones representa la probabilidad por unidad de tiempo de recombinación de un portador de carga atrapado con un portador de carga de signo opuesto. Aquí  $n_r$  y  $p_r$  son las densidades de una carga atrapada, y  $A_r^n$  y  $A_r^p$  son los coeficientes de transición de recombinación (volumen/unidad de tiempo) para electrones y huecos respectivamente. Los lados izquierdos de las ecuaciones anteriores proporcionan las probabilidades de las transiciones (c) y (f) en la figura 9 los lados derechos proporcionan las probabilidades de las transiciones (d) y (g). Adirovitch (1956) igualó los coeficientes de transición  $A_r^n$  y  $A_r^p$  a los productos  $\sigma_r^n v$  y  $\sigma_r^p v$ , respectivamente. Donde  $v$  es la velocidad térmica de los portadores de carga en las bandas de conducción o valencia y  $\sigma_r^n$  y  $\sigma_r^p$  son las secciones eficaces para la captura de cargas libres (electrones o huecos) por cargas atrapadas (huecos o electrones). Así, para una concentración dada de carga atrapada, el valor de sección eficaz de captura es el que determina la probabilidad de recombinación.

### **Modelos Termoluminiscentes**

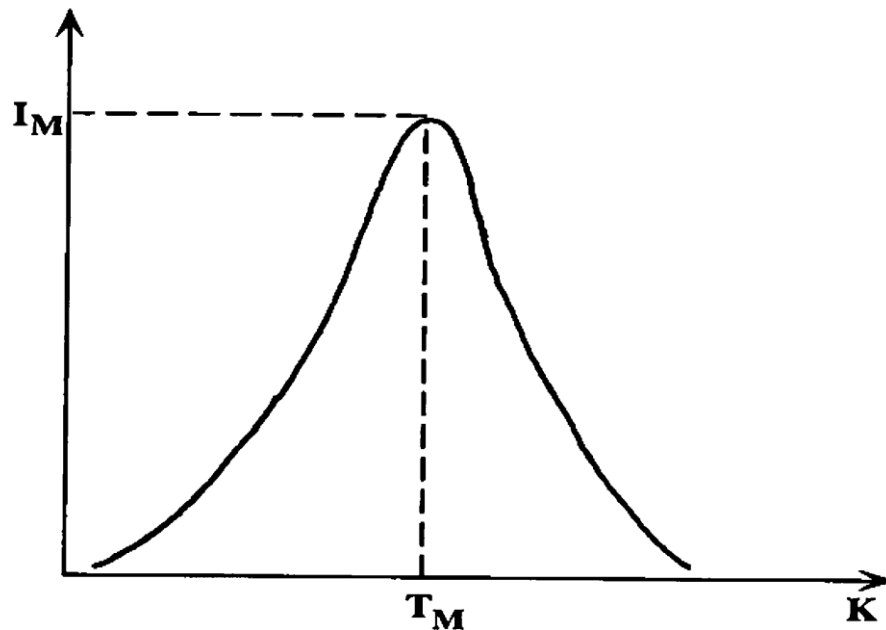
En 1945, Randall y Wilkins utilizaron una representación matemática para cada pico en una curva de brillo, con los siguientes puntos:

- Irradiación del fósforo a una temperatura suficientemente baja de modo que no se liberan electrones.
- Calentar a una velocidad constante para aumentar la temperatura (McKeever, 1985; McKeever y Chen, 1997).

La teoría de Randall-Wilkins supone una cinética de primer orden y una única trampa. Por lo tanto, la intensidad de TL, a cualquier temperatura es directamente proporcional a la tasa de reatrapamiento (McKeever, 1985; McKeever y Chen, 1997).

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-\frac{s}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT'\right] \quad (1)$$

Esta expresión se puede evaluar por medio de integración numérica, y proporciona una curva en forma de campana, con una intensidad máxima a una temperatura característica, como se muestra en la figura 10 (McKeever, 1985; McKeever y Chen, 1997).

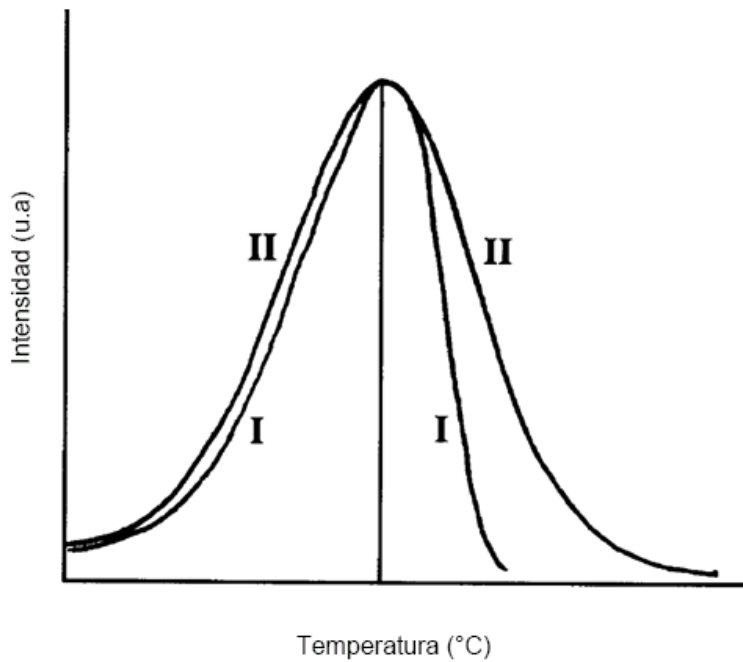


**Figura 10.** Solución de la ecuación anterior.  $T_M$  es independiente de la concentración inicial de los electrones atrapados  $n_0$  (Furetta y Weng, 1998).

En 1948 Garlick y Gibson considera el caso en el que un portador de carga libre tiene la probabilidad de ser atrapado o recombinarse con un centro de TL. El termino de cinética de segundo orden se utiliza para describir una situación en la cual el reatrapamiento es predominante (McKeever, 1985; McKeever y Chen, 1997).

Y es diferente de uno obtenido en el caso de cinética de primer orden, donde la probabilidad de recombinación fue igual a 1, ya que no es posible reatrapamiento. En la figura 11 podemos observar la forma de la curva de brillo de una reacción de primer orden y segundo orden (McKeever, 1985; McKeever y Chen, 1997).

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) = \frac{n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{\left(1 + \frac{s' n_0}{b}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) + \frac{E}{KT}}$$



**Figura 11.** Formas de los picos de brillo para cinética de primer orden (I) y de segundo orden (II). La mayor diferencia está relacionada con la parte descendente de la curva (Furetta y Weng, 1998).

## **Propiedades Termoluminiscentes de $\text{La}_2\text{O}_3$ Obtenido mediante Síntesis por Solución en Combustión**

Se reportaron por primera vez las propiedades de termoluminiscencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido mediante SCS entre nitrato de lantano como oxidante y urea como combustible y posterior tratamiento térmico. Se sintetizó  $\text{La}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina hexagonal. La curva de brillo de TL obtenida después de la exposición a la radiación beta de estas muestras, mostró tres máximos situados a  $\sim 101^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ , y otro a  $\sim 247^\circ\text{C}$ .

La respuesta a la dosis fue sublineal, en el rango de 25 a 100 Gy, con una tendencia a la saturación para dosis mayores a 200 Gy. Los polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenidos mostraron una notable estabilidad de la señal de TL a través del tiempo transcurrido entre la irradiación con partículas beta y la lectura correspondiente de TL, debido al pico principal, situado a  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Los resultados mencionados proporcionaron evidencia experimental que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido por el método de SCS con urea posee características adecuadas para ser considerado como un material promisorio en aplicaciones de dosimetría de radiación ionizante (Orante y col., 2010).



## MATERIALES Y MÉTODOS

La sección experimental de este trabajo se llevó a cabo utilizando los siguientes materiales:

- Agua desionizada con un valor de conductividad iónica de  $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$ .
- Nitrato de lantano hexahidratado  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , marca Alfa-Aesar, grado de la *American Chemical Society* (ACS), pureza de 99.0%.
- Glicina,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$ , marca Sigma-Aldrich, grado de la ACS, pureza de 99.0%.

### Síntesis de $\text{La}_2\text{O}_3$

Se prepararon soluciones de nitrato de lantano hexahidratado  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , como oxidante y glicina  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$  como combustible orgánico, de diferente proporción molar de nitrato:glicina con el fin de obtener valores de  $\Phi_e = 1.00, 1.50$  y  $1.75$ . La solución se agitó magnéticamente durante 30 minutos. Posteriormente se colocó la solución en una placa de calentamiento a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de evaporar el exceso de agua. Al evaporarse este exceso, se aumentó la temperatura a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , así la solución alcanzó la combustión con la aparición violenta de gases de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos en aire de las muestras en forma de polvo obtenidas se llevaron a cabo en un horno Thermolyne 1300 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El enfriamiento posterior se llevó a cabo lentamente dentro del horno hasta que éste alcanzó la temperatura ambiente.

### Caracterización Luminiscente y Estructural

Los fósforos obtenidos mediante SCS en forma de polvo fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

#### Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TL).

Las curvas de emisión termoluminiscente se obtuvieron en un equipo marca Risø TL/OSL modelo TL-DA-20, equipado con una fuente de radiación  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$  con una actividad de  $40 \text{ mCi}$ . Las irradiaciones se llevaron a cabo a una razón de dosis de  $5 \text{ Gy/min}$  a

temperatura ambiente ( $\approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Las mediciones de TL se realizaron en atmósfera de  $\text{N}_2$ , con una razón de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  desde la temperatura ambiente hasta  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Las imágenes de microscopia y las composiciones de los polvos fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector para EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, fueron obtenidos por medio de un difractómetro de rayos X de polvos marca Bruker D8 Advance, equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.542\text{ \AA}$ ).

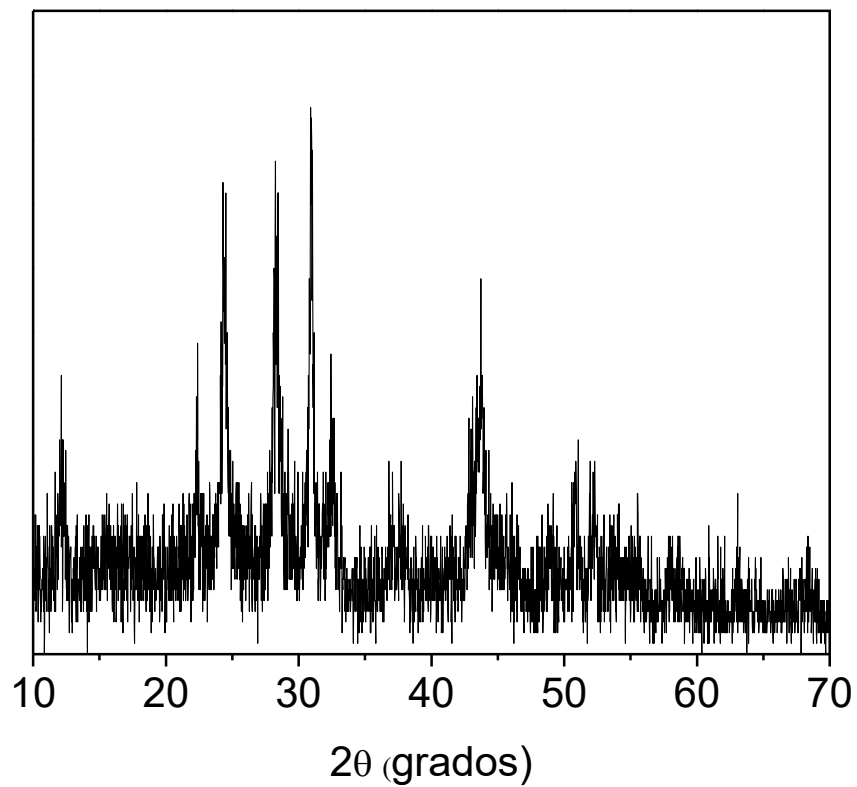
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los polvos obtenidos mediante SCS, utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.00$ , 1.50 y 1.75 fueron estables en condiciones medioambientales sin mostrar higroscopicidad. Estos polvos resultaron de color blanco-amarillo, su homogenización en el mortero de ágata se llevó a cabo sin dificultad alguna y sin necesidad de secarlos en vacío. Posteriormente al tratar térmicamente estos polvos y enfriarlos lentamente, cambiaron a un color blanco, conservando la estabilidad mencionada. En el caso de los polvos obtenidos con  $\Phi_e = 2.00$ , mostraron una notable higroscopicidad antes y después del tratamiento térmico por lo que no se pudieron homogenizar y en consecuencia, no se llevo a cabo su caracterización estructural y termoluminiscente.

### Caracterización Estructural de los Fósforos Obtenidos

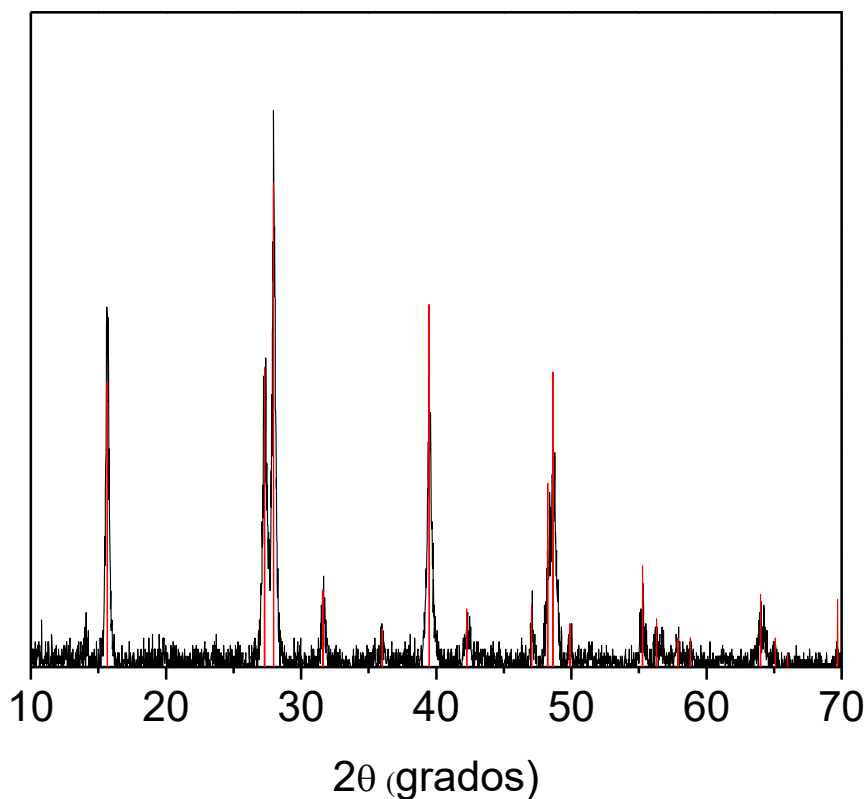
Con el fin de determinar la fase obtenida, es decir la estructura cristalina de los compuestos obtenidos, se llevó a cabo la caracterización por difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con tratamiento térmico en condiciones estequiométricas, así como de polvos en condiciones no estequiométricas.

La figura 12 muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.00$ , sin tratamiento térmico. En este caso, los picos de difracción no coincidieron con referencia alguna de la base de datos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), sin embargo, no se puede descartar la posible presencia de complejos tipo amino, nitrosilo, hidroxilo, oxo, etc., debido a los precursores presentes al llevar a cabo el proceso de combustión.



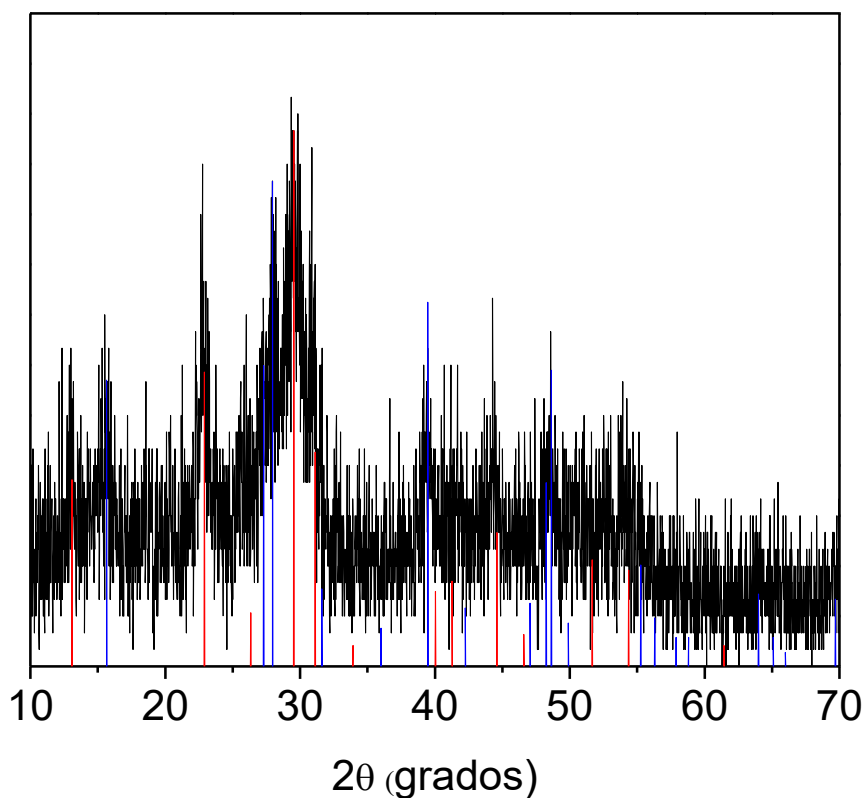
**Figura 12.** Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.00$ .

En la figura 13 se puede observar el patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.00$ . Los picos de difracción de estos polvos coincidieron con los de la fase hexagonal de hidróxido de lantano, lo que indica que se formó algún complejo tipo hidroxido a partir de la reacción inicial.



**Figura 13.** Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente, obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.00$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *lanthanum hydroxide* (PDF # 036-1481).

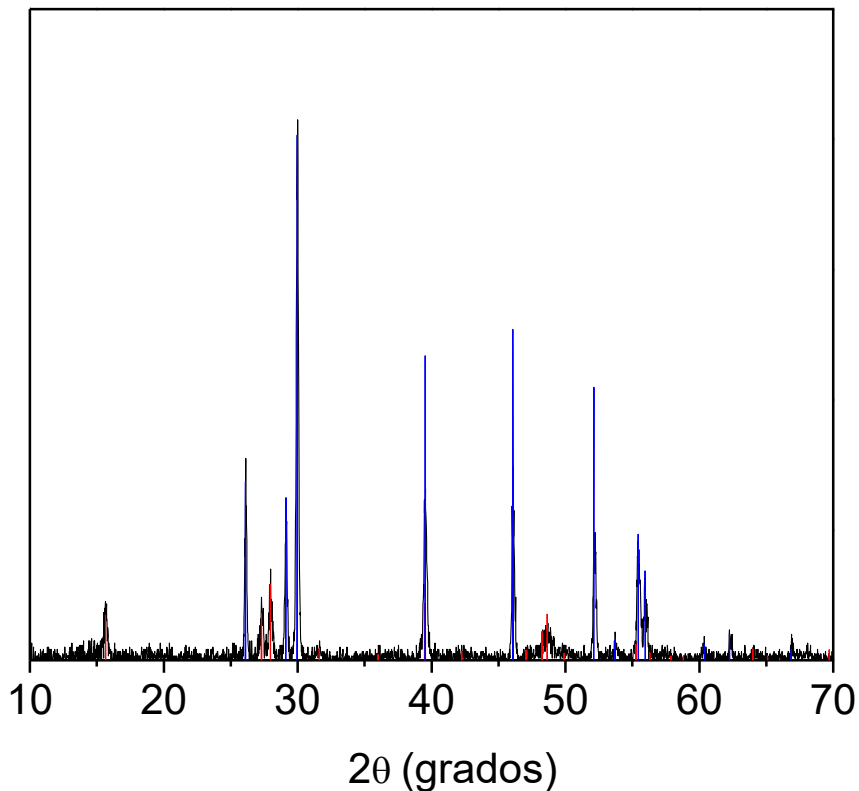
En la figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.50$ , sin tratamiento térmico. Los picos de difracción de estos polvos correspondieron a los picos de dos fases: óxido de lantano e hidróxido de lantano, ambos con estructura hexagonal. A diferencia de la condición estequiométrica, es decir donde  $\Phi_e = 1.00$ , en esta condición no estequiométrica se obtuvo directamente del proceso de solución en combustión óxido de lantano.



**Figura 14.** Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado con  $\Phi_e = 1.50$ . Las líneas verticales en azul corresponden al patrón de difracción de *lanthanum hydroxide* (PDF # 036-1481), mientras que las líneas verticales en rojo corresponden a *lanthanum oxide* (PDF # 023-0320).

Como se puede apreciar en la figura 15, los picos de difracción de los polvos tratados térmicamente obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.50$ , correspondieron como en el

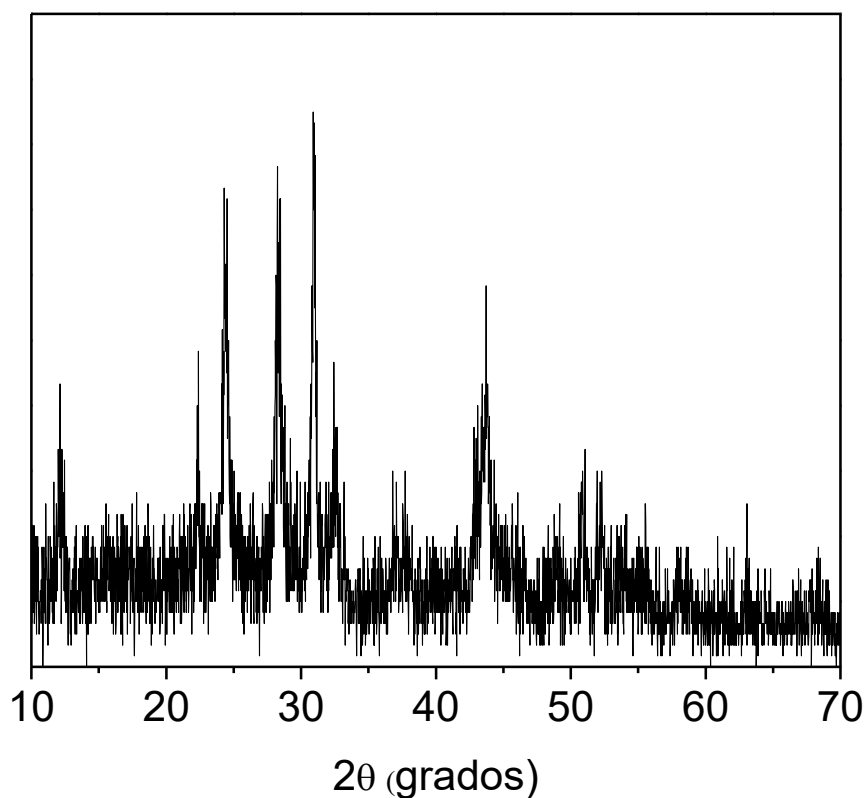
caso de los polvos sin tratamiento térmico con los picos de las fases hexagonales de óxido e hidróxido de lantano, pero con mayor grado de cristalinidad, ya que resultaron picos más agudos.



**Figura 15.** Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente obtenidos por SCS, utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.50$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *lanthanum hydroxide* (PDF # 036-1481), mientras que las líneas verticales en azul corresponden a *lanthanum oxide* (PDF # 005-0602).

En la figura 16 se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.75$ , sin tratamiento térmico. Como en el caso de los polvos sintetizados con  $\Phi_e = 1.00$ , los picos de DRX no pudieron asignarse aun y no se puede

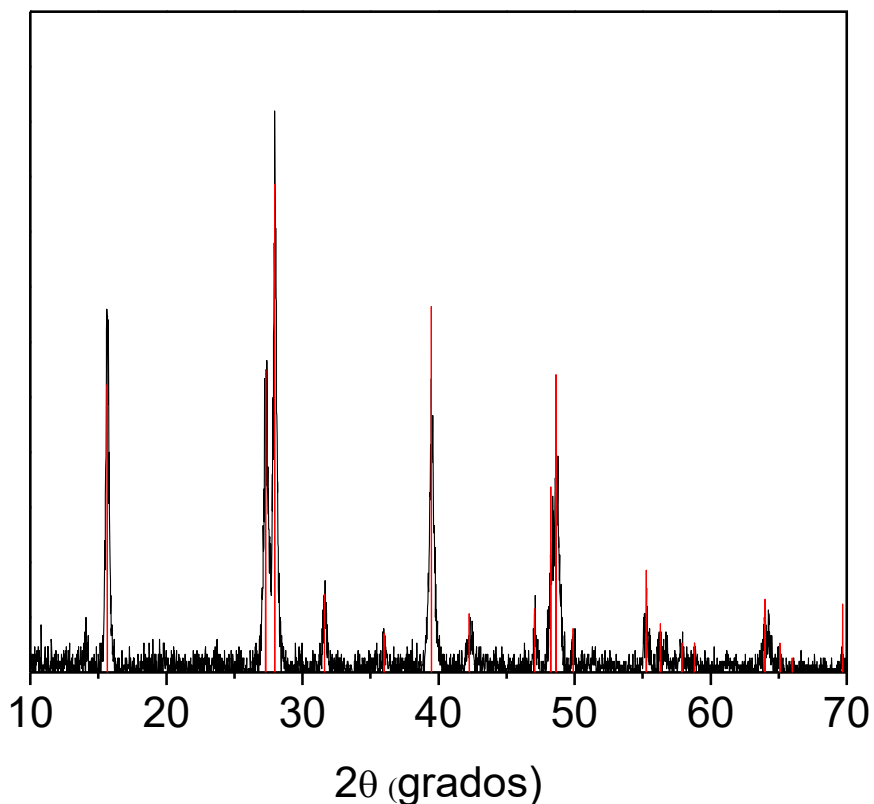
descartar la posible presencia de complejos tipo amino, nitrosilo, hidroxilo, oxo, etc., debido a los precursores presentes al llevar a cabo el proceso de combustión.



**Figura 16.** Patrón de difracción de rayos X de polvos obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.75$ .

La figura 17 muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.75$ . Los picos de difracción de estos polvos coincidieron con los de la fase hexagonal de hidróxido de lantano, lo que confirma la presencia de algún complejo tipo hidroxilo en el polvo sin tratamiento térmico, como en el caso de los polvos tratados térmicamente obtenidos con  $\Phi_e = 1.00$ .





**Figura 17.** Patrón de difracción de rayos X de polvos tratados térmicamente, obtenidos por SCS utilizando nitrato de lantano hexahidratado y glicina con  $\Phi_e = 1.75$ . Las líneas verticales en rojo corresponden al patrón de difracción de *lanthanum hydroxide* (PDF # 036-1481).

De acuerdo a la evidencia experimental mostrada de la técnica de DRX, se puede aducir que en el caso de los polvos obtenidos con las condiciones de  $\Phi_e = 1.00$  y  $\Phi_e = 1.75$  se obtuvo una fase cristalina, la de hidróxido de lantano  $\text{La}(\text{OH})_3$ , debido posiblemente a un proceso de cristalización durante el tratamiento térmico, donde hubo una conversión de un compuesto derivado de los complejos con ligando hidroxilo al compuesto hidróxido. El proceso de cristalización de esta fase fue eficiente debido a la agudeza de los picos de difracción en comparación con la de los picos de los polvos sin tratamiento térmico. En el caso de los polvos obtenidos con la condición de  $\Phi_e = 1.50$ , se obtuvo una mezcla de fases, es decir:  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ , predominando el óxido correspondiente debido a que sus picos de difracción son más intensos que los del

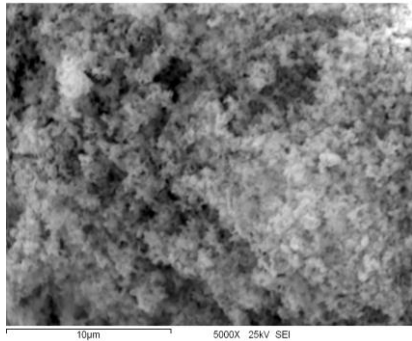
hidróxido, y como se mencionó anteriormente, hubo una cristalización de la mezcla de fases (óxido-hidróxido), ya que los picos de difracción de los polvos tratado térmicamente resultaron más agudos que los de los polvos sin tratamiento térmico.

Cabe señalar que se necesita llevar a cabo un estudio posterior para determinar la causa de la diferencia de fases obtenidas al cambiar la proporción molar de oxidante:combustible en la solución de reacción inicial, sin una tendencia definida.

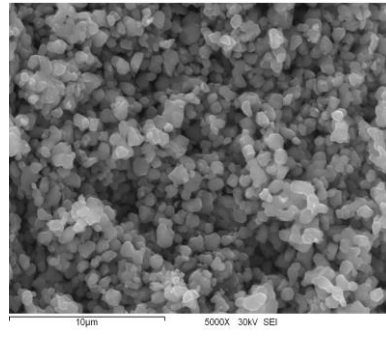
En la figura 18(a), 18(b) y 18(c) se pueden observar las imágenes de SEM en polvos de  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.00$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  con  $\Phi_e = 1.50$  y  $\text{La}(\text{OH})_3$  con  $\Phi_e = 1.75$ , tratados térmicamente respectivamente. Se puede apreciar que las morfologías cambian significativamente al variar  $\Phi_e$ , tomando en cuenta la diferencia de fases que se presenta de acuerdo a los resultados previamente mostrados de difracción de rayos X.

Para el caso de  $\Phi_e = 1.00$ , se muestra una morfología de aspecto poroso, en la cual no se observaron partículas con forma definida. Lo contrario sucedió con los polvos sintetizados con  $\Phi_e = 1.50$  y  $\Phi_e = 1.75$ , se observaron partículas de tamaños variables de entre  $\sim 500$  nm hasta  $\sim 5$   $\mu\text{m}$ .

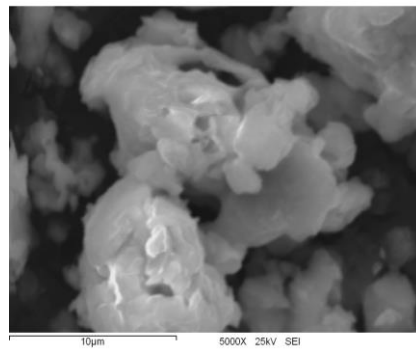
En el caso de las muestras de polvos no tratados térmicamente para las distintas condiciones de  $\Phi_e$  mencionadas, las morfologías que se obtuvieron tuvieron un aspecto muy poroso sin partículas con forma definida, incluso para 10,000 x, y muy similares entre sí, a diferencia de los polvos tratados térmicamente.



(a)



(b)



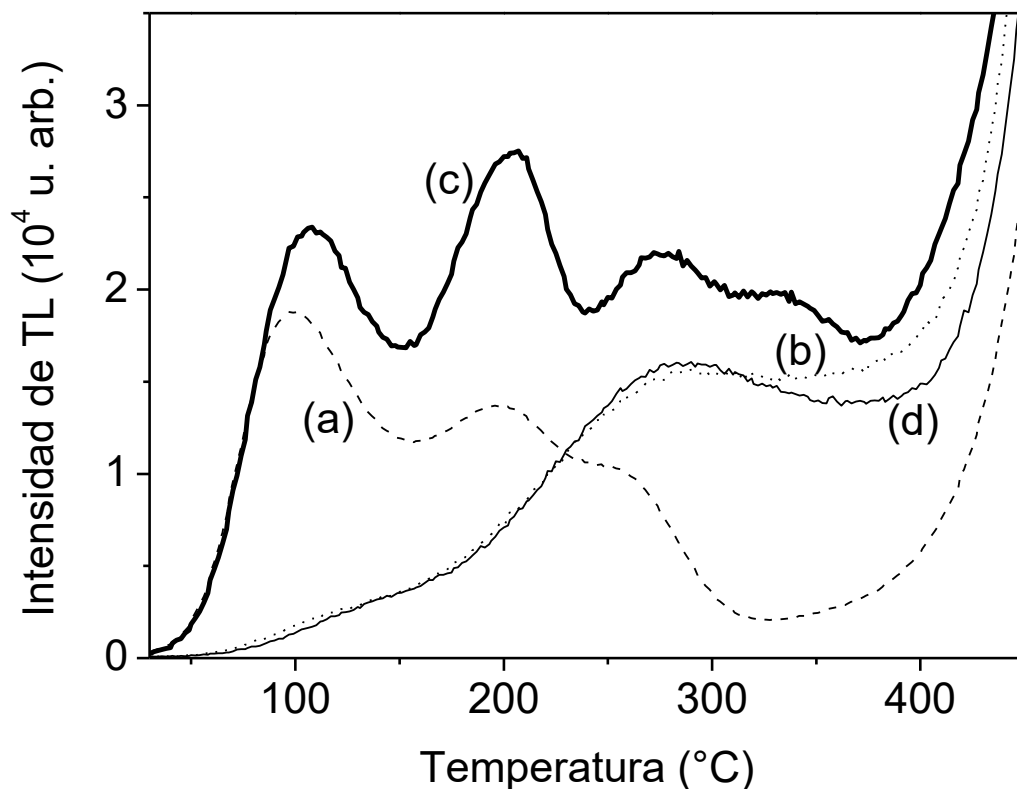
(c)

**Figura 18.** Imágenes de SEM de polvos tratados térmicamente de (a)  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenido con  $\Phi_e = 1.00$ , (b)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenido con  $\Phi_e = 1.50$  y (c)  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenido con  $\Phi_e = 1.75$ .

## Propiedades de Termoluminiscencia de los Fósforos Obtenidos

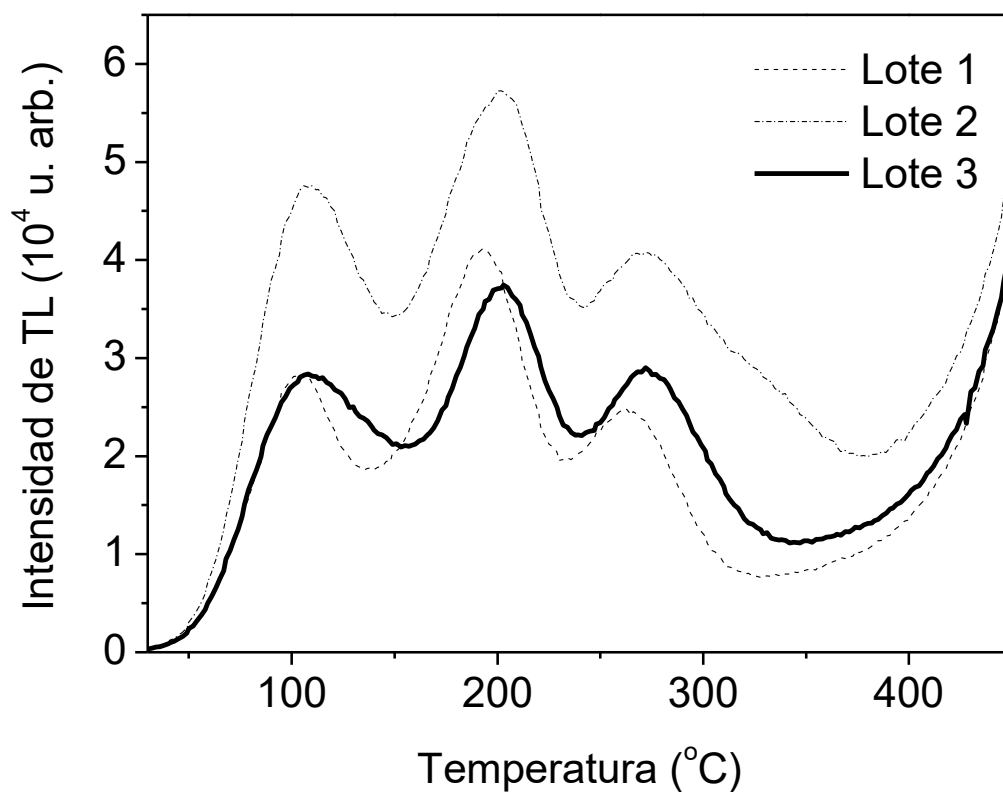
El primer aspecto a tratar, respecto a la respuesta termoluminiscente de los fósforos obtenidos para las condiciones de  $\Phi_e = 1.00$ ,  $\Phi_e = 1.50$  y  $\Phi_e = 1.75$  por medio de un proceso de combustión basado en glicina, con posterior tratamiento térmico, fue comparar las curvas de brillo termoluminiscentes características de estos polvos entre sí, así como con la curva de brillo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido mediante SCS utilizando urea como combustible (Orante y col., 2010). Este resultado se muestra en la figura 19. Como se puede observar la curva de brillo termoluminiscente correspondiente al polvo sintetizado bajo la condición de  $\Phi_e = 1.50$ , presentó un máximo localizado a  $\sim 203$  °C, el cual fue el de mayor intensidad en comparación con los otros dos máximos de la curva situados a  $\sim 112$  °C y  $\sim 270$  °C (figura 19(c)). El máximo localizado a  $\sim 203$  °C se encuentra en el rango ideal para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente. En el caso de la curva de brillo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido en un proceso de combustión basado en urea (figura 19(a)), el máximo localizado a  $\sim 200$  °C no es el de mayor intensidad, sino el máximo localizado a  $\sim 97$  °C, este máximo de baja temperatura contribuyó a comportamiento sublineal de la curva de respuesta a la dosis en este material (Orante y col., 2010).

En el caso de las curvas de brillo de los polvos sintetizados bajo las condiciones de  $\Phi_e = 1.00$  y  $\Phi_e = 1.75$  (figuras 19(b) y 19(d), respectivamente), se obtuvieron curvas de brillo cuyos máximos se localizaron a  $\sim 290$  °C, un rango no dosimétrico, que aunque se pueden considerar estables por la alta temperatura a la que se encuentran, la señal de TL puede verse interferida por el fenómeno de incandescencia el cual puede explicarse por medio del modelo de radiación del cuerpo negro (McKeever, 1985). Las señales de TL obtenidas para polvos obtenidos bajo condiciones de  $\Phi_e = 1.00$  y  $\Phi_e = 1.75$  resultaron muy similares entre sí, y corresponden entonces a las curvas de  $\text{La}(\text{OH})_3$  en su fase hexagonal, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX, mientras que la curva de brillo obtenida para  $\Phi_e = 1.50$  corresponde a la mezcla de fases  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ .



**Figura 19.** Curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido por SCS basado en urea con  $\Phi_e = 1.00$ , (b)  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenido por SCS basado en glicina con  $\Phi_e = 1.00$ , (c)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenido por SCS basado en glicina con  $\Phi_e = 1.50$  y (d)  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenido por SCS basado en glicina con  $\Phi_e = 1.75$ .

La figura 20 muestra la curvas de brillo termoluminiscente de tres lotes distintos de reacción de solución en combustión de polvos tratados térmicamente de obtenidos bajo la condición de  $\Phi_e = 1.50$  y los mismos parámetros de reacción. Las muestras se expusieron previamente a 100 Gy de radiación beta. Se puede apreciar que las curvas de brillo son muy similares entre los distintos lotes de SCS, tanto en la posición de los máximos como en intensidad de TL. Con este resultado, se puede afirmar que el método para obtener  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  es repetible o reproducible, característica fundamental para proponer un material como dosímetro termoluminiscente (McKeever, 1985).

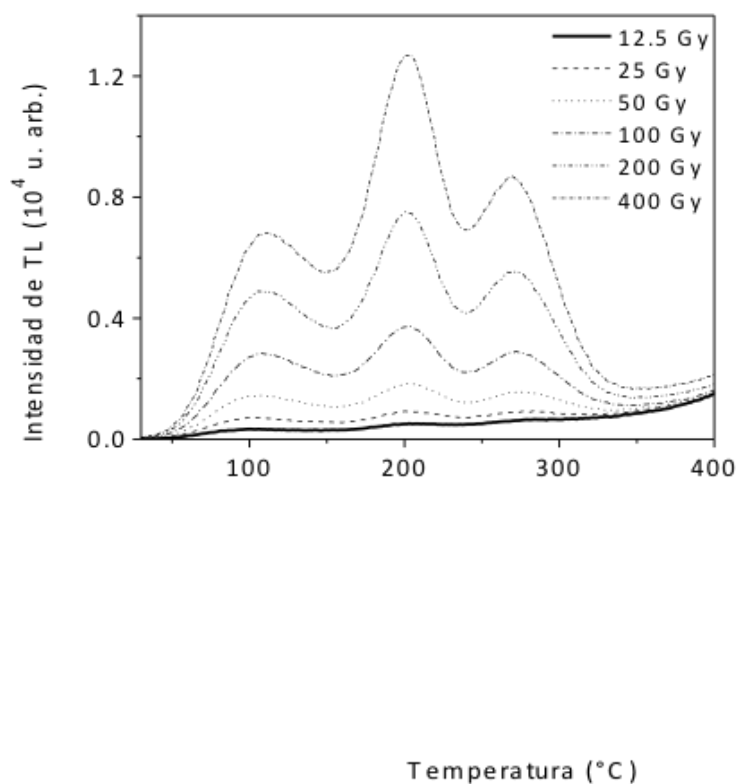


**Figura 20.** Curvas de brillo termoluminiscente de tres lotes distintos de reacción de solución en combustión de polvos tratados térmicamente de obtenidos bajo la condición de  $\Phi_e = 1.50$  y los mismos parámetros de reacción. Las muestras se expusieron previamente a 100 Gy de radiación beta.

La figura 21 muestra la evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$ . Los polvos fueron expuestos previamente a distintas dosis de radiación beta en el rango de 12.5 a 400 Gy. Se puede observar que el máximo situado a  $\sim 203$  °C, el cual, como se explicó anteriormente, se puede considerar como la componente dosimétrica, Dicha componente no cambió de posición al aumentar la dosis, lo cual es característico de una cinética de primer orden. Lo mismo sucedió con los máximos situados a  $\sim 112$  °C y  $\sim 270$  °C.

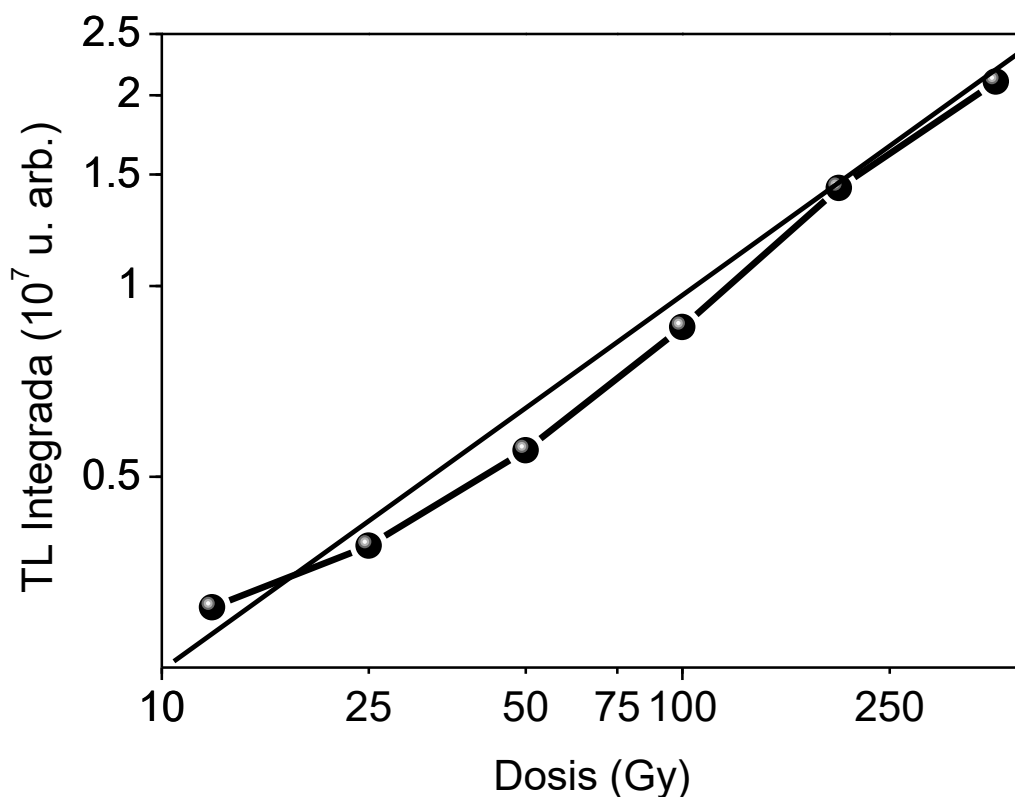
En el rango de dosis estudiado (12.5 a 400 Gy) no se observó una tendencia a la saturación, en primera instancia. La forma general de la curva de brillo se conservó al aumentar la dosis, por lo que se puede descartar cualquier daño por radiación, considerando que el material fue expuesto a altas dosis de irradiación con partículas beta.

Se llevaron a cabo pruebas de sensibilidad a la luz en este material, es decir, se irradiaron los polvos correspondientes, posteriormente se expusieron a distintos tiempos a la luz visible y se llevó a cabo la medición de TL correspondiente. No se observó cambio alguno en la curva de brillo de TL, por lo que se puede considerar que los polvos de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  son insensibles a la luz.



**Figura 21.** Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.50$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de radiación beta.

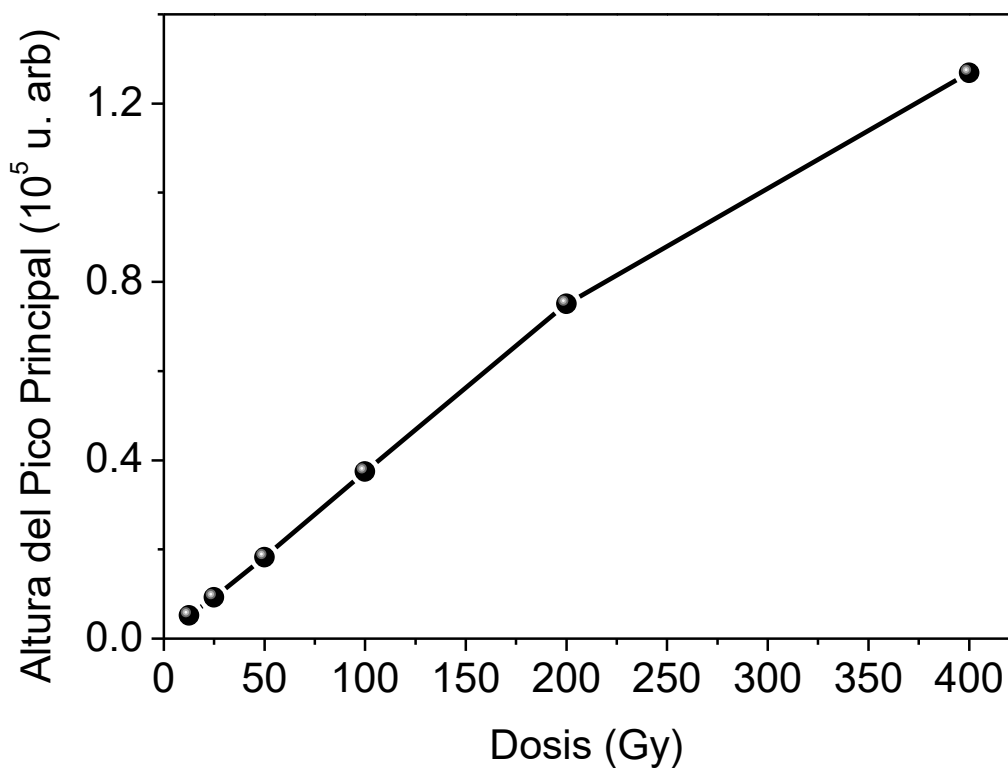
La figura 22 muestra la TL integrada en función de la dosis de irradiación de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ , es decir la curva de respuesta a la dosis de este material. Cada punto de la curva representa el área bajo la curva de los termogramas mostrados en la figura 21. Se puede observar un comportamiento sublineal, si se toma en cuenta la línea recta de referencia en la figura, conforme aumenta la dosis así como una tendencia a la saturación para dosis mayores a 200 Gy. Es importante mencionar que la saturación de este material se presentó en una dosis 2 veces mayor en comparación con la dosis de saturación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido por un proceso de combustión basado en urea (Orante y col., 2010).



**Figura 22.** TL integrada en función de la dosis de irradiación de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\phi_e = 1.5$ .

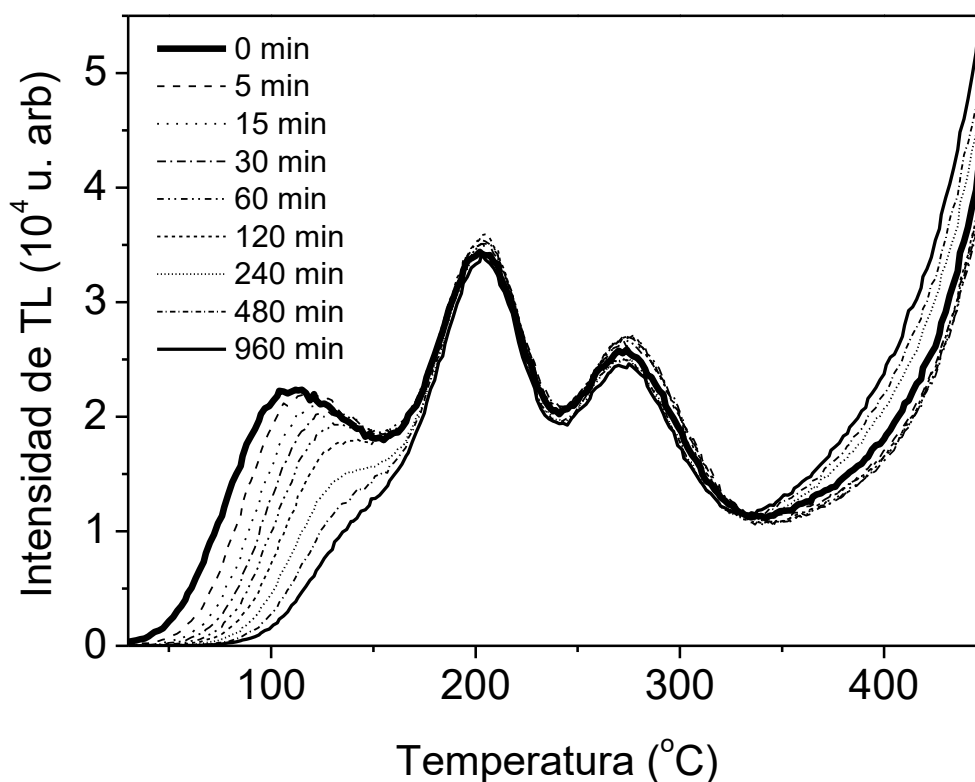


En la figura 23 se muestra la altura del pico principal (203 °C) en función de la dosis de irradiación de polvos de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$ . Es posible apreciar una marcada tendencia lineal en el rango de 12.5 a 200 Gy, observándose una tendencia a la saturación para dosis mayores a 200 Gy. A diferencia de la respuesta a la dosis de la curva de brillo total, es posible hacer dosimetría termoluminiscente de manera directa con la altura del pico principal, es decir, el situado en el rango ideal dosimétrico, sin la necesidad de aplicar factor de corrección alguno, debido a su comportamiento lineal en función de la dosis de irradiación.



**Figura 23.** Altura del pico principal de brillo en función de la dosis de irradiación de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.5$ .

La figura 24 muestra las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$ , exponiéndose previamente a 50 Gy de radiación beta con distintos tiempos de espera entre la irradiación y la correspondiente medición de TL. Es evidente que los máximos situados a  $\sim 203^\circ\text{C}$  y  $\sim 270^\circ\text{C}$  se mantuvieron estables, es decir no hubo una disminución significativa de su intensidad hasta 16 horas de espera, mientras que el máximo situado a  $\sim 112^\circ\text{C}$  prácticamente desapareció en este tiempo de espera. Se puede apreciar un ligero aumento en la intensidad de TL de los máximos situados a  $\sim 203^\circ\text{C}$  y  $\sim 270^\circ\text{C}$ , e incluso de la TL residual situada a temperaturas mayores a  $400^\circ\text{C}$ . Lo anterior se debe posiblemente a la transferencia de carga desde trampas superficiales hacia trampas más profundas, lo que concuerda con la desaparición de la componente situada a menor temperatura.



**Figura 24.** Curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.5$ . Las muestras se expusieron previamente a 50 Gy de radiación beta con distintos tiempos de espera entre la irradiación y la correspondiente medición de TL.

La figura 25 ilustra la curva de decaimiento termoluminiscente de polvos de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$ , así como la altura del pico principal en función del tiempo de espera entre irradiación y medición de TL correspondiente. En el caso de la curva de decaimiento, cada punto corresponde al área bajo la curva (TL integrada) de los termogramas mostrados en la figura 24.

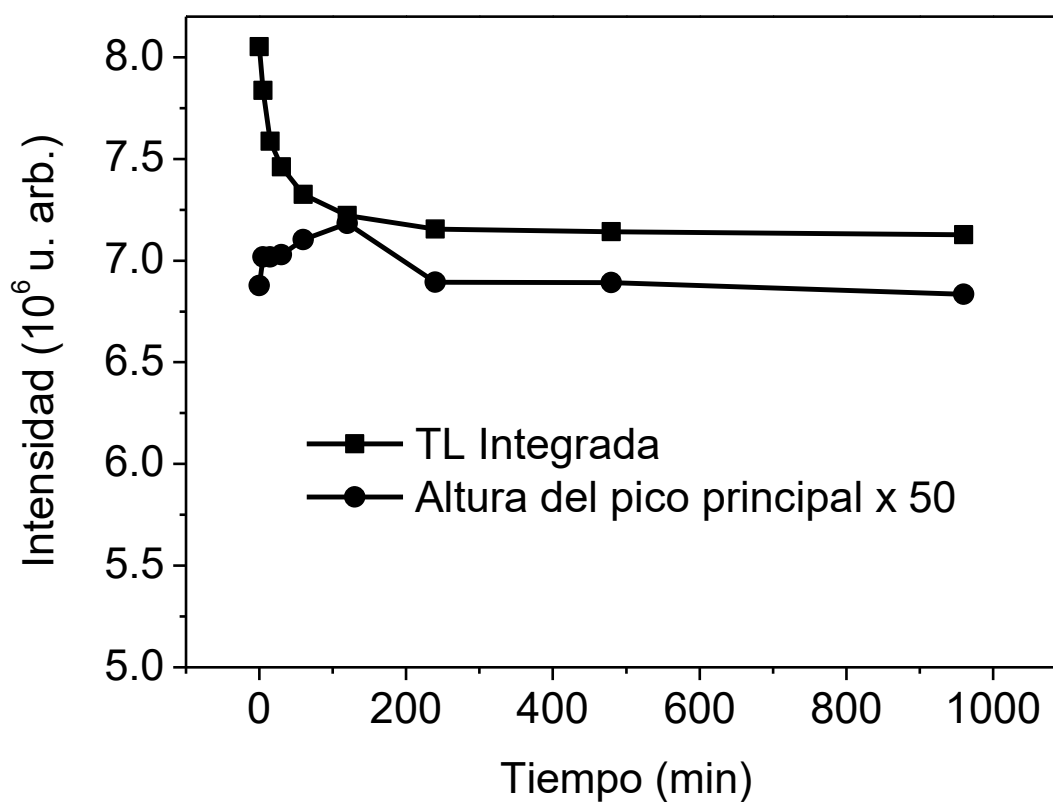
Respecto a la TL integrada en función del tiempo de espera se observó una disminución significativa de la señal total de TL del orden del 10.30 % durante las primeras 2 horas de espera y un comportamiento asintótico para tiempos mayores.

En el caso de la altura del pico principal en función del tiempo de espera, se observó un aumento de la intensidad de TL durante los primeros 60 minutos, esto puede atribuirse a la transferencia de los portadores de carga desde trampas superficiales hacia trampas más profundas, lo cual corresponde con el comportamiento observado en las curvas de brillo mostradas en la figura 24. La altura del pico dosimétrico se mantuvo prácticamente constante para tiempos mayores a 2 horas de espera.

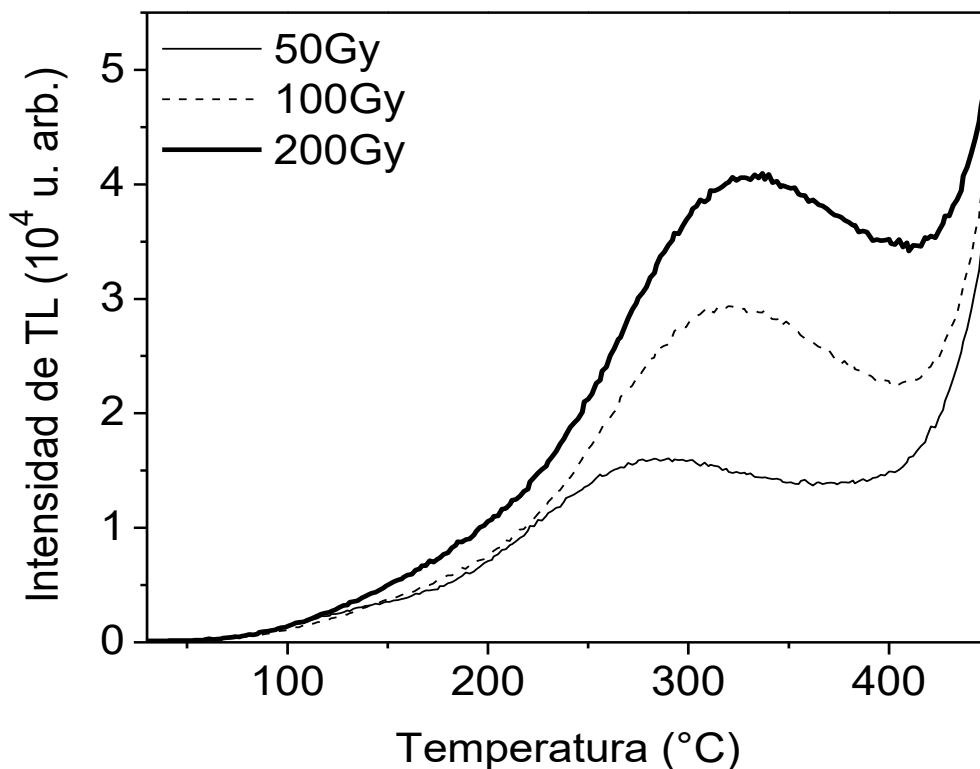
De acuerdo a la evidencia experimental mostrada de las propiedades de termoluminiscencia del polvo de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$  obtenido por el método de SCS basado en glicina, tales como la respuesta lineal de la altura del pico principal, situado en rango ideal dosimétrico; el comportamiento asintótico del decaimiento de la TL; colocan a este fósforo como un material promisorio para aplicaciones de detección y de dosimetría de altas dosis de radiación ionizante. Las aplicaciones específicas, debido al rango de dosis en el cual este material mostró propiedades dosimétricas adecuadas son las de radioterapia e industriales. Es importante mencionar que de acuerdo a lo revisado en la literatura, no se encontraron antecedentes de estudios de la respuesta de TL de los materiales mencionados obtenidos en el presente estudio.

La figura 26 muestra la evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La(OH)}_3$  obtenidos por SCS bajo la condición de  $\Phi_e = 1.00$ . Los polvos fueron expuestos previamente a distintas dosis de radiación beta en el rango de 50 a 200 Gy. Se puede apreciar que a medida que aumenta la dosis, el máximo localizado a  $\sim 290$  °C cambió de posición hacia temperaturas mayores. Este comportamiento no corresponde a cinéticas de primero o segundo orden, por lo que se requiere llevar a cabo

la deconvolución experimental y computacional de la curva de brillo para determinar qué tipo de mecanismo de atrapamiento-recombinación está involucrado en los procesos termoluminiscentes de este material.

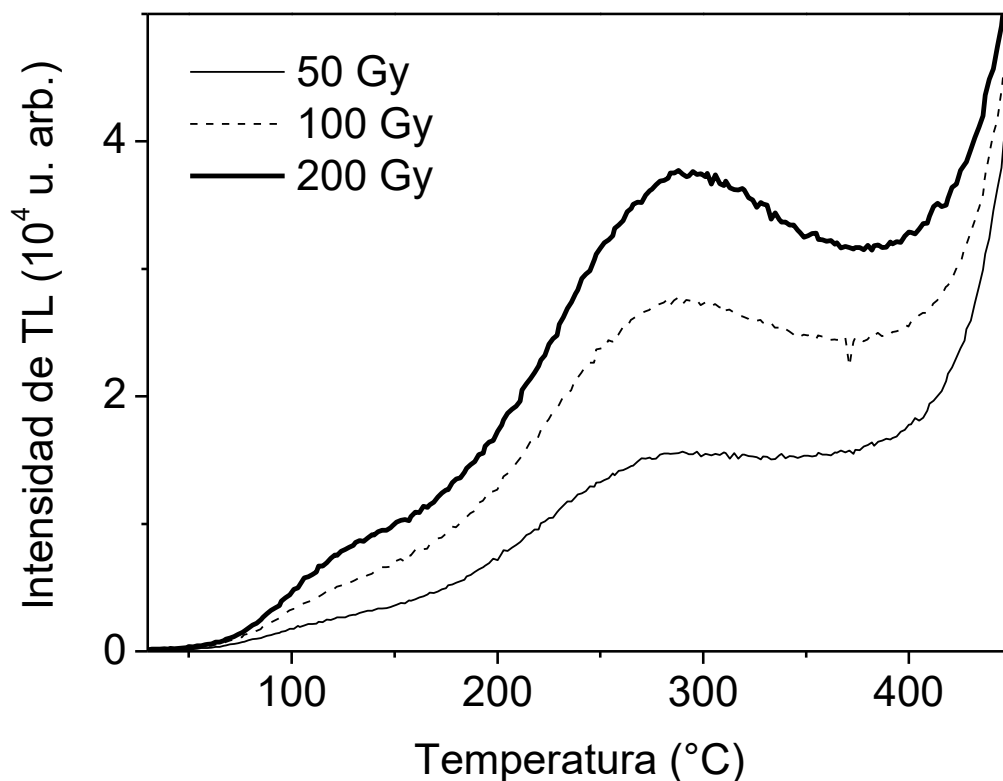


**Figura 25.** Curva de decaimiento termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\phi_e = 1.50$ . Se incluye la altura del pico principal en función del tiempo de espera entre irradiación y medición de TL correspondiente.



**Figura 26.** Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.00$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de radiación beta.

La figura 27 muestra la evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenidos por SCS bajo la condición de  $\Phi_e = 1.75$ . Los polvos fueron expuestos previamente a distintas dosis de radiación beta en el rango de 50 a 200 Gy. Se puede observar que el máximo situado a  $\sim 290$   $^{\circ}\text{C}$  no cambió de posición a medida que aumentó la dosis, este comportamiento corresponde a una cinética de primer orden, es decir, a procesos de atrapamiento y recombinación, sin reatrapamiento de los portadores de carga en la estructura del material (Furetta y Kitis, 2004).



**Figura 27.** Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de polvos tratados térmicamente de  $\text{La(OH)}_3$  obtenidos por SCS con  $\Phi_e = 1.75$ . Las muestras fueron expuestas previamente a distintas dosis de radiación beta.

No se llevó a cabo la caracterización de dosimetría termoluminiscente de los polvos de  $\text{La(OH)}_3$  obtenidos bajo las condiciones de  $\Phi_e = 1.00$  y  $\Phi_e = 1.75$  ya que la posición de los máximos de ambas curvas de brillo aunque se pueden considerar como estables, la evolución de la señal de TL al aumentar la dosis tiene una contribución de la luminiscencia por incandescencia.

Adicionalmente se puede observar en las figuras 25 y 26 la componente de la curva de brillo situada a  $\sim 450$  °C, con el fin de descartar si es o no otro máximo, se midió

la TL de los dos tipos de  $\text{La}(\text{OH})_3$  a temperaturas mayores a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , y se pudo apreciar que siguió apareciendo como TL residual, no como un pico de brillo.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reportaron por primera vez las propiedades de termoluminiscencia de dos tipos de fósforos en forma de polvo mediante el método de SCS al variar la condición de  $\Phi_e$ , y con posterior tratamiento térmico.

De acuerdo con los resultados de DRX, cuando  $\Phi_e$  fue 1.0 y 1.75 el compuesto resultante fue  $\text{La}(\text{OH})_3$  en su fase hexagonal, mientras que cuando  $\Phi_e$  fue 1.5 el polvo resultó ser una mezcla de fases,  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ . En este último se obtuvo  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}(\text{OH})_3$  desde antes del tratamiento térmico con lo que fue posible comprobar la hipótesis 1, sin embargo, se obtuvo la mezcla de fases.

Fue posible llevar a cabo la modulación de la curva de brillo termoluminiscente a altas dosis de radiación beta, al variar  $\Phi_e$ . Cuando  $\Phi_e$  fue 1.0 y 1.75 se obtuvo una curva muy similar, sin máximos en rango dosimétrico ideal, pero cuando  $\Phi_e$  fue 1.5 la curva tuvo un máximo en rango dosimétrico ideal y fue muy distinta en cuanto a la forma general comparada con las curvas de las dos condiciones de  $\Phi_e$  anteriores. Con este resultado se comprueba la hipótesis 2, ya que al variar  $\Phi_e$ , es posible obtener distintas fases, tomando en cuenta que en todos los casos la síntesis fue llevada a cabo con los mismos precursores.

La curva de brillo de  $\text{La}(\text{OH})_3$  obtenido bajo las condiciones de  $\Phi_e$  de 1.0 y 1.75 a pesar de tener un máximo aislado de intensidad considerable, no es muy adecuado para dosimetría de TL, ya que su posición ( $\sim 290$  °C) y la TL residual apreciable a  $\sim 450$  °C es evidencia de que interfiere de manera significativa el fenómeno de incandescencia en la evolución de la señal de TL al aumentar la dosis (McKeever, 1985).

La curva de brillo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ , obtenido bajo las condición de  $\Phi_e$  de 1.5 resultó ser muy adecuada para dosimetría de TL, ya que el máximo más intenso se situó en una posición ideal para dosimetría termoluminiscente ( $\sim 203$  °C), contrario a lo que sucedió con  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenido mediante un proceso de combustión basado en urea en donde el máximo dosimétrico no fue el de mayor intensidad, además de que la curva de brillo correspondiente resultó tener una forma general más compleja en comparación con el fósforo obtenido mediante el método de SCS basado en glicina (Orante y col., 2010).



De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización dosimétrica termoluminiscente, tales como la respuesta a la dosis, el comportamiento de la altura del pico principal en función de la dosis, así como el decaimiento asintótico de la señal de TL, el polvo de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La(OH)}_3$  resultó ser promisorio para aplicaciones de dosimetría de radiaciones ionizantes de altas dosis, en las áreas de medicina nuclear e industrial.

## PERSPECTIVAS PARA TRABAJOS FUTUROS

En base a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se recomienda para futuras investigaciones:

1. Llevar a cabo un estudio estructural sistemático mediante DRX, con el fin de determinar una correlación entre las fases obtenidas al hacer reaccionar nitrato de lantano y glicina en un proceso de combustión y variar las condiciones de  $\Phi_e$ , debido a que en el presente trabajo no se observó una tendencia definida entre la fase obtenida y el valor del coeficiente estequiométrico elemental.
2. Llevar a cabo la deconvolución experimental y computacional de las curvas de brillo de TL de los polvos obtenidos de  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}(\text{OH})_3$  bajo las diferentes condiciones de  $\Phi_e$ , con el propósito de descomponer las curvas en sus picos individuales y confirmar la cinética involucrada en los procesos termoluminiscentes.
3. Introducir defectos extrínsecos o dopantes lantánidos al momento de hacer reaccionar por SCS nitrato de lantano y glicina, para ver su contribución como coactivadores en los procesos de TL, y su efecto en la estructura cristalina resultante del proceso de combustión.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Orante-Barrón VR, Oliveira LC, Kelly JB, Milliken ED, Denis G, Jacobsohn LG, Puckette J, Yukihiro EG. 2011. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. *E. G. J. Lumin* 131, 1058-1065.
2. Orante-Barrón VR, Cruz-Vázquez C, Bernal R, Denis G, Yukihiro EG. 2010. Thermoluminescence Properties of Novel La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phosphor Obtained by Solution Combustion Synthesis. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1278.
3. Kingsley JJ, Patil KC. 1988. A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials. *Mater. Lett.* 6, 427-432.
4. Mimani T. 2000. Fire Synthesis Preparation of Alumina Products. *Resonance*, 5, 40-57.
5. Patil KC, Hegde, MS, Rattan T, Aruna ST. 2008. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications. World Scientific: Singapur, 42-60.
6. De Sousa VC, Morelli MR, Kiminami RHGA. 1998. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 7 327.
7. Bakhman NN. 1968. A stoichiometric coefficient reflecting the elemental composition of fuel and oxidizer. *Combustion, Explosion and Shock waves* (1968), 4, 9-10.
8. Jain SR, Adiga KC., Pai Verneker, VR. 1981. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combust and Flame*, 40, 71-79.
9. Shea LE, McKittrick J, Lopez OAJ 1966. Inorganic Materials Synthesis and Fabrication. *Am. Ceram. Soc.* (1996), 79, 3257-3265.
10. Manoharan SS, Patil KC. 1992. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 1012-1015
11. Furetta C, Kitis G. 2004. Review Models in Thermoluminescence. *Journal of Materials Science* 39, 2277-2294.
12. McKeever SWS. 1985. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press. 1-40, 132.
13. McKeever SWS, Chen R. 1997. Luminescence Models. *Radiation Measurements* 27, 625-661.

14. Furetta C, Weng PS 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry. 1st ed. Singapore, World Scientific Publishing Co. 259 p.
15. Jeol, LTD. Serving Advanced Technology. For people who are using the SEM for the first time. Invitation to the SEM World. 1-50 p.
16. Graham TS 2002. Industrial Metrology Industrial Metrology: Surfaces and Roundness. 1st ed. Ingleton, Springer. 336 p.
17. Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Sawyer L and Michael J 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3rd ed. New York. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 689 p.
18. Connolly JR. 2007., Introduction to X-Ray Powder Diffraction, for EPS400-001.
19. Cullity, BD, Stock SR. 2001. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Englewood Cliffs, NJ. Prentice Hall. 664 p.
20. Warren BE 1990. X-Ray Diffraction. 2nd ed. Mineola (NY), Dover Publications. 381 p.