

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y  
MATERIALES

Síntesis y Caracterización Termoluminiscente de

$\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$



TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

Presenta:

**ABNER IVÁN CASTRO CAMPOY**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

## FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis de Maestría de Abner Iván Castro Campoy, le han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

---

Dra. Catalina Cruz Vázquez  
Presidenta

---

Dra. Alma Ruth García Haro  
Secretario

---

Dr. Fernando Rocha Alonzo  
Sinodal

---

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez  
Sinodal Externo

---

Dr. Rodolfo Bernal Hernández  
Sinodal Suplente

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad de Sonora, por permitirme formarme como profesionista.

Al Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales.

A la Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra por las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido y análisis elemental.

Al M.C. Abraham Mendoza por los estudios relacionados a Difracción de Rayos X.

Al Dr. Francisco Brown por los patrones de referencia para la Difracción de Rayos X.

Al Dr. Raúl Pérez Salas por las mediciones de Fotoluminiscencia.

A profesores y compañeros en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales.

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

## DEDICATORIAS

***Esta tesis se realizó en los laboratorios del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales y en los laboratorios del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, bajo la dirección de la Dra. Catalina Cruz Vázquez y la Asesoría de Dr. Rodolfo Bernal Hernández y Dra. Alma Ruth García Haro.***

## CONTENIDO

FORMA DE APROBACIÓN.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
DEDICATORIA.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABLAS.....	12
RESUMEN.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS.....	16
Objetivo General.....	16
Objetivos Particulares.....	16
ANTECEDENTES.....	17
Estado Sólido.....	17
Sólidos Cristalinos.....	17
Celda Unitaria.....	18
Sólidos Amorfos.....	19
Defectos de los Sólidos.....	20
Vacancias.....	20
Defectos Puntuales.....	20
Defectos Intrínsecos.....	20
Defectos Extrínsecos.....	21
Teoría de Bandas.....	22
Conductores.....	24
Aislantes.....	24
Semiconductores.....	25
Luminiscencia.....	25
Fluorescencia.....	26
Fosforescencia.....	26
Termoluminiscencia.....	26
Modelo de Randall – Wilkins.....	28
Modelo de Garlick – Gibson.....	31
Dosimetría.....	34
Dosimetría de Radiaciones.....	34

<b>Dosimetría Termoluminiscente.....</b>	<b>34</b>
<b>Características de un Dosímetro Termoluminiscente..</b>	<b>35</b>
<b>Áreas de Aplicación.....</b>	<b>37</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
<b>Materiales.....</b>	<b>40</b>
<b>Metodología.....</b>	<b>40</b>
<b>Síntesis de polvos <math>\text{Li}_2\text{SO}_4</math> y <math>\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}</math>.....</b>	<b>40</b>
<b>Fabricación de Pastillas.....</b>	<b>40</b>
<b>Tratamiento térmico.....</b>	<b>41</b>
<b>Caracterización.....</b>	<b>41</b>
<b>Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de</b>	
<b>Barrido.....</b>	<b>41</b>
<b>Caracterización estructural por Difracción de Rayos X.....</b>	<b>41</b>
<b>Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....</b>	<b>41</b>
<b>Caracterización Termoluminiscente.....</b>	<b>41</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>42</b>
<b>Pastillas de <math>\text{Li}_2\text{SO}_4</math>.....</b>	<b>42</b>
<b>Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de</b>	
<b>Barrido.....</b>	<b>42</b>
<b>Caracterización estructural por difracción de rayos X.....</b>	<b>43</b>
<b>Termoluminiscencia.....</b>	<b>43</b>
<b>Pastillas de <math>\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}</math>.....</b>	<b>45</b>
<b>Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de</b>	
<b>Barrido.....</b>	<b>45</b>
<b>Caracterización estructural por difracción de rayos X.....</b>	<b>46</b>
<b>Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....</b>	<b>48</b>
<b>Caracterización Termoluminiscente.....</b>	<b>49</b>
<b>Efecto de la concentración de Europio.....</b>	<b>49</b>
<b>Efecto del tratamiento térmico.....</b>	<b>50</b>
<b>Efecto del tiempo de tratamiento térmico.....</b>	<b>50</b>
<b>Efecto de la temperatura de tratamiento térmico.....</b>	<b>51</b>
<b>Reproducibilidad.....</b>	<b>53</b>
<b>Dosimetría.....</b>	<b>54</b>
<b>Desvanecimiento de la señal TL (<i>Fading</i>).....</b>	<b>56</b>



Termoluminiscencia de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ comparada con TLD-100.....	58
CONCLUSIONES.....	59
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	61
BIBLIOGRAFÍA.....	62
ANEXOS.....	66

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Representación de (a) una red cristalina y (b) una celda unitaria.....	<b>18</b>
<b>2</b>	Comparación entre un sólido cristalino y un sólido amorfo.....	<b>20</b>
<b>3</b>	Un defecto de Schottky es la ausencia de iones en lugares que normalmente deberían estar ocupados.....	<b>21</b>
<b>4</b>	Un defecto de Frenkel se forma cuando un ion se mueve a un sitio intersticial.....	<b>21</b>
<b>5</b>	Modelo de bandas de los sólidos (TL). CR: centro de recombinación.....	<b>23</b>
<b>6</b>	Comparación de los espacios energéticos (banda prohibida o “band gap”) entre la banda de conducción y la banda de valencia en un metal, en un semiconductor y en un aislante.....	<b>24</b>
<b>7</b>	Relaciones entre la intensidad de a) excitación, b) fluorescencia, c) fosforescencia y (d) termoluminiscencia. $T_0$ es la temperatura a la cual tiene lugar la excitación; $\beta$ es la razón de calentamiento, y $t$ es el tiempo (McKeever 1985).....	<b>28</b>
<b>8</b>	Imagen obtenida por MEB del polvo de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ TT a 700 °C durante 24 h con una amplificación de 2000X.....	<b>42</b>
<b>9</b>	Patrón de DRX de polvo de a) $\text{Li}_2\text{SO}_4$ TT a 700 °C durante 24 h y b) patrón de DRX de referencia de sulfato de litio en fase monoclinica de la base de datos ICDD # 00-020-0640.....	<b>43</b>
<b>10</b>	Curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ TT a 700 °C durante 24 h en atmósfera de aire durante 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura, al ser expuesta a 16 Gy de irradiación con partículas beta.....	<b>44</b>
<b>11</b>	TLI normalizada de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ TT de 700 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 y 16 Gy de partículas beta.....	<b>45</b>
<b>12</b>	Imagen obtenida por MEB del polvo de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ :Eu 2 % TT a 700 °C durante 24 h con una amplificación de 2000X.....	<b>46</b>

<b>13</b>	Patrón de DRX de polvo de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % (inciso a) TT a 700 °C durante 24 h. Las líneas del inciso b corresponden al patrón de difracción de referencia sulfato de litio en fase monoclinica que se encuentra en la base de ICDD # 00-020-0640.....	<b>47</b>
<b>14</b>	Amplificación del patrón de DRX de polvo de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % (inciso a) TT a 700 °C durante 24 h. Las líneas del inciso b rojo corresponden al patrón de DRX de referencia de sulfato de litio en fase monoclinica de la base de datos ICDD # 00-020-0640.....	<b>47</b>
<b>15</b>	Espectro de excitación ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ) y emisión ( $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$ ) fotoluminiscente de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700 °C durante 24 h en atmósfera de aire.....	<b>48</b>
<b>16</b>	Curvas de brillo de pastillas de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ tratadas térmicamente a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire; (a) señal de TL de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ sin dopante (aumentada 10 veces), (b) y (c) $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 1 % y 2% respectivamente.....	<b>49</b>
<b>17</b>	TLI normalizada de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy y 16 Gy de partículas beta.....	<b>50</b>
<b>18</b>	TLI normalizada de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700 °C durante 5, 12 y 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16 Gy de partículas beta.....	<b>51</b>
<b>19</b>	TL integrada de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 0.14 Gy de partículas beta.....	<b>52</b>
<b>20</b>	TL integrada de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy de partículas beta.....	<b>52</b>
<b>21</b>	TL integrada de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16 Gy de partículas beta.....	<b>53</b>
<b>22</b>	Curvas de brillo de tres muestras de lotes diferentes de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700°C durante 24 h y expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.....	<b>54</b>
<b>23</b>	Curvas de brillo de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700°C durante 24 h expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.14 hasta 12 Gy.....	<b>55</b>

<b>24</b>	TL integrada en función de la dosis de irradiación en el intervalo de 4 hasta 12 Gy, de una pastilla de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700°C durante 24 h.....	<b>56</b>
<b>25</b>	Curvas de brillo de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700°C durante 24 h obtenidas dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. La dosis de exposición fue 1.0 Gy de radiación beta.....	<b>57</b>
<b>26</b>	Desvanecimiento de la señal de TL de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700°C durante 24 h en función del tiempo de espera entre irradiación y lectura. La dosis de exposición fue 1.0 Gy de radiación beta.....	<b>57</b>
<b>27</b>	Curva de brillo de una pastillas de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ 2 % TT a 700 °C durante 24 h (aumentada 40 veces) expuesta a 1.0 Gy de radiación beta, comparada con la TL de una muestra de TLD-100.....	<b>58</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Clasificación de fenómenos luminiscentes en base a la fuente de excitación.....	<b>25</b>
<b>2</b>	Unidades de medida de radiación ionizante.....	<b>34</b>
<b>3</b>	Características generales de algunos dosímetros termoluminiscentes comerciales.....	<b>37</b>

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización termoluminiscente de nuevos fósforos de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  expuestos a irradiación con partículas beta. Las pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dopadas con diferentes concentraciones de  $\text{EuCl}_3$  fueron obtenidas mediante el método de co-precipitación y diferentes condiciones de tratamiento térmico, el cual resulta ser un proceso sencillo, económico y amigable con el medio ambiente. La estructura de las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  obtenidas se confirmó por la técnica de difracción de rayos X. Los análisis de espectroscopia de energía dispersada indicaron la presencia de Eu en el material. La presencia del dopante  $\text{Eu}^{3+}$  se confirmó mediante la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia. Se observó que el dopaje con  $\text{Eu}^{3+}$  incrementa notablemente la sensibilidad de termoluminiscencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . También se observó que  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  presentan un efecto de sensibilización al usar dosis altas, de tal manera que la señal termoluminiscente de las muestras aumenta después de cada exposición a la irradiación. Sin embargo, se observó que al aumentar el tiempo de tratamiento térmico el efecto de sensibilización disminuye.

Las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  tratadas térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas y una concentración de 2 %mol de  $\text{EuCl}_3$  presentaron la mejor respuesta termoluminiscente, mejor reproducibilidad y una mayor estabilidad. Las curvas de brillo de las muestras sintetizadas bajo las condiciones descritas anteriormente exhiben al menos dos máximos, situados aproximadamente a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo el segundo el más intenso y el que se encuentra en una posición adecuada para considerar la posibilidad de utilizar a este material como dosímetro termoluminiscente. La intensidad de la termoluminiscencia de las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  aumentó conforme aumentó la dosis de exposición con partículas beta con una respuesta lineal en el intervalo de 4 Gy hasta 12 Gy y con una pendiente de 1. La forma de la curva de brillo y la posición de los máximos no cambió al aumentar la dosis de irradiación, por lo que se puede considerar que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden. La señal de la termoluminiscencia integrada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  experimenta un desvanecimiento de aproximadamente 1.2 % al alcanzar 36 horas de espera entre irradiación-lectura. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el material estudiado presenta propiedades termoluminiscentes adecuadas para ser considerado un buen candidato para el desarrollo de dosímetros termoluminiscentes de alto rendimiento aplicables en las áreas de radioterapia, ambiental, aeroespacial y en plantas nucleares.

## INTRODUCCIÓN

En la literatura se pueden encontrar distintos métodos para preparar  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en forma de polvo, tales como el método de co-precipitación química y el de evaporación lenta, entre otros. La facilidad con la que se puede sintetizar al  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  con un alto grado de pureza, lo convierte en un material accesible para sus aplicaciones debido a su bajo costo de producción (K. Boopathi y col., 2012; Puppalwar y col., 2010). El sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) es un material aislante con una banda ancha de energía prohibida a temperatura ambiente (6.1 eV), lo cual lo hace un buen candidato para diversas aplicaciones. El  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  sufre a 575 °C una transición de la fase  $\beta$  (Monoclínica), ordenada de baja simetría y poco conductora de iones Li, a la fase  $\alpha$  (CCC), ordenada de alta simetría y alta conducción de iones Li. Por esta razón,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ha sido objeto de estudio durante varios años como material con potencial aplicación para una nueva clase de baterías y en celdas solares, entre otras aplicaciones (Samudrala y col., 2014; E. I. Kamitsos y col., 1986).

En la literatura se han reportado algunos artículos relacionados con las propiedades luminiscentes del  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Por ejemplo, en el 2009 Yerpude y col. reportaron un aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia de este material variando la concentración de los dopantes Cu, Mg o P. Por otra parte, Puppalwar y col. en 2010 reportaron que el co-dopaje con Mg y P aumentó notablemente la respuesta fotoluminiscente de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Cu}$ . En 2017, Taikar y col. reportaron la fotoluminiscencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dopado con diferentes elementos de tierras raras entre los cuales están  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ , en el cual los proponen como candidatos prometedores para aplicaciones ecológicas de iluminación de estado sólido.

Por otra parte, se ha encontrado que algunas sales de sulfatos, tales como  $\text{CaSO}_4$  dopado con Dy o Tm, presentan buenas propiedades termoluminiscentes y dosimétricas. Estos materiales presentan una alta sensibilidad en su respuesta termoluminiscente, sin embargo, en algunos casos, como el  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ , presentan un desvanecimiento significativo de la señal de termoluminiscencia (TL), lo cual es una desventaja para su potencial aplicación como detectores y dosímetros de radiación (Yamashita y col., 1971). En particular, existen escasos reportes en la literatura relacionados con el estudio sistemático de las propiedades dosimétricas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y sus derivados dopados. En el 2003, S. J. Dhoble y col. reportaron la síntesis y caracterización de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{P},\text{Eu}$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{P},\text{Dy}$ , obteniendo curvas de brillo termoluminiscente con máximos localizados a aproximadamente 240 °C para ambos

materiales, y observaron que el co-dopaje con P incrementaba la señal de TL respecto a  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Dy}$ . Los autores reportaron que estos materiales presentan un comportamiento lineal en el intervalo de 0.07 mGy a 8.77 mGy de radiación con rayos gamma y un desvanecimiento de la señal termoluminiscente de aproximadamente 15 % al alcanzar 12 días de espera entre irradiación-lectura. En este estudio, los materiales fueron sintetizados por un método que involucra el uso de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , lo cual tiene la desventaja de que se puede liberar amoníaco durante la reacción. En 2016, A. Silambarasan y col., reportaron la TL de monocristales de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  (LSMH) obtenido mediante el método de Sankaranarayanan-Ramasamy. La curva de brillo mostró tres máximos ubicados a 90 °C, 130 °C y 160 °C aproximadamente. En base a los resultados obtenidos concluyeron que LSMH podría tener aplicación en dosimetría de rayos X, sin embargo, los autores no reportaron mayor evidencia que justifique su posible aplicación como dosímetro termoluminiscente. Estudios preliminares realizados por el Cuerpo Académico de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora (CA IMM-UNISON) muestran que el  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  sintetizado por un método de co-precipitación sencillo y amigable al ambiente, exhibe una alta sensibilidad al ser irradiados con dosis de 0.25 Gy a 5 Gy de radiación beta, debido al comportamiento de un pico localizado a aproximadamente 300°C, pero no se han llevado a cabo estudios sistemáticos sobre las condiciones óptimas de síntesis para obtener las mejores propiedades de este material. Por lo anterior, en este trabajo se llevará a cabo un estudio sistemático de las propiedades termoluminiscentes de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ , como una alternativa para obtener materiales que presenten propiedades termoluminiscentes mejoradas, los cuales puedan ser útiles en el área de dosimetría de radiaciones.



## **OBJETIVOS**

### **General**

Sintetizar  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  por medio del método de co-precipitación y tratamiento térmico, y llevar a cabo un estudio sistemático sobre las condiciones óptimas de síntesis para obtener materiales con propiedades termoluminiscentes y dosimétricas adecuadas para su posible aplicación como detectores y dosímetros de radiación ionizante.

### **Particulares**

1. Sintetizar  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  por el método de co-precipitación de los materiales de inicio y posterior tratamiento térmico.
2. Caracterizar estructuralmente y morfológicamente las muestras sintetizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersada (EDS).
3. Caracterizar las muestras obtenidas por espectroscopia de fotoluminiscencia (FL).
4. Caracterizar mediante la técnica de termoluminiscencia (TL) las muestras obtenidas exponiéndolas a radiación beta.
5. Analizar los resultados obtenidos para evaluar las posibilidades de aplicación de los materiales sintetizados como dosímetros de radiación.

## **ANTECEDENTES**

### **Estado sólido**

En la actualidad, la producción y el procesado de nuevos materiales para convertirlos en productos acabados se han vuelto fundamentales para la economía debido a la exigencia de productos con mejor calidad. Los científicos deben tener conocimiento sobre la estructura interna y las propiedades de los materiales, de modo que sean capaces de seleccionar el mejor para cada aplicación y desarrollar mejores métodos de proceso (Smith, 2004). En ese sentido 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 (Salas, 2014).

La estructura física de los sólidos es consecuencia de la disposición de los átomos, moléculas o iones en el espacio, así como de las fuerzas de interconexión que existen entre ellos. Cuando los átomos que componen el sólido se disponen según un orden regular se le llama sólido cristalino (Salas, 2014).

### **Sólidos cristalinos**

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 col., 1987). En los sólidos se pueden dividir según el grado de ordenamiento en el espacio de sus elementos constituyentes en dos categorías: cristalinos y amorfos. Un sólido cristalino es aquel que posee sus átomos, iones o moléculas en un ordenamiento bien definido (Brown y col., 2004).

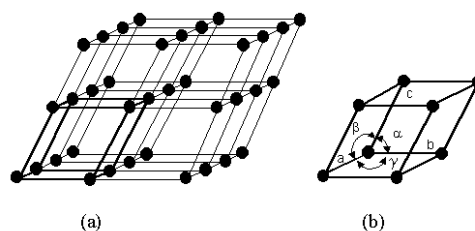
Estos sólidos suelen tener superficies planas y caras que forman ángulos determinados entre sí. Las pilas ordenadas de partículas, que producen estas caras también hacen que los sólidos tengan formas muy regulares (Brown y col., 2004).

Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos o iones como esferas sólidas con diámetros muy definidos. En el modelo atómico de esferas rígidas, las esferas están representando átomos macizos en contacto. La figura 1 muestra un ejemplo de la disposición atómica de alguno de los metales más comunes mediante el modelo de esferas rígidas. En este caso, todos los átomos son idénticos. En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra red, en este sentido, red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos o centros de las esferas (Callister, 1995).

La estructura cristalina se obtiene al asociar una o más unidades estructurales idénticas como las moléculas o los iones con cada punto de la red (Atkins y col., 2008).

**Celda unitaria.** Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en pequeñas entidades, que se repiten llamadas celdas unitarias. Una celda unitaria del cristal es una región imaginaria paralelo-delimitada (un paralelepípedo) a partir de la cual es posible construir el cristal completo con solo desplazamientos traslacionales; las celdas unitarias así generadas se ajustan perfectamente unas a otras sin dejar espacio excluido (Atkins y col., 2008).

Que los sólidos cristalinos tengan un orden característico nos permite tener una imagen de todo un cristal, examinando solo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando tabiques individuales idénticos. La unidad de repetición de un sólido, el “tabique” cristalino, se denomina celda unitaria. Hay varias formas de escoger un patrón de repetición o celda unitaria del diseño, pero la mejor opción suele ser la más pequeña que muestre claramente la simetría característica de todo el patrón (Brown y col., 2004).



**Figura 1.** Representación de (a) una red cristalina y (b) una celda unitaria. Fuente:<http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/Im%E1genes/Fig%203.30.gif>

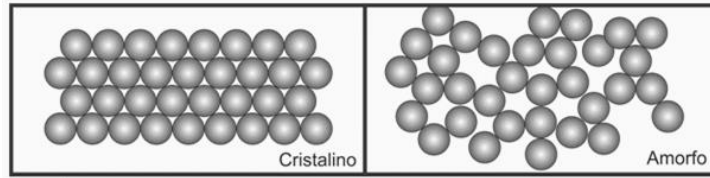
## **Sólidos amorfos**

Un sólido amorfo, de las palabras griegas que significan “sin forma”, es aquel cuyas partículas no tienen una estructura ordenada, estos sólidos carecen de forma y caras bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de moléculas que no se pueden apilar bien, casi todos los demás se componen de moléculas grandes y complejas. En los Sólidos amorfos, no es posible identificar la celda unitaria, una unidad estructural repetitiva que se reproduzca en todas las direcciones. Estos sólidos carecen de una estructura molecular regulada de largo rango (Kotz y col., 2005).

El criterio más común para establecer la no cristalinidad es la ausencia de un patrón de difracción de rayos X, de electrones o neutrones propio de una celda unitaria identificable. Aún los materiales amorfos presentan difracción, debido a las propiedades repetitivas características que no se relacionan con un orden de alto nivel. La falta de orden generalizado puede deberse a un tamaño de partícula extremadamente pequeño o a un desorden de alto nivel en un sólido homogéneo. La primera situación origina un polvo amorfo y la segunda un vidrio (Butler & Harrod, 1998).

Los límites entre los estados amorfo y cristalino no están definidos, porque, en principio, tanto el vidrio como el cristal pueden dividirse indefinidamente hasta construir polvo amorfo, y éste puede tratarse térmicamente, es decir, someterse a condiciones de calor y presión para causar fusión de puntos inestables de la superficie más no del grueso del sólido (Atkins y col., 2008).

El crecimiento de un cristal implica la unión de un número bastante grande de átomos o moléculas con relaciones espaciales entre sí. La velocidad con la que pueden crecer los cristales tiene un límite superior, que depende de la combinación de estas restricciones espaciales, y también del tiempo que tarda el material en difundirse hasta la localización correcta. Como las pequeñas especies geoméricamente simples pueden difundirse con rapidez y encontrar sin dificultad la orientación correcta, pueden formar cristales a una velocidad insospechada. Los metales y los iones esféricos simples son ejemplos extremos de este tipo de comportamiento. Las moléculas están unidas mediante fuerzas intermoleculares bastante intensas, aun en el estado líquido tienden a cristalizarse con mucha mayor lentitud (Atkins y col., 2008).



**Figura 2.** Comparación entre un sólido cristalino y un sólido amorfo. Fuente: [http://www.vdl.ufc.br/solar/aula\\_link/lquim/Q\\_a\\_Z/quimica\\_materiais/aula\\_01/imagens/04/01.gif](http://www.vdl.ufc.br/solar/aula_link/lquim/Q_a_Z/quimica_materiais/aula_01/imagens/04/01.gif)

## Defectos de los sólidos

Todos los sólidos contienen defectos o imperfecciones en su estructura o composición. Los defectos son importantes pues influyen en propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y la reactividad química. Se deben considerar tanto los defectos intrínsecos, defectos que ocurren en la sustancia pura, como los defectos extrínsecos que surgen de la presencia de impurezas. También es común distinguir entre defectos puntuales que suceden en ubicaciones únicas, y defectos extendidos, que se ordenan en una, dos o más dimensiones (Atkins y col., 2008). Toda desviación de la estructura periódica perfecta de un cristal se llama defecto. En realidad, no existen cristales perfectos, todos contienen varios tipos de defectos e 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).

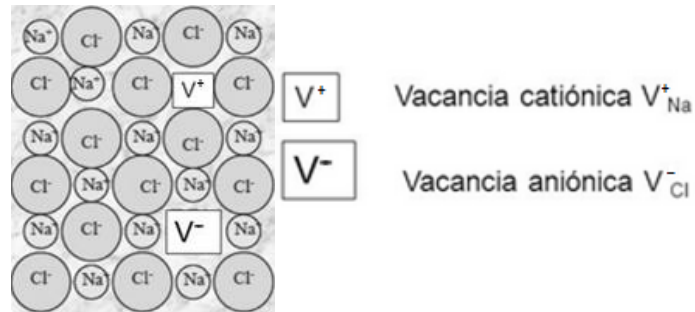
### Vacancias

Uno de los tipos de defectos más comunes son las vacancias, sitios atómicos en el que está ausente el átomo que debería ocuparlo. Éstas 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 su movilidad (Mangonon, 2001).

### Defectos puntuales

**Defectos intrínsecos.** Los físicos W. Schottky y J. Frenkel, estudiosos del estado sólido, identificaron dos tipos específicos de defectos puntuales (Atkins et al., 2008).

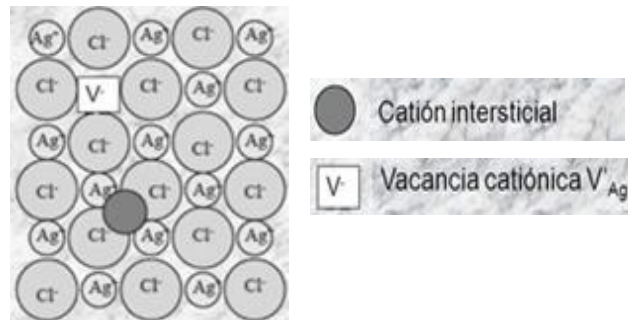
Un defecto de Schottky o Schottky-Wagner es simplemente la ausencia de un átomo o de un ion en el sitio de la red cristalina. En un cristal iónico, la neutralidad eléctrica requiere que la carga faltante sea equilibrada de alguna manera. Por ejemplo, la forma más sencilla es que el catión faltante sea equilibrado en otra parte por otro defecto de Schottky, es decir por un anión faltante.



**Figura 3.** Un defecto de Schottky es la ausencia de iones en lugares que normalmente deberían estar ocupados.

Fuente: [http://images.slideplayer.es/3/1056264/slides/slide\\_10.jpg](http://images.slideplayer.es/3/1056264/slides/slide_10.jpg)

Los defectos reticulares de Frenkel, se producen cuando una red iónica perfecta tiene un lugar de desplazamiento de iones desde sus posiciones reticulares de equilibrio hasta posiciones metaestables intersticiales. Como consecuencia de ello se produce un ion intersticial y una posición reticular vacante (Valenzuela, 1995).



**Figura 4.** Un defecto de Frenkel se forma cuando un ion se mueve a un sitio intersticial.

Fuente: [http://images.slideplayer.es/3/1056264/slides/slide\\_11.jpg](http://images.slideplayer.es/3/1056264/slides/slide_11.jpg)

**Defectos extrínsecos.** Son aquellos que se originan como resultado de la presencia de impurezas; son inevitables por lo que, en la práctica, la pureza perfecta no se puede alcanzar en cristales de tamaño significativo. Un ejemplo del defecto puntual extrínseco es un centro de color, término genérico para referirse a los defectos responsables de

modificaciones a las características de absorción en el IR, visible y UV de los sólidos que han sido irradiados o expuestos a tratamiento químico. Un tipo de centro de color se produce al calentar un cristal de un halogenuro de un metal alcalino en el vapor de metal alcalino, lo que produce un material con un color característico del sistema: el NaCl se vuelve naranja, el KCl violeta y el KBr azul verdoso. El proceso lleva a la introducción de un catión metálico alcalino en un sitio catiónico normal y el electrón asociado al átomo metálico ocupa una vacancia de un ion halogenuro. Un centro de color consiste en la ocupación de una vacancia, por un electrón de un ión halogenuro y se denomina *centro F*. El color proviene de la excitación del electrón en el ambiente localizado de los iones que lo rodean. Un método alternativo para producir centros F consiste en exponer un material a rayos X que producen ionización y los electrones se desplacen dentro de las vacancias aniónicas (Atkins y col., 2008).

### **Teoría de bandas**

Para explicar los procesos que ocurren en materiales cristalinos (semiconductores y aislantes) al ser expuestos a radiación y posteriormente a una estimulación térmica, es preciso señalar lo siguiente: Hasta la fecha, no hay una teoría que explique completamente el fenómeno de TL. Sin embargo, varios modelos tratan de explicarlo a partir de la existencia de tres elementos principales (Preciado, 2008):

- Los centros de recombinación.
- Los entes móviles o portadores de carga.
- Las trampas.

Además, se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. La teoría de bandas, llamada así porque establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las bandas que se forman por el traslape de los orbitales moleculares, nos auxilia a comprender mejor las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales (Borbón, 2008).

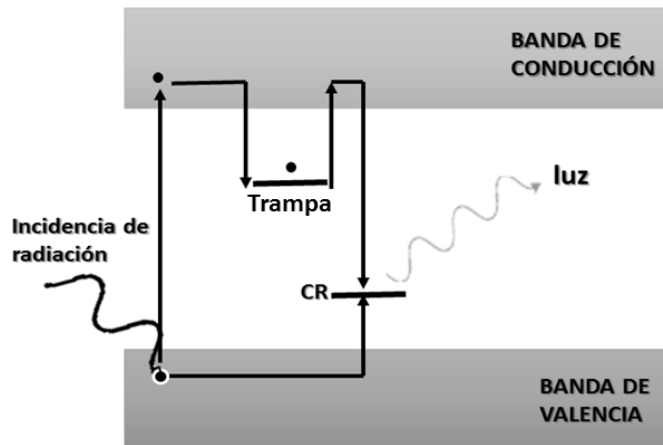
En un sólido (semiconductores y aislantes), los electrones se sitúan en bandas de estados de energía permitidas, separados por una banda prohibida o “band gap”. El término “band gap” se define como la banda de energía prohibida entre las dos bandas de energía permitidas nombradas, banda de conducción y banda de valencia (Borbón, 2008).

Estas bandas están dadas por un grupo de orbitales moleculares, que a su vez están conformados por un traslape de orbitales de átomos vecinos que se encuentran muy cerca uno de los otros (Borbón, 2008).

En el modelo de la banda prohibida, la energía de absorción (de la irradiación) en una estructura cristalina resulta en la creación de pares electrón-hueco. Si la energía de la radiación incidente es suficiente para mover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, entonces queda en la banda de valencia la deficiencia de carga negativa para crearse un hueco (figura 5). El ancho de banda dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace del sólido (Pérez M., 2008).

Tomando en cuenta para esta descripción solo dos tipos de imperfecciones, la primera (indicada en la figura 5 como trampa) se considera como trampa de electrones y la segunda (indicada en la figura 5 como CR) se considera como trampa de huecos. Estas imperfecciones están relacionadas con los defectos del cristal que se consideran estados metaestables (Preciado, 2008).

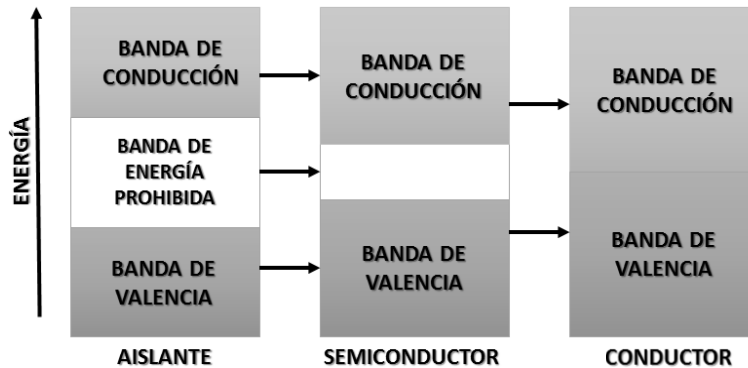
En este modelo, cuando se estimula al sistema con temperatura, los electrones son desalojados de sus trampas viajando por la banda de conducción por un corto tiempo y después éstos se recombinen con trampas de huecos emitiendo fotones. En esta situación, a las trampas de huecos se les llaman centros de recombinación o centros de luminiscencia y a las trampas de electrones simplemente se les llaman trampas (Preciado, 2008).



**Figura 5.** Modelo de bandas de los sólidos (TL). CR: centro de recombinación.  
Fuente: Preciado, 2008.



Por su conductividad eléctrica, los sólidos pueden dividirse en tres grandes grupos: metales, aislantes y semiconductores (Figura 6).



**Figura 6.** Comparación de los espacios energéticos (banda prohibida) entre la banda de conducción y la banda de valencia en un conductor, semiconductor y aislante.

Fuente:[http://www.pcpaudio.com/pcpfiles/doc\\_amplificadores/semiconductores/AIS\\_SEM\\_MET.gif](http://www.pcpaudio.com/pcpfiles/doc_amplificadores/semiconductores/AIS_SEM_MET.gif)

## Conductores

En el caso de un cristal metálico, debido a que la banda de valencia y la de conducción son adyacentes entre sí, es casi despreciable la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción. Una vez ahí, el electrón puede desplazarse libremente por todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento explica por qué los metales son buenos conductores, es decir, son capaces de conducir la corriente eléctrica (Rabin y Giordano, 2014).

## Aislantes

En el caso de los aislantes, el espacio entre la banda de valencia y la banda de conducción, llamada banda prohibida o “band gap”, es mucho mayor que en un semiconductor, y como consecuencia de esto se requiere mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción. El espacio entre las bandas es tan grande que, a temperaturas normales, la energía térmica es insuficiente para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, la cual está vacía de electrones (Rabin y Giordano, 2014).

## Semiconductores

Por otra parte, los sólidos semiconductores, generalmente no conducen electricidad a temperatura ambiente, pero son buenos conductores a temperaturas elevadas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de otros elementos. A este proceso se le denomina dopaje. La banda prohibida entre las bandas llenas y las bandas vacías de estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (Rabin y Giordano, 2014).

## Luminiscencia

Se le conoce como luminiscencia al fenómeno que consiste en la emisión de luz de un sólido al que se le denomina fósforo. Esta emisión de luz es provocada por una liberación de energía almacenada dentro de este sólido debido a algún tipo de excitación previa. La excitación previa puede estar dada, por ejemplo, por la exposición a algún tipo de radiación ionizante. Es característico de cada material que éste sea capaz de absorber y emitir luz a diferentes longitudes de onda, pero en el caso de la luz emitida, la longitud de onda es mayor a la de la radiación incidente. Ésta capacidad que posee el material de almacenar la energía de la radiación es de suma importancia en la dosimetría luminiscente (Pérez, 2008). Dentro de la luminiscencia existen diferentes fenómenos los cuales reciben nombre dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe energía como se muestra en la Tabla 2.

<b>Tabla 1. Clasificación de fenómenos luminiscentes en base a la fuente de excitación.</b>	
<b>Fenómeno luminiscente</b>	<b>Tipo de excitación</b>
<b>Bioluminiscencia</b>	Energía de reacciones bioquímicas
<b>Catodoluminiscencia</b>	Rayos catódicos
<b>Quimioluminiscencia</b>	Energía proveniente de reacciones químicas
<b>Electroluminiscencia</b>	Energía eléctrica
<b>Fotoluminiscencia</b>	Fotones (luz visible, UV e IR)
<b>Piezoluminiscencia</b>	Presión
<b>Triboluminiscencia</b>	Fricción
<b>Sonoluminiscencia</b>	Ondas de sonido
<b>Radioluminiscencia</b>	Radiación ionizante

La luminiscencia puede clasificarse como fosforescencia o fluorescencia, en función al tiempo característico  $t$  que transcurre entre la excitación y la luminiscencia debido a la presencia de estados metaestables (trampas) en la banda prohibida (Borbón, 2008).

### **Fluorescencia**

La fluorescencia es definida como el fenómeno luminiscente que se presenta cuando la emisión de luz se da en periodos de tiempo menores a  $10^{-8}$  s después de la absorción de la energía de radiación. Este fenómeno luminiscente persiste solamente mientras la energía de excitación continúa incidiendo sobre la muestra y cuando ésta se detiene, inmediatamente cesa. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura. Está determinado por la transición de electrones en estado base ( $E_0$ ) a estados excitados ( $E_e$ ) por un período de tiempo muy corto, después del cual regresan a su estado base, emitiendo parte de la energía incidente durante el proceso de relajación (Borbón, 2008).

### **Fosforescencia**

Por otra parte, la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia. Tiene lugar en un período de tiempo más largo (mayor a  $10^{-8}$  s), después de la absorción de energía y es observable después de retirar la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. En el caso de la fosforescencia los electrones son excitados desde un estado base ( $E_0$ ) a un estado metaestable ( $E_m$ , llamado trampa), por lo que el regreso al estado base del electrón es retardado por una transición dentro de un nivel metaestable en la banda prohibida, lo cual da como resultado un lapso de tiempo mayor entre la excitación y la emisión (Borbón, 2008).

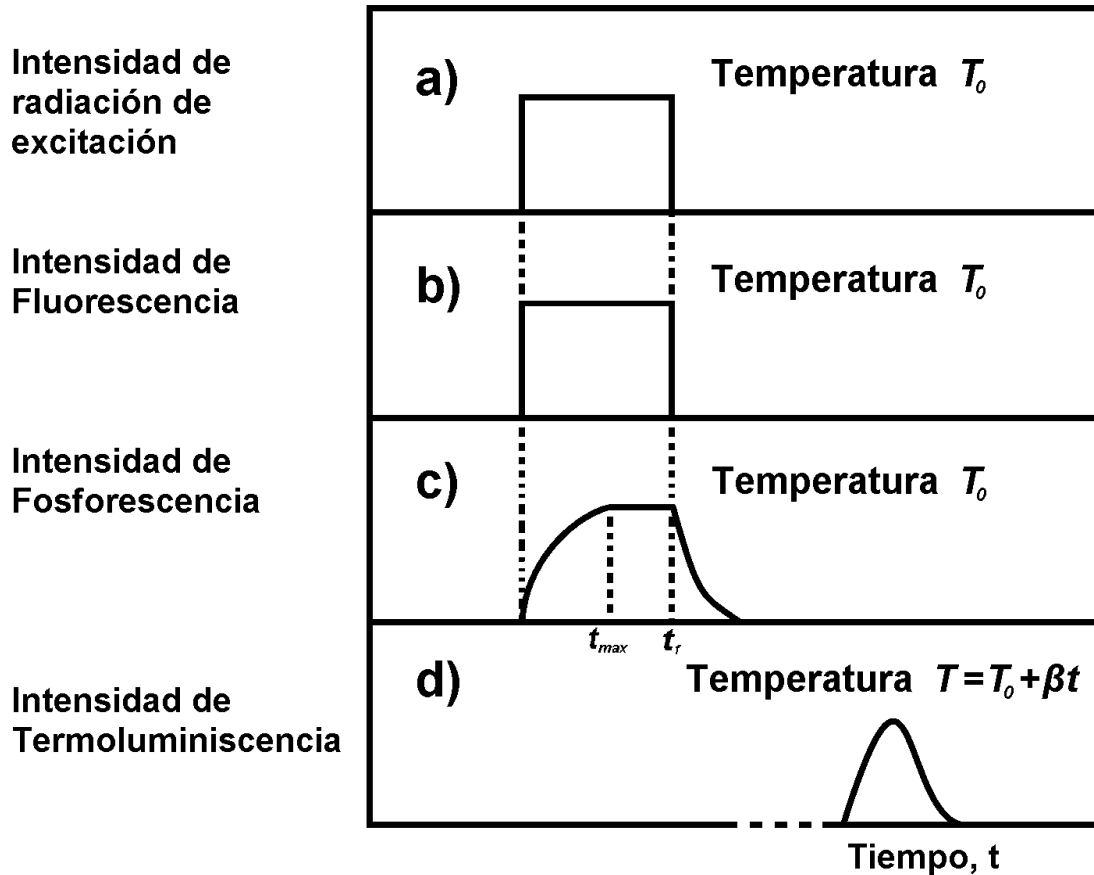
**Termoluminiscencia.** La TL es un tipo de fosforescencia de periodo largo, el cual se encuentra directamente relacionado con la estructura de bandas de los sólidos y principalmente con la presencia de defectos, los cuales dan lugar a estados localizados en la banda prohibida. Ciertos materiales sólidos cristalinos pueden emitir luz al ser previamente expuestos a radiación y posteriormente estimulados térmicamente. Este tipo de fenómeno se le conoce como TL o luminiscencia térmicamente estimulada.

El proceso en general puede explicarse en dos etapas:

1. Irradiación y almacenamiento.
2. Estimulación térmica. (Preciado, 2008).

Durante el proceso de irradiación, la estructura del material sufre alteraciones por la ionización; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y huecos, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el material hasta quedar atrapados en defectos de la red y permanecen atrapados hasta que se proporciona al material la energía suficiente para liberarlos (estimulación térmica), volviéndolos a su estado natural antes de la irradiación. La energía que adquirieron por estimulación térmica, permite que se lleve a cabo la emisión de fotones de luz visible produciendo el fenómeno de TL. A la energía necesaria para liberar a los electrones atrapados se le llama energía de activación ( $E_a$ ) o profundidad de la trampa (Azorín, 2014)..

El registro de la intensidad de luz emitida por el sólido en función de la temperatura o el tiempo, proporciona un termograma, el cual se denomina curva de brillo. Como se muestra más adelante, las curvas de brillo de un fósforo pueden presentar uno o varios máximos, cuya posición está relacionada con la profundidad de trampa, factor de frecuencia y razón de calentamiento. La importancia de este fenómeno en la dosimetría de la radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida sea proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado (Azorín, 2014).



**Figura 7.** Relaciones entre la intensidad de a) excitación, b) fluorescencia, c) fosforescencia y (d) termoluminiscencia.  $T_0$  es la temperatura a la cual tiene lugar la excitación;  $\beta$  es la razón de calentamiento, y  $t$  es el tiempo (McKeever 1985).

Existen diversos modelos matemáticos que se han desarrollado con el fin de comprender el fenómeno de termoluminiscencia. Sin embargo, es considerado que la teoría cinética cuantitativa de la cinética de fosforescencia y termoluminiscencia fue desarrollada por Randall y Wilkins en 1945; Garlick y Gibson en 1948.

**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 despreciable la probabilidad de reatrapamiento del electrón. Esta suposición recibe el nombre de cinética de primer orden (McKeever, 1985). Cada nivel de atrapamiento en el band gap está definido por los parámetros cinéticos. La profundidad de la trampa (también llamada energía de activación,  $E$  es la diferencia de energía entre el nivel de atrapamiento hasta la banda de conducción. La probabilidad  $p$  por

unidad de tiempo de que un electrón atrapado pueda escapar de una trampa con profundidad  $E$  (en eV), se define como:

$$p = s \cdot \exp(-kT / E) \quad (1).$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann (eV/K)  $T$  es la temperatura absoluta (K) y  $s$  es el factor de frecuencia ( $s^{-1}$ ), el cual se interpreta como el número de veces por segundo que el electrón interactúa con la red cristalina y cuyo valor es del orden de la frecuencia vibracional de la red ( $10^{12}$  -  $10^{14}$   $s^{-1}$ ). El tiempo promedio,  $\tau$ , que un electrón permanece en el estado metaestable (trampa) a temperatura  $T$  está dado por:

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

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

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

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

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

Integrando y despejando  $n(t)$ ,

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

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

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

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

donde  $c$  es una constante que puede ser considerada igual a la unidad. Sustituyendo las ecuaciones (1) y (5) en la ecuación (6) se tiene:

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

La ecuación (7) describe la intensidad de la fosforescencia como función del tiempo a temperatura  $T$  constante. Si en vez de suponer una temperatura constante, se considera que el fósforo previamente irradiado se calienta usando una razón lineal de calentamiento  $\beta = dT / dt$ , la ecuación (4) se modifica:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

Integrando:

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

$$n(T) = n_0 \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (8).$$

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

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (9).$$

Esta última expresión puede ser evaluada dando como resultado una curva en forma de campana asimétrica, con un máximo de intensidad a una temperatura característica. Tomando el logaritmo natural de la ecuación (9), derivando con respecto a la temperatura y evaluando en el máximo de emisión termoluminiscente  $T=T_M$  se obtiene:

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

De lo cual se puede obtener la relación:

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

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

- ✓ Para una trampa dada ( $E$  y  $s$  constantes),  $T_M$  se desplaza a temperaturas mayores.
- ✓ Para un valor fijo de  $\beta$ ,  $T_M$  se desplaza a temperaturas mayores para valores mayores de la profundidad de trampa  $E$ .
- ✓  $T_M$  es independiente de  $n_0$ , es decir, no depende de la dosis (McKeever 1985).

**Modelo de Garlick-Gibson.** En 1948, Garlick y Gibson, en sus estudios sobre fosforescencia, desarrollaron un modelo en el que consideraron la posibilidad de que un portador de carga que se escapa de una trampa tiene igual probabilidad de recombinarse en un centro luminescente como de ser reatrapado. Esta suposición de la equiprobabilidad de reatrapamiento y recombinación se conoce como cinética de segundo orden (Furetta, 2008).

Puede demostrarse que, para cinética de segundo orden:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (11).$$

El termino  $s' = s/N$  se conoce como factor pre-exponencial y es una constante que tiene unidades de  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Al integrar la ec. (11) considerando la temperatura como una constante, se obtiene:



$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt \quad (12).$$

Integrando:

$$n(t) = n_0 \left[ 1 + n_0 s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (13).$$

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

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

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

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

Integrando y despejando,  $n(T)$ :

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

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

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

Aplicando el criterio de máximos y mínimos de funciones:

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

Equivalentemente:

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

Reacomodando términos:

$$\frac{\beta E}{2kT_M^2} = 1 + \left( \frac{s'n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT = s'n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (18).$$

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

## Dosimetría

### Dosimetría de Radiaciones

La dosimetría de radiaciones se define como la medición de energías de radiación absorbidas por un material y que, dicha energía, provenga de fuentes conocidas o desconocidas de radiación. Por lo general, en el campo de la dosimetría de radiación se incluye cualquier tipo de medición de radiación ionizante (Azorín, 2014).

La unidad de medición para la dosis de radiación es el Gray, y su símbolo es Gy, (1 Gy = 1 J/kg). Otro tipo de medición relacionada es la dosis equivalente la cual no depende solamente de la dosis absorbida si no de la intensidad de radiación. La unidad de dosis equivalente es el Sievert (Sv), (1 Sv = 100 rem) (Azorín, 2014). En la tabla 2 se muestran las unidades de medida de radiación ionizante (San-Martin y col, 2009).

<b>Tabla 2. Unidades de medida de radiación ionizante.</b>			
<b>Medida</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidad Inglesa</b>	<b>Unidad SI</b>
<b>Exposición</b>	Número de iones producidos por los rayos X y absorbidos por Kg de aire.	Roentgen (R)	Roentgen (R)
<b>Dosis</b>	Cantidad de radiación absorbida por Kg de materia.	Rad (rad) *	Gray (Gy) * 1 Gy= 100 rad
<b>Dosis efectiva relativa</b>	Cantidad de radiación absorbida por Kg de materia viva corregida por efecto biológico.	Roentgen equivalents man (rem) *	Sievert (Sv) * 1 Sv= 100 rem

\* Para diagnóstico por rayos X, 1 rad= 1 rem ó 1 Gy= 1 Sv.

**Dosimetría Termoluminiscente.** Dentro de las técnicas dosimétricas que se encuentran actualmente disponibles, la dosimetría termoluminiscente (TLD, por sus siglas en inglés) ha demostrado ser una técnica confiable y en la actualidad es la de uso más extendido (McKeever y col., 1997).

Los dosímetros termoluminiscentes (DTL) son detectores que permiten realizar la determinación de dosis y discriminar las componentes de distintos campos de radiación. El fundamento de su función está basado en la luminiscencia. Para su uso, en un sistema ideal, la TL es directamente proporcional a la dosis absorbida, dentro de un amplio rango de dosis, siendo ambos superiores a otras técnicas establecidas. El método puede ser utilizado de manera rutinaria para medir dosis bajas, resultantes del medio ambiente, o dosis altas como existen en reactores nucleares (McKeever y col., 1997).

En un material termoluminiscente, el número de recombinaciones radiativas es proporcional al número de iones atrapados y por lo tanto, al número de pares "electrón-hueco", creados por ionización. En definitiva, la luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por la sustancia TL. Además, se ha demostrado que, tanto el área bajo un pico TL como la amplitud del mismo, a una razón de calentamiento constante, son proporcionales al número total de iones capturados en las trampas; por lo tanto, el área bajo la curva TL es representativa de la energía luminosa liberada. Esta propiedad es utilizada por la mayoría de los lectores TL comerciales en los que las medidas se efectúan a partir de la emisión total de uno o varios picos de la curva TL. Esto hace que los materiales TL puedan utilizarse como dosímetros en el intervalo en que su respuesta es lineal con respecto a la dosis absorbida (Azorín, 2014).

La forma en que son obtenidos los fósforos termoluminiscentes incluye polvos, películas, pastillas, y monocristales, entre otros. Los materiales de interés en dosimetría de radiaciones son principalmente aislantes como los halogenuros alcalinos como es el caso de los sulfatos, los cuales exhiben características termoluminiscentes notables después de ser irradiados, tales como una alta sensibilidad y respuesta lineal a bajas dosis (McKeever y col., 1997).

**Características de un Dosímetro Termoluminiscente.** Actualmente existe una gran variedad de dosímetros termoluminiscentes de manera comercial, y los obtenidos en la investigación. Los DTL cuentan con características que los distinguen de otros materiales, como se muestra en la tabla 3 (B.C. Bhatt, 2014), y algunas características propias se indican a continuación (McKeever y col., 1997):

1. Son reutilizables después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico de borrado tras la lectura y previo a la nueva irradiación.
2. Presentan alta concentración de trampas y de alta eficiencia de emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.
3. Buena estabilidad de almacenamiento de las cargas atrapadas, como una función del tiempo de almacenamiento y de temperatura, de modo que un desvanecimiento insignificante afecta la respuesta TL.
4. Curva de brillo simple (una distribución de trampas sencilla) que permita la interpretación de las lecturas lo más simple posible, sin ningún tratamiento térmico después de la irradiación. En caso de una curva de brillo compleja, el pico principal (el pico dosimétrico) estará compuesto de otros picos.  
El pico dosimétrico debe estar situado en el intervalo de 180 °C - 250 °C. A temperaturas más altas puede interferir la emisión infrarroja de la muestra y del soporte dando como resultado errores en la interpretación de lectura.
5. Buena estabilidad contra las condiciones ambientales como la luz (para evitar desvanecimiento óptico), los disolventes orgánicos, los gases y la humedad.
6. El material TL no debe sufrir daños por radiación en el intervalo de dosis de aplicaciones.
7. En aplicaciones médicas y personal, son deseables fósforos equivalentes al tejido (número atómico efectivo del tejido,  $Z_{\text{eff}} = 7.4$ ) y no tóxicos (principalmente en aplicaciones médicas in-vivo).
8. Respuesta lineal TL en un amplio rango de dosis es una característica deseable para la mayoría de las aplicaciones.
9. El límite inferior de detección debe ser lo más bajo posible para el monitoreo ambiental.
10. En caso de necesitarlo, los detectores TL deben ser adecuados para el servicio postal.

<b>Tabla 3. Características generales de algunos dosímetros termoluminiscentes comerciales</b>					
Composición química	N. atómico efectivo	Temp. del máximo (°C)	Sensibilidad relativa	Fading	Intervalo de dosis útil
LiF:Mg,Ti	8.14	200	1	5% / año	20 µGy-10Gy
LiF:Mg,Cu,P	8.14	210	40	5% / año	0.2 µGy-10 Gy
LiF:Mg,Cu,Si	8.14	240	55	Despreciable	1 µGy-20 Gy
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn	7.3	220	0.40	4% / mes	0.1mGy - 3Gy
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Cu	7.3	205	8	5% / mes	10 µGy-103 Gy
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy/Tm	8.4	190	6-7	4% / mes	5 µGy-50 Gy
BeO	7.1	190	~ 1.00	4% / mes	0.1 mGy-0.5 Gy
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Tb	11	200	40-53	Muy bajo	10 µGy-1 Gy
CaSO <sub>4</sub> :Dy	15.3	220	30	0.5% / mes	2 µGy-10 Gy
CaSO <sub>4</sub> :Tm	15.3	220	30	1% / mes	2 µGy-10 Gy
CaF <sub>2</sub> :Mn	16.3	260	5	8% / semana	10 µGy-10 Gy
CaF <sub>2</sub> (natural)	16.3	260	23	Muy bajo	10 µGy-50 Gy
CaF <sub>2</sub> :Dy	16.3	215	15	4% / mes	10 µGy-10 Gy
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C	10.2	190	60	5% / año	0.1 µGy-10 Gy

No se ha encontrado un solo tipo de fósforo termoluminiscente que cumpla con todos los requerimientos establecidos, por lo que es importante llevar a cabo la búsqueda de nuevos materiales que pueden ser utilizados en el campo de la dosimetría (Furetta, 2003).

**Áreas de Aplicación.** La elección del material TL adecuado debe ajustarse a las necesidades y exigencias derivadas de la actividad en concreto a la que se vaya a destinar. En base a esto, algunas de las aplicaciones en que la TL desempeña un papel importante se describen a continuación.

1. **Dosimetría personal:** El principal objetivo de la dosimetría personal, es el monitoreo de la dosis de radiación a la que han sido expuestas las personas durante actividades ocupacionales rutinarias. Un requerimiento deseable de un material utilizado para esta aplicación, es que 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.
2. **Dosimetría ambiental:** El monitoreo continuo de la radiación proveniente del medio ambiente se ha convertido en una 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.
3. **Dosimetría clínica:** Dado el pequeño tamaño y la alta sensibilidad de los dosímetros utilizados en DTL, 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. Los principales requerimientos para que un material sea aplicado como DTL en usos médicos son una alta compatibilidad con el tejido humano, alta sensibilidad, que sea inocuo, y que presente una respuesta lineal de dosis-respuesta (Borbón, 2008).
4. **Dosimetría retrospectiva:** Existe un gran interés a nivel mundial con respecto al desarrollo de nuevos y mejores métodos para el análisis de las dosis de radiación en las áreas donde han ocurrido accidentes nucleares. La técnica de TL ha sido ampliamente utilizada en este tipo de aplicaciones. El control de los niveles de radiación en estas áreas se lleva a cabo usando materiales disponibles en estas regiones, los cuales son utilizados como dosímetros. Algunos materiales utilizados son la alfarería, tejas, porcelana y otros objetos cerámicos.

5. Dosis altas: el estudio de algunos materiales, la esterilización de alimentos y otras aplicaciones similares requieren de dosis elevadas de irradiación ( $10^2$  a  $10^6$  Gy). Algunos dosímetros comerciales presentan una súper o supra linealidad a estos niveles de dosis tan elevadas, y por lo tanto la cantidad de materiales útiles para este tipo de aplicaciones es muy limitada. En la actualidad es un reto en el desarrollo de materiales útiles en el área de dosimetría de dosis altas, fabricar o encontrar materiales que presenten una saturación a dosis elevadas, que se encuentre por arriba de los límites utilizados en este contexto.
  
6. Dosimetría espacial: Recientemente, ha aumentado el interés de la dosimetría en el espacio, donde los niveles de radiación son muy elevados, por lo que es de vital importancia el manejo de materiales que puedan satisfacer estas necesidades (McKeever y col., 1997).



## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos.

1. Sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) marca Sigma Aldrich, pureza de 99.99%.
2. Cloruro de europio III ( $\text{EuCl}_3$ ) marca Sigma Aldrich, pureza de 99.99%.

### METODOLOGÍA

#### Síntesis de polvos $\text{Li}_2\text{SO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$

Las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  se obtuvieron disolviendo 38 g de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Posteriormente, la solución se agitó durante 12 minutos con ayuda de un agitador magnético en una placa de calentamiento marca Corning modelo 4402 hasta obtener una mezcla homogénea, misma que fue calentada a  $85^\circ\text{C}$  por aproximadamente 15 minutos para llevar a cabo la evaporación de la solución y finalmente obtener el polvo precipitado. Una vez obtenido el polvo, éste se secó en vacío durante un tiempo de 4 horas y después se procedió a la fabricación de pastillas, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos bajo diferentes condiciones de temperatura (600, 650, 700 y  $750^\circ\text{C}$ ) y tiempo (5, 12 y 24 h). Para sintetizar las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  se empleó el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero en este caso, se agregó  $\text{EuCl}_3$  a la solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Se fabricaron varios lotes de pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ , con concentraciones de 1 y 2 % mol de  $\text{EuCl}_3$  ( $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 % y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 %).

#### Fabricación de Pastillas

Se fabricaron pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 % y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % pesando 60 mg de los polvos obtenidos después de la evaporación de las soluciones respectivas. Los polvos pesados se colocaron en un molde redondo de acero inoxidable marca Carver modelo 4417 de 6 mm de diámetro, y se comprimieron con una prensa hidráulica marca Carver modelo 4350-L. La presión aplicada fue de 0.2 toneladas por un tiempo de 3 minutos. Posteriormente, se procedió con el tratamiento térmico de las pastillas fabricadas.

## **Tratamiento térmico**

Las pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu } 1 \%$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu } 2 \%$  se colocaron en crisoles de alúmina y fueron tratadas térmicamente (TT) a 600, 650, 700 y 750 °C en atmósfera de aire durante 5, 12 y 24 horas empleando una Mufla marca Thermolyne modelo Furnance 1300. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Las muestras TT posteriormente fueron irradiadas para obtener las curvas de brillo termoluminiscente.

## **Caracterización**

### **Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido**

Las imágenes de microscopía de los materiales sintetizados se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de Rayos X.

### **Caracterización estructural por Difracción de Rayos X**

La caracterización estructural de los materiales obtenidos se llevó a cabo utilizando un Difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, equipado con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito. El voltaje utilizado fue de 20 kV.

### **Espectroscopia de Fotoluminiscencia**

Los espectros de Fotoluminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorímetro marca SPEX modelo Fluoromax.

### **Caracterización Termoluminiscente**

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

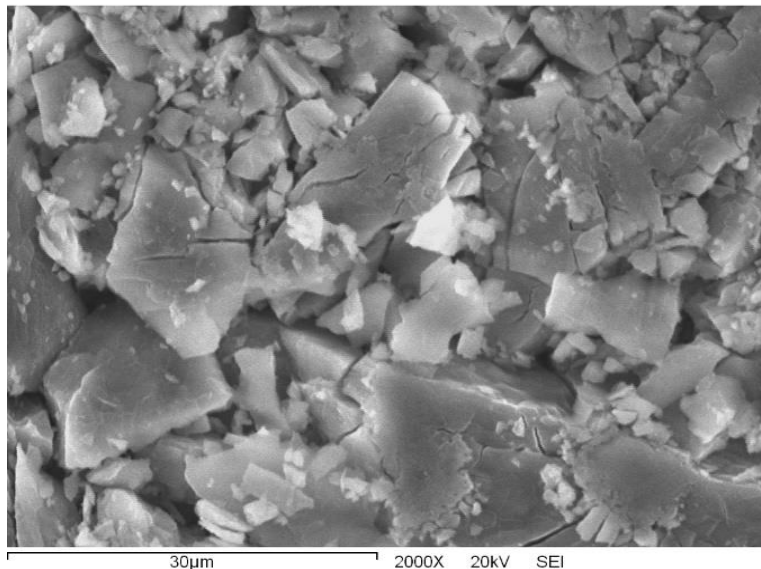
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Pastillas de $\text{Li}_2\text{SO}_4$

A partir de la precipitación y prensado de los polvos de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  se obtuvieron pastillas blanquecinas, compactas y homogéneas. Las dimensiones de las pastillas fueron de 6 mm de diámetro por 1 mm de espesor, aproximadamente. Después del tratamiento térmico las pastillas presentaron mejor resistencia mecánica, un aspecto más compacto y conservaron su color. Los resultados de la caracterización morfológica, estructural y termoluminiscente se presentan a continuación.

#### Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido

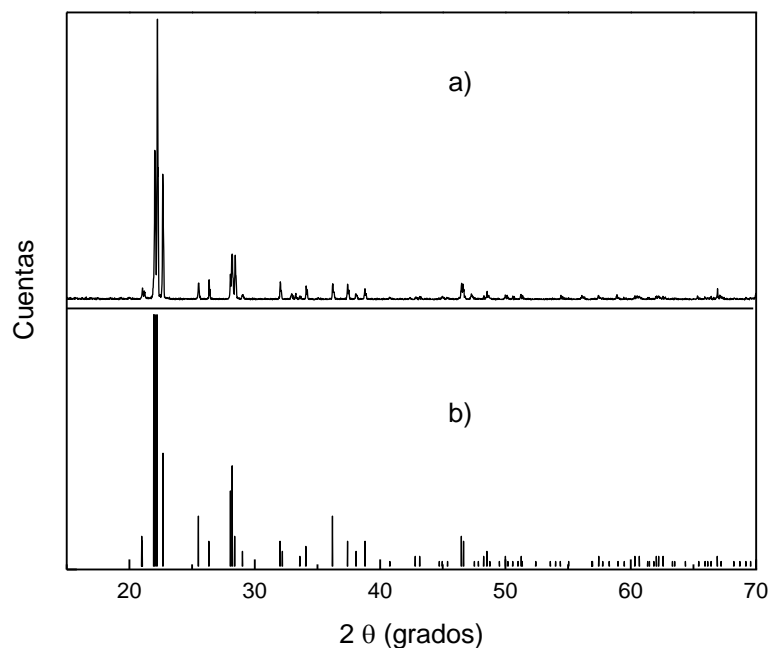
En la figura 8 se muestra la imagen de MEB de polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a 700 °C durante 24 h. En la figura se observan aglomerados de partículas de tamaños variables, de entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El análisis elemental obtenido por EDS indicó que la muestra contiene aproximadamente 60 % en peso de oxígeno y 40 % en peso de azufre. Estos resultados concuerdan con los porcentajes teóricos calculados para  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (66.2 % en peso de oxígeno y 33.4 % en peso de azufre), considerando el margen de error de la técnica.



**Figura 8.** Imagen obtenida por MEB del polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a 700 °C durante 24 h con una amplificación de 2000X.

## Caracterización estructural por difracción de rayos X

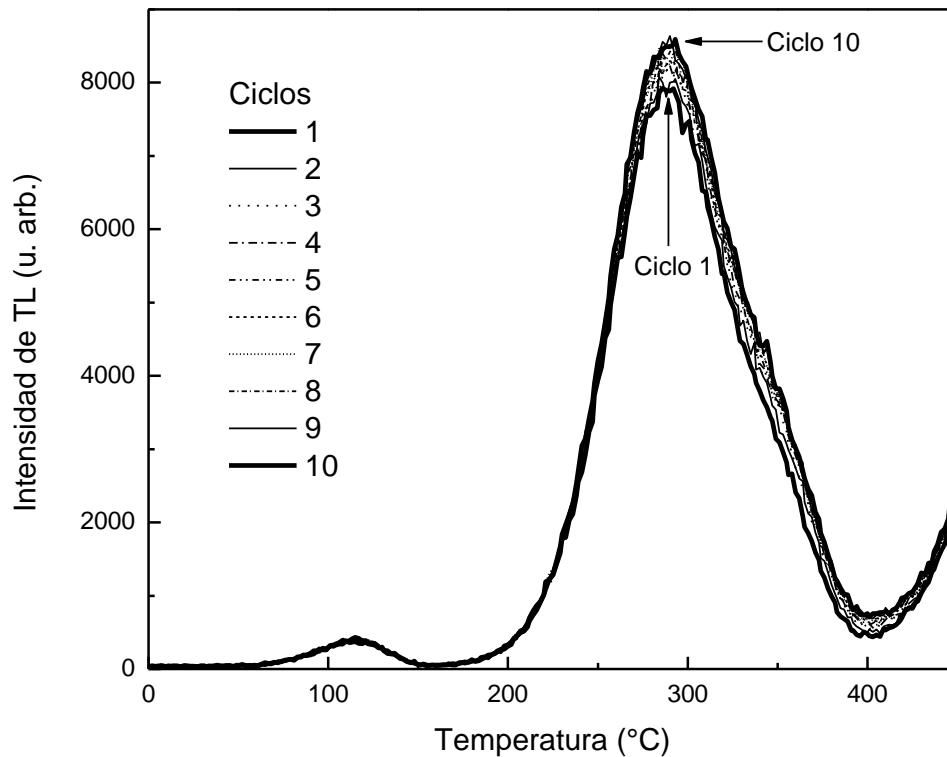
En la figura 9 se muestra el patrón de DRX del polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a 700 °C durante 24 h, y se compara con el patrón de DRX de la referencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en fase monoclinica obtenido de la base de datos ICDD # 00-020-0640 (ICDD = Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en inglés). En la figura se puede observar que el patrón de DRX de la muestra obtenida (inciso a) coincide con el patrón de difracción de la referencia (inciso b) de manera que se obtuvo  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en fase monoclinica.



**Figura 9.** Patrón de DRX de polvo de a)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a 700 °C durante 24 h y b) patrón de DRX de referencia de sulfato de litio en fase monoclinica de la base de datos ICDD # 00-020-0640

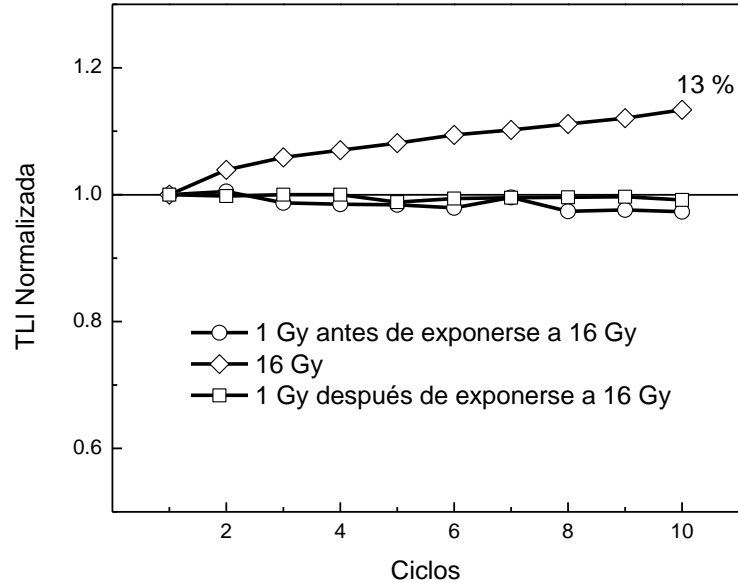
## Termoluminiscencia

En la figura 10 se muestran las curvas de brillo obtenidas de 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de una pastilla de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a 700 °C durante 24 h después de ser expuesta a una dosis de 16 Gy de radiación beta en cada ciclo. Las curvas de brillo muestran dos máximos de emisión de TL, el primero aproximadamente a 110 °C y el segundo a 300 °C. En la figura se puede observar un efecto de sensibilización a temperaturas mayores que 250 °C, lo cual indica que la exposición a esta dosis de radiación podría propiciar una modificación en la distribución de defectos presentes en el material.



**Figura 10.** Curvas de emisión termoluminiscente de 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de una pastilla de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  TT a  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h en atmósfera de aire y expuesta a 16 Gy de irradiación con partículas beta.

En la figura 11 se muestra la termoluminiscencia integrada normalizada, TLI, obtenida a partir de las curvas de brillo de la figura 10. En la figura se observa que las muestras irradiadas con 1.0 Gy de radiación beta no presentaron una variación significativa de la señal de TL, a diferencia de las muestras irradiadas con 16 Gy, las cuales presentaron un 13 % de variación del primer al último ciclo. Cuando la misma muestra fue expuesta a 16 Gy de radiación beta y se volvió a medir después de exponerla de nuevo a 1.0 Gy, presentó un efecto de sensibilización del 3 % solamente. El resultado indica que el efecto de sensibilización observado en el material al ser expuesto a dosis más altas no implica daño al fósforo por lo que la TL obtenida es reversible al medirla de nuevo a menores dosis.



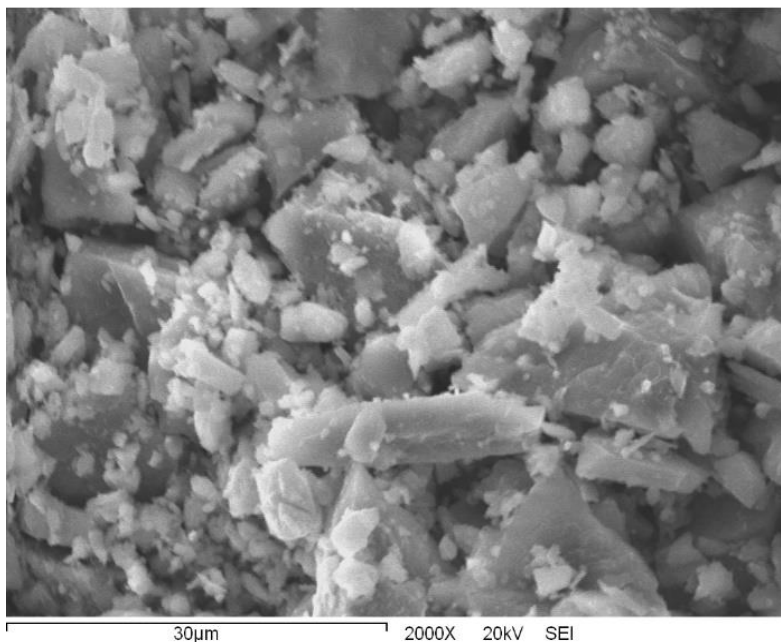
**Figura 11.** TLI normalizada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  sometido a TT de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de Irradiación-lectura con 1.0 y 16 Gy de partículas beta.

### Pastillas de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$

A partir de los polvos de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 % y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % se obtuvieron pastillas blanquecinas que conservaron este color después del tratamiento térmico. Las dimensiones de las pastillas fueron de 6.0 mm de diámetro por 1.0 mm de espesor. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización morfológica, estructural y luminiscente de estas muestras.

### Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido

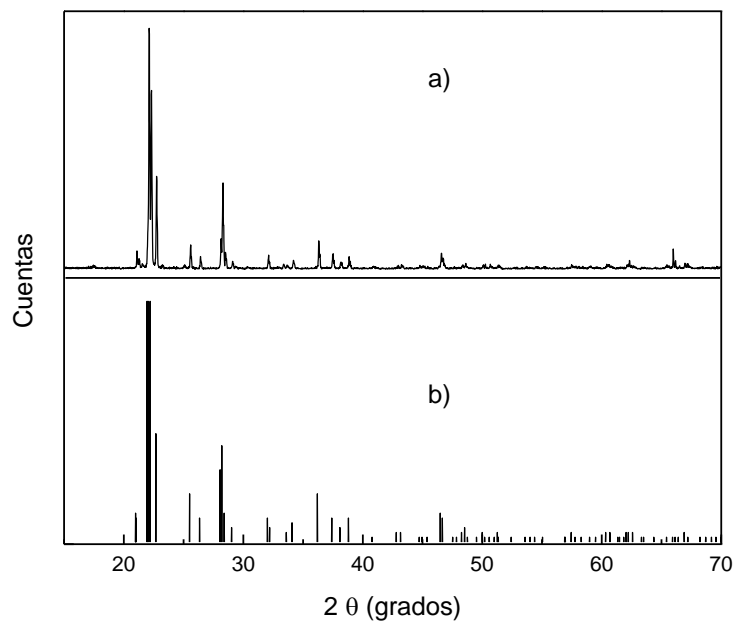
En la figura 12 se muestra la imagen de MEB de polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. En la figura se observan aglomerados de partículas de tamaños variables, y estructuras con formas cristalinas definidas, con tamaños de entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El análisis elemental llevado a cabo por EDS indicó que las muestras contienen 73.09 % en peso de oxígeno, 25.27 % en peso de azufre y 1.64 % en peso de europio. Estos resultados concuerdan con los porcentajes teóricos calculados para  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (64.6 % en peso de oxígeno, 32.4 % en peso de azufre y 3 % en peso de europio), considerando el margen de error de la técnica.



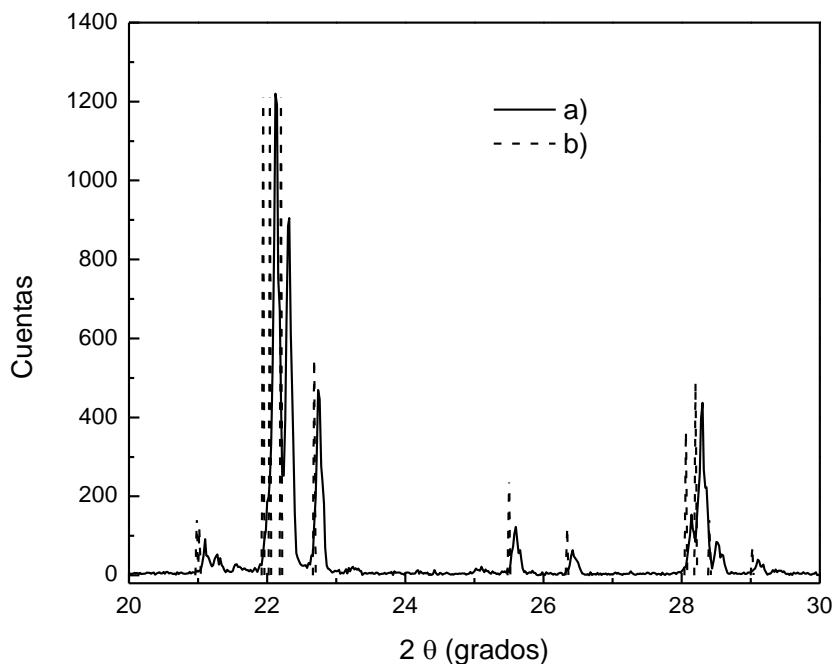
**Figura 12.** Imagen obtenida por MEB del polvo de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Eu 2 % TT a 700 °C durante 24 h con una amplificación de 2000X.

### **Caracterización estructural por difracción de rayos X**

En la figura 13 se muestra el patrón de DRX del polvo de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Eu 2 % TT a 700 °C durante 24 h y se compara con el patrón de la referencia de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fase monoclinica obtenido de la base de datos ICDD # 00-020-0640. En la figura se puede observar que el patrón de difracción de la muestra de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Eu (inciso a) concuerda con el patrón de referencia del Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fase monoclinica (inciso b). Sin embargo, se observa que los picos de difracción de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Eu 2 % presentan un ligero corrimiento hacia ángulos mayores respecto a los de la referencia. Este corrimiento, se puede apreciar claramente en la figura 14, en donde se muestra el mismo patrón de DRX de la figura 13, pero a valores de 2 θ entre 20 ° y 30 °. Los resultados sugieren que, probablemente, algunos átomos de europio sustituyen a átomos de litio en la red cristalina, de manera que, por un efecto de compensación de carga, por cada átomo de Eu<sup>3+</sup> que entra salen tres átomos de Li<sup>+</sup> de la red cristalina, con una consiguiente disminución de los parámetros de red, y, consecuentemente, un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores.



**Figura 13.** Patrón de DRX de polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % (inciso a) TT a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Las líneas del inciso b corresponden al patrón de difracción de referencia sulfato de litio en fase monoclinica que se encuentra en la base de ICDD # 00-020-0640.

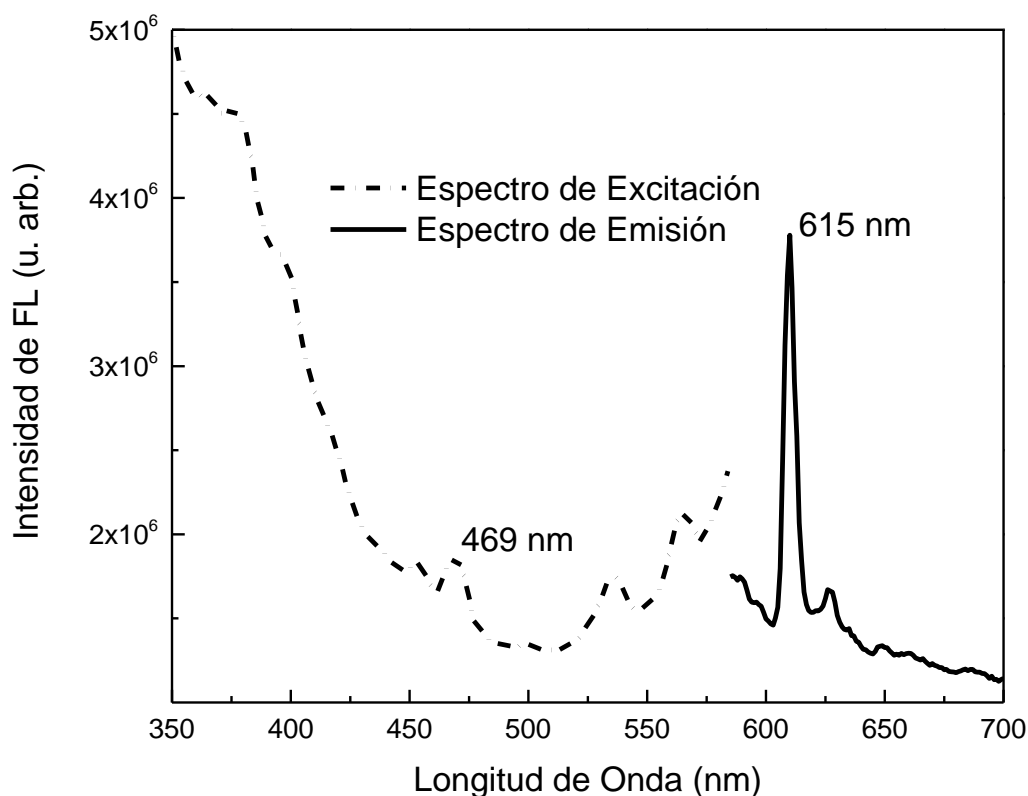


**Figura 14.** Amplificación del patrón de DRX de polvo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % (inciso a) TT a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Las líneas del inciso b corresponden al patrón de DRX de la referencia de sulfato de litio en fase monoclinica de la base de datos ICDD # 00-020-0640.



## Espectroscopia de Fotoluminiscencia

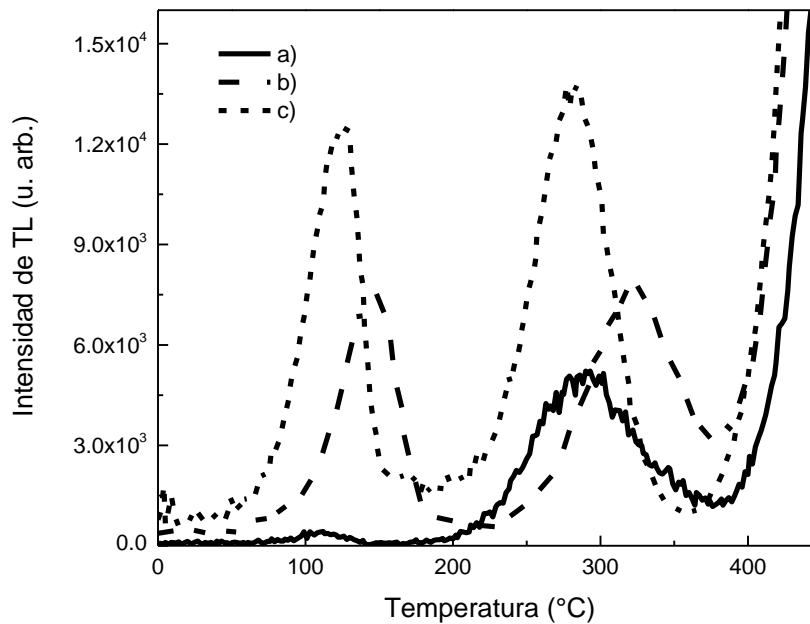
En la figura 15 se muestra el espectro de excitación utilizando una longitud de onda de emisión de 615 nm, y el espectro de emisión utilizando una longitud de onda de excitación de 469 nm de una pastilla de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 %, TT a 700 °C durante 24 h en atmósfera de aire. El espectro de excitación muestra siete picos situados a 361 nm, 376 nm, 395 nm, 452 nm, 469 nm, 536 nm y 566 nm. Los picos localizados a 361 nm, 376 nm y 395 nm se han atribuido a una transferencia de carga entre  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ . El espectro de emisión muestra cuatro picos localizados a 593 nm, 615 nm, 626 nm y 650 nm, los cuales se han atribuido a emisiones características del  $\text{Eu}^{3+}$  (Taikar, 2017). Así, los resultados de FL confirmaron la presencia del dopante  $\text{Eu}^{3+}$  en el material, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por las técnicas de EDS y DRX.



**Figura 15.** Espectro de excitación ( $\lambda_{em} = 615$  nm) y emisión ( $\lambda_{ex} = 469$  nm) Fotoluminiscente de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 24 h en atmósfera de aire.

## Caracterización Termoluminiscente

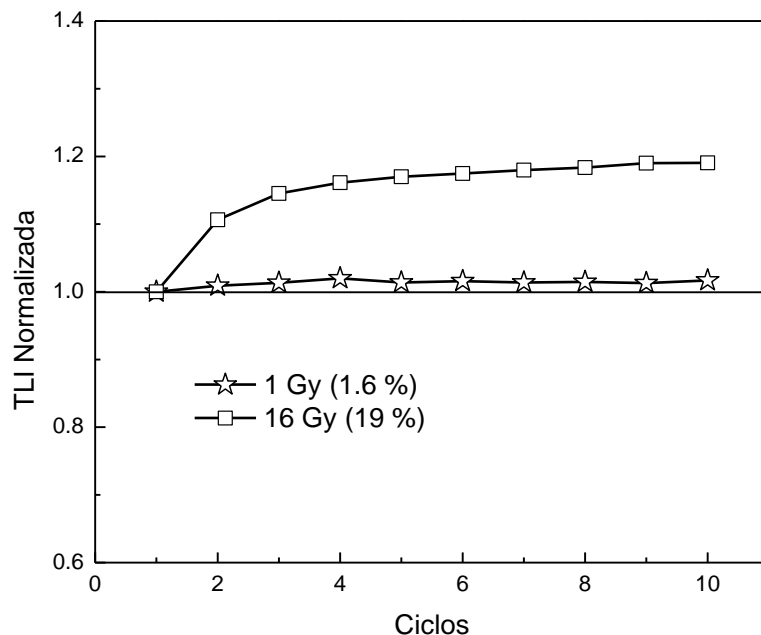
**Efecto de la concentración de Europio.** En la figura 16 se muestran las curvas de brillo de pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 % y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire, irradiadas con 0.5 Gy de partículas beta. En la figura se observa que el Eu aumentó al menos 10 veces la señal de TL del  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Este efecto se observa normalmente al dopar diversos materiales con tierras raras (Nagpure y col, 2009; Kolaly, 2008). La muestra de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % presentó casi el doble de intensidad de TL que la muestra de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 %, por lo que se eligió para llevar a cabo los estudios de caracterización posteriores.



**Figura 16.** Curvas de brillo de pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  tratadas térmicamente a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire; (a) señal de TL de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  sin dopante (aumentada 10 veces), (b) y (c)  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  1 % y 2% respectivamente.

En la figura 17 se muestra la TLI normalizada de 10 ciclos de irradiación-lectura de una muestra de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire expuesta a 1.0 Gy y 16 Gy de radiación beta. En la figura se puede observar un efecto de sensibilización cuando la muestra es irradiada con 16 Gy, al igual que en el caso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  sin dopante, observándose una variación del 19 % del primer al último ciclo. Con el fin de disminuir el

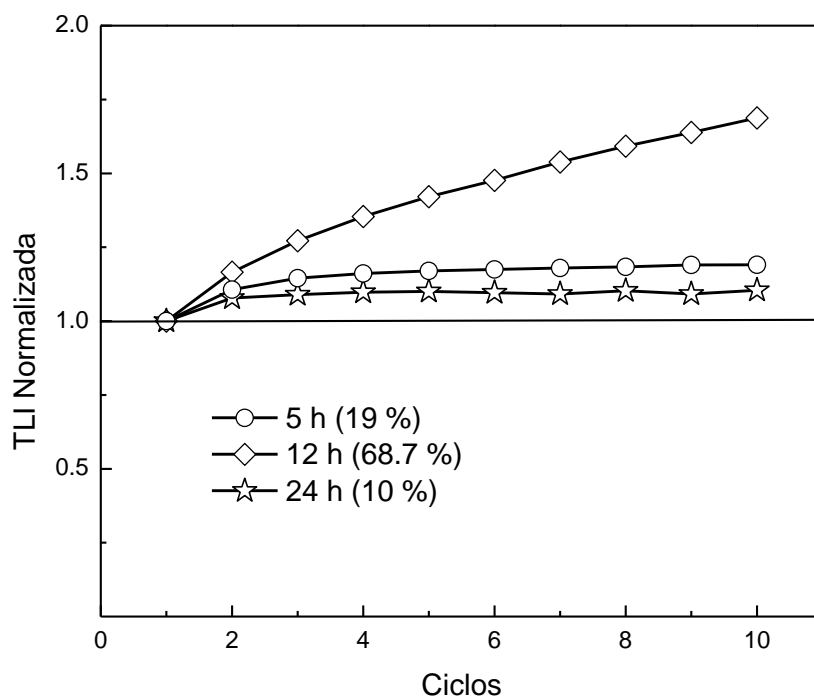
efecto de sensibilización, se procedió a variar el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico.



**Figura 17.** TLI normalizada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 5 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy y 16 Gy de partículas beta.

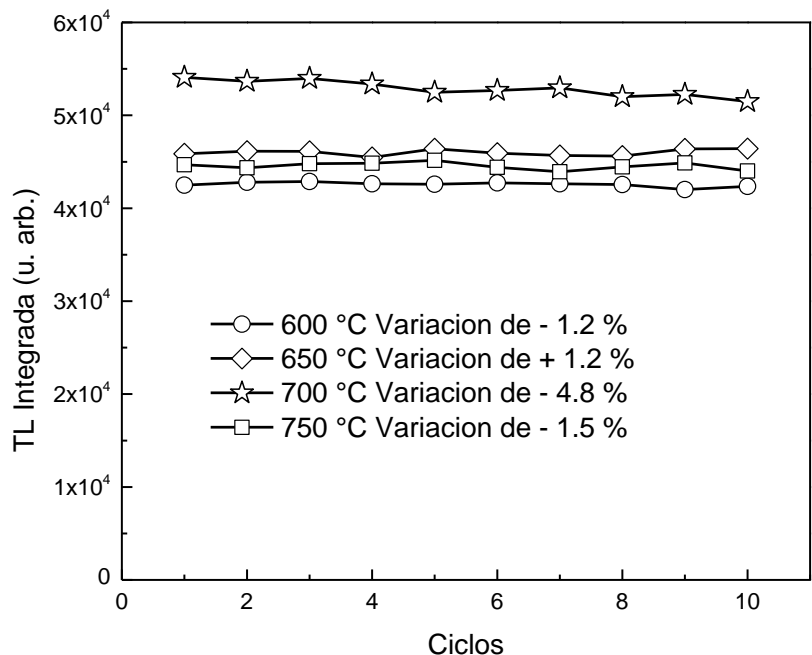
### Efecto de tratamiento térmico

**Efecto del tiempo de tratamiento térmico.** En la figura 18 se muestra la TL integrada obtenida a partir de las curvas de brillo de 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante diferentes intervalos de tiempo (5, 12 y 24 h), las cuales fueron irradiadas con 16 Gy de partículas beta. En la figura se puede observar que el efecto de sensibilización aumenta para la muestra TT por 12 h, y después disminuye para la muestra TT por 24 h. Así, la muestra de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT 700 °C por 24 h fue la que presentó la mayor estabilidad, observándose una variación de aproximadamente el 10 % entre el primer y el último ciclo. Por lo anterior, los estudios posteriores se llevaron a cabo sobre las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT 700 °C por 24 h.

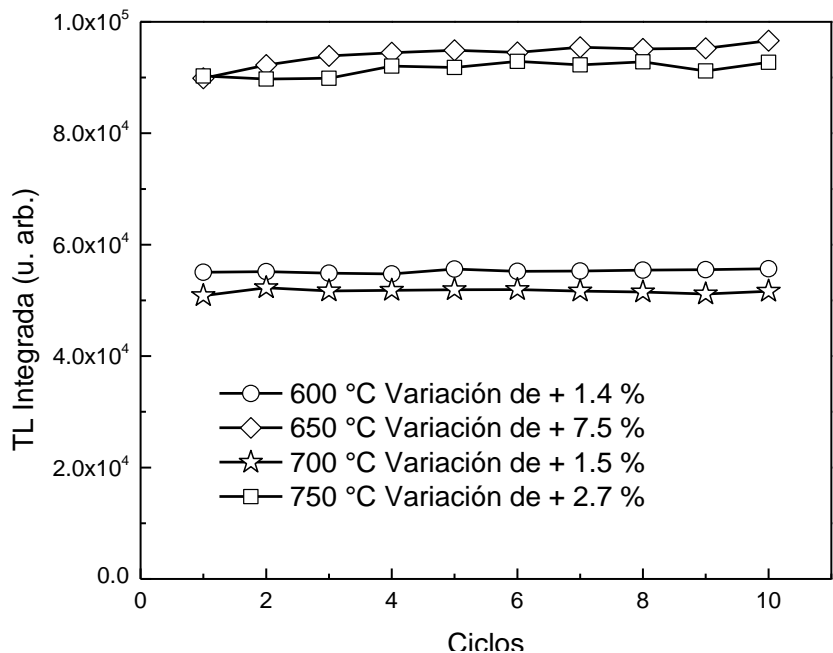


**Figura 18.** TLI normalizada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 5, 12 y 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16 Gy de partículas beta.

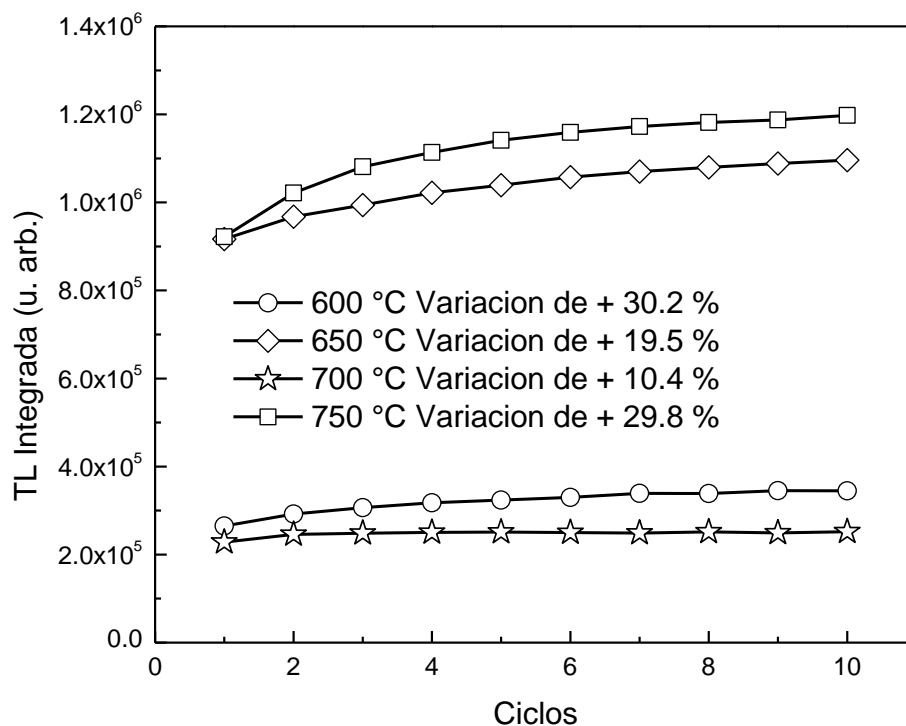
**Efecto de la temperatura de tratamiento térmico.** En las figuras 19, 20 y 21 se muestra la TL integrada obtenida a partir de las curvas de brillo de 10 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h y expuestas a 0.14, 1 y 16 Gy de radiación beta, respectivamente. En las figuras 18 y 19 se puede observar que, cuando las muestras fueron irradiadas con 0.14 Gy y 1.0 Gy, solo se observaron pequeñas variaciones entre el primer y el último ciclo. Las muestras irradiadas con 16 Gy (figura 21), en cambio, experimentan mayores porcentajes de variación. Sin embargo, el porcentaje de variación entre el primer y el último ciclo disminuye al aumentar la temperatura de TT de las muestras, desde los 600 °C (30 % de variación) hasta los 700 °C (10 % de variación), y después vuelve a aumentar para las muestras TT a 750 °C (30 % de variación). Así, las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C por 24 h fueron las que presentaron el menor porcentaje de sensibilización, por lo cual sobre estas muestras se llevó a cabo la caracterización completa.



**Figura 19.** TL integrada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 0.14 Gy de partículas beta.

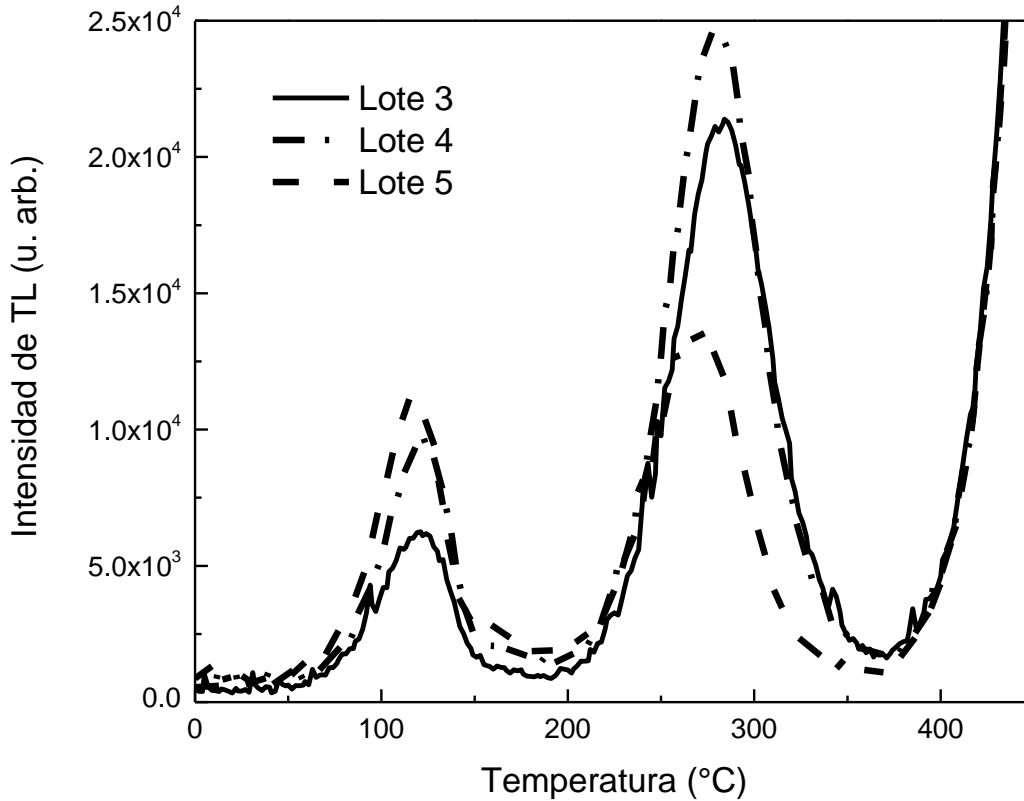


**Figura 20.** TL integrada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy de partículas beta.



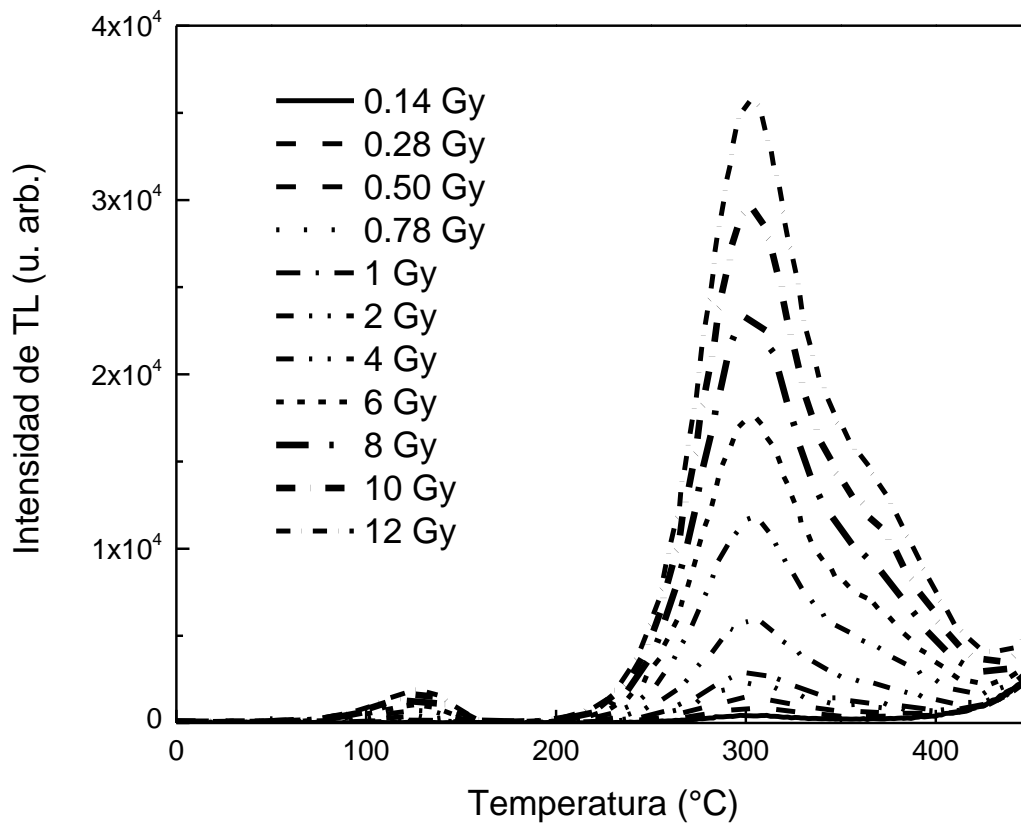
**Figura 21.** TL integrada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 600, 650, 700 y 750 °C durante 24 h en atmósfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16 Gy de partículas beta.

**Reproducibilidad.** En la figura 22 se muestran las curvas de brillo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 24 h obtenidas de tres muestras de lotes diferentes expuestas a una dosis de 0.5 Gy con partículas beta. En la figura se observa una ligera variación en la intensidad de la señal de TL entre las tres muestras, la cual se puede atribuir a las ligeras variaciones de masa que presentan las muestras. Sin embargo, la posición de los máximos de emisión de TL localizados a 130°C y a 300°C aproximadamente no varían, y tampoco varía la forma de la curva de brillo. Los resultados muestran que los experimentos llevados a cabo fueron reproducibles.



**Figura 22.** Curvas de brillo de tres muestras de lotes diferentes de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h y expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.

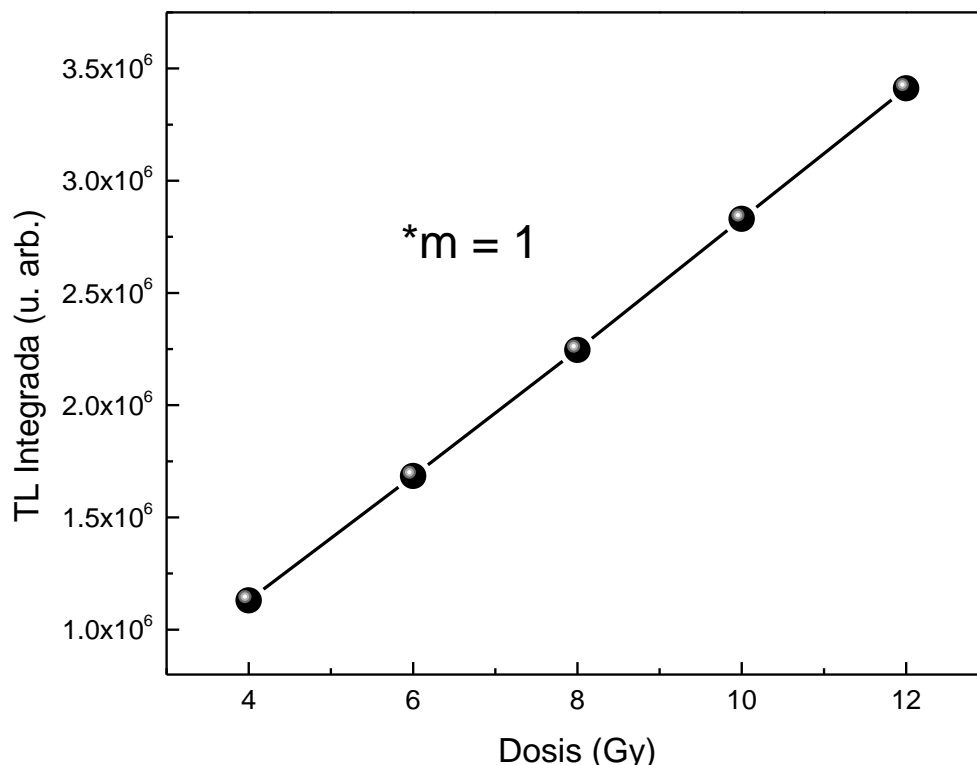
**Dosimetría.** En la figura 23 se muestran las curvas de brillo de una pastilla de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h expuesta a diferentes dosis en el intervalo de 0.14 hasta 12 Gy de radiación beta. En la figura se puede observar que la intensidad de la señal termoluminiscente aumenta conforme incrementa las dosis de irradiación con partículas beta. También se observa que la forma de la curva de brillo y la posición del máximo no cambia al aumentar la dosis de irradiación, pero sí la intensidad de la señal TL, por lo que puede considerarse que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden.



**Figura 23.** Curvas de brillo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700°C durante 24 h expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.14 hasta 12 Gy.

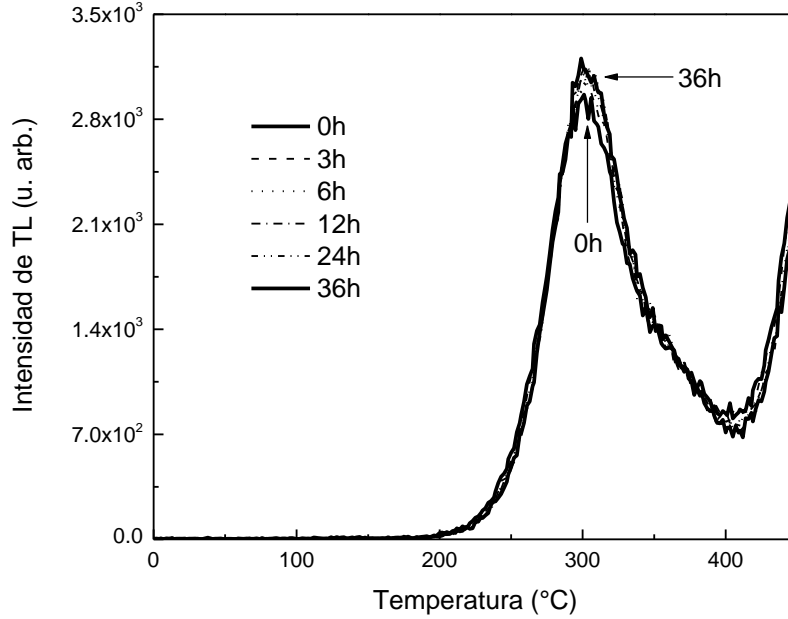
En la figura 24 se muestra la dependencia de la TL integrada en función de la dosis en el intervalo de 4 a 12 Gy de radiación beta. En la figura se puede observar un comportamiento dosimétrico adecuado ya que la señal de la TL integrada incrementa en todo el intervalo al aumentar la dosis, sin presentar indicios de saturación y presenta una respuesta lineal en el intervalo de 4 Gy hasta 12 Gy, con una pendiente de 1.0. El resultado nos indica que  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 %TT a 700°C durante 24 h podría tener aplicación en las áreas de radioterapia, ambiental, aeroespacial y en plantas nucleares.



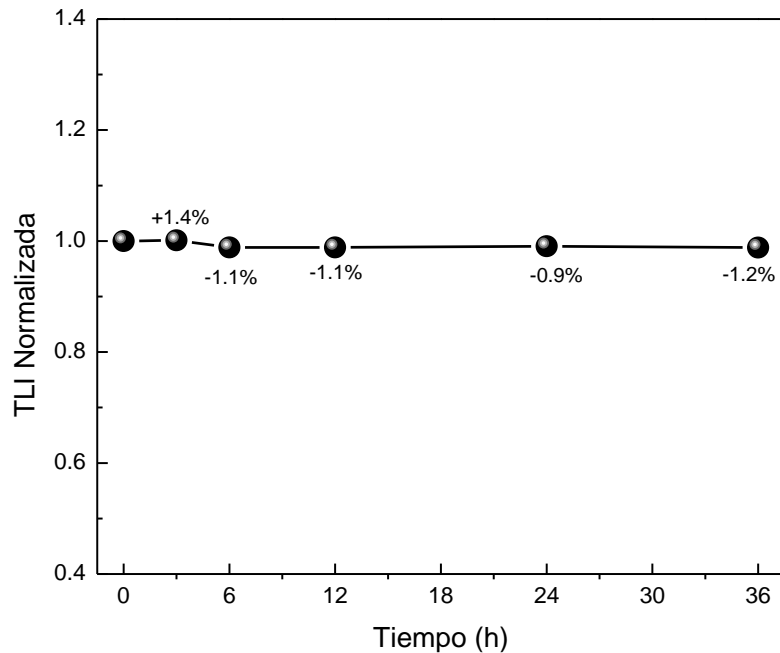


**Figura 24.** TL integrada en función de la dosis de irradiación en el intervalo de 4 hasta 12 Gy, de una pastilla de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{:Eu}$  2 % TT a 700°C durante 24 h.

**Desvanecimiento de la señal de TL (Fading).** En la figura 25 se muestra la curva de TL de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{:Eu}$  2 % TT a 700°C durante 24 h para cada tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. La dosis aplicada fue 1 Gy de radiación beta. La figura 26 permite mostrar que la TLI normalizada experimenta un desvanecimiento de solamente el 1.2 % al alcanzar 36 h después de la irradiación con partículas beta. El resultado muestra que el  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{:Eu}$  sintetizado en este trabajo almacena la señal de TL adecuadamente, una característica más que lo hace un buen candidato para ser utilizado como dosímetro termoluminiscente.



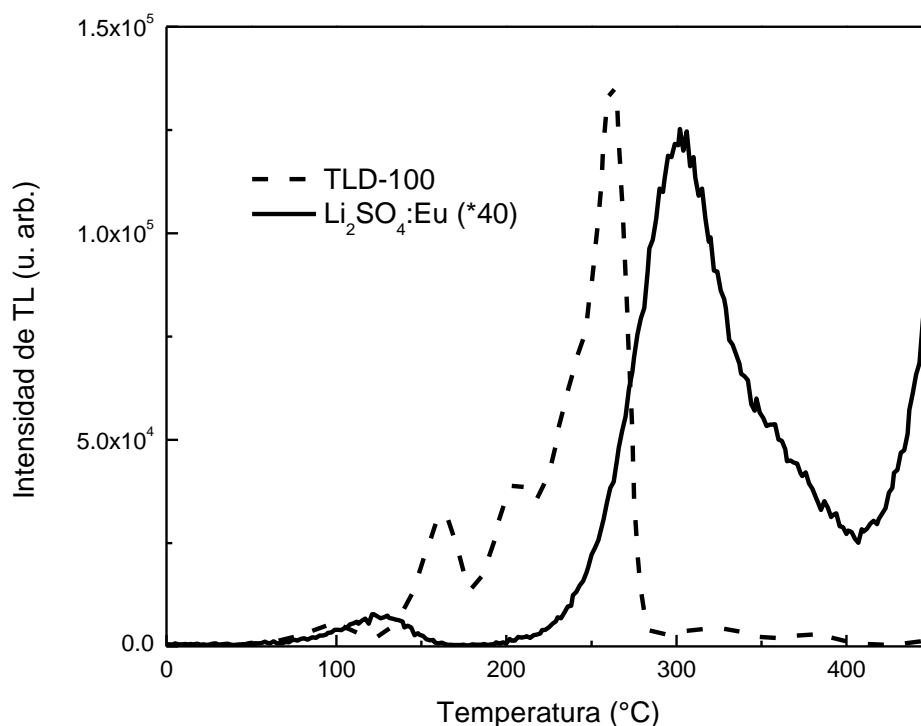
**Figura 25.** Curvas de brillo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h obtenidas dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. La dosis de exposición fue 1.0 Gy de radiación beta.



**Figura 26.** Desvanecimiento de la señal de TL de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h en función del tiempo de espera entre irradiación y lectura. La dosis de exposición fue 1.0 Gy de radiación beta.

## Termoluminiscencia de $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ comparada con TLD-100

En la figura 27 se muestra la curva de brillo de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 24 h comparada con la curva de brillo característica del dosímetro comercial TLD-100, ambas muestras fueron irradiadas con a 1.0 Gy de radiación beta. En la figura se observa que la intensidad termoluminiscente del  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  es ligeramente menor que la intensidad del TLD-100, pero presenta una curva de brillo menos compleja. Es importante señalar que los materiales con curvas de brillo menos complejas son más adecuados para las aplicaciones prácticas. De acuerdo con los resultados obtenidos, el  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  sintetizado en este trabajo podría ser utilizado en la dosimetría ambiental, al igual que el TLD-100. Una de las ventajas más importantes del  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  sintetizado en este trabajo sobre la del TLD-100 comercial, es que el método de síntesis empleado es más sencillo, y de más bajo costo, ya que no es necesario utilizar sistemas de vacío, alta energía o equipos caros, como ocurre con los métodos utilizados para sintetizar TLD-100 monocristalino.



**Figura 27.** Curva de brillo de una pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  2 % TT a 700 °C durante 24 h (aumentada 40 veces) expuesta a 1.0 Gy de radiación beta, comparada con la TL de una muestra de TLD-100.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  mediante el método de co-precipitación y diferentes condiciones de tratamiento térmico, el cual resulta ser un proceso simple, económico y amigable con el medio ambiente.

El  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  presentó mayor intensidad de TL que el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  puro.

Tanto  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  presentaron un efecto de sensibilización al usar dosis altas de radiación. El efecto de sensibilización disminuyó cuando se aumentó el tiempo de tratamiento térmico de las muestras, de manera que las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  con tratamiento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h y una concentración de 2 %mol de  $\text{EuCl}_3$  fueron las que presentaron una mayor estabilidad, reproducibilidad y mejor respuesta termoluminiscente.

Las curvas de brillo de las muestras sintetizadas bajo las anteriores condiciones exhibieron dos máximos, situados aproximadamente a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo el segundo el más intenso y el que se encuentra en una posición adecuada para considerar la posibilidad de utilizar a este material como dosímetro termoluminiscente.

La intensidad de la termoluminiscencia de las muestras de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  aumentó conforme aumentó la dosis de exposición con partículas beta y presentó una respuesta lineal para el intervalo de 4 a 12 Gy con una pendiente de 1. La forma de la curva de brillo y la posición de los máximos no cambió al aumentar la dosis de irradiación, por lo que se puede considerar que los procesos termoluminiscentes involucrados siguen una cinética de primer orden.

La señal TL integrada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  experimenta un desvanecimiento de solamente 1.2 % al alcanzar 36 h de espera entre irradiación-lectura.

Las pastillas de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  mostraron una eficiencia relativa comparable con la del dosímetro comercial TLD-100.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  presenta propiedades termoluminiscentes adecuadas para ser considerado un buen candidato para el desarrollo de dosímetros termoluminiscentes de alto rendimiento aplicables en las áreas de radioterapia, ambiental, aeroespacial y en plantas nucleares.

## PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Para investigaciones futuras, se propone realizar la síntesis de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  con diferentes tamaños de partícula, variando las condiciones de molienda.

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

Determinar parámetros cinéticos de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ .

Evaluar el efecto de la incorporación de otros dopantes y co-dopantes sobre las propiedades termoluminiscentes de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ .

Caracterizar la respuesta de termoluminiscencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  al ser expuesto a distintas fuentes de radiación ionizante.

Evaluar las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ , así como su potencial para aplicarse en dosimetría de OSL.

## BIBLIOGRAFÍA

A. Silambarasan, P. Rajesh, P. Ramasamy. Growth kinetics and bulk growth of inversely soluble lithium sulfate monohydrate single crystals and their characterization. *Journal of Crystal Growth*, 468, 38-42 (2016).

Atkins P. W., Overton T., Rourke J., Weller M., y Amstrong F. *Química inorgánica: Shriver & Atkins* 4 ed. McGraw Hill. 580-595 (2008).

Azorín N. J. Estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los principales materiales dosimétricos. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 38 (1993).

Azorín N. J. *Introducción a la Física Nuclear*. Ediciones Científicas AZVEG S.A. de C.V. 55, 74-77 (1994).

B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni. Thermoluminescent Phosphors for Radiation Dosimetry. *Defect and Diffusion Forum*, 347, 179-227 (2014).

Borbón N. H. A. Síntesis y caracterización termoluminiscente de nuevos fósforos de ZnO. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. 20-43 (2008).

Brown T. L., LeMay H. E., Bursten J., Bruce E., y Burdge J. R. *Química: la ciencia central*. 9 ed. Pearson. 395 (2004).

Butler I. S. y Harrod J. F. *Química inorgánica: principios y aplicaciones*. A. W. Longman. 535 (1998).

Callister W. D. *Introducción a la ciencia y la ingeniería de los materiales*. 3 ed. Reverte. 258 (1995).

E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos. A vibrational study of lithium sulfate based fast ionic conducting borate glasses. *The journal of physical chemistry*, 90, 4528-4533 (1986).

- Furetta C. Handbook of Thermoluminescence. World Scientific, 91 (2003).
- Furetta C., Weng P. Operational Thermoluminescence Dosimetry. World Scientific, 5-23. (1998).
- García H. A. R. Fabricación de nuevos fósforos de compuestos LiF para aplicaciones en detección y dosimetría de radiaciones. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora, 21 (2006).
- K. Boopathi. P. Rajesh. P. Ramasamy. Growth of negative solubility lithium sulfate monohydrate crystal by slow evaporation and Sankaranarayanan–Ramasamy method. Journal of Crystal Growth 345, 1-6 (2012).
- Kolaly. Effect of Rare Earth Elements on The Thermoluminescent Properties of Locally Prepared Calcium Fluoride Phosphors. 9th International Conference of Nuclear Sciences and Applications. (2008).
- Kotz J. C., Weaver G. C., y Treichel P. Química y reactividad química 6 ed Thomson, 1252 (2005).
- Mangonon P. L. Ciencias de materiales, selección y diseño. Pearson, 769 (2001).
- McKeever S. W. S., Maslovitch M., Townsend P. D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing, 74 (1997).
- McKeever, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, 868 (1985).
- Nagpure, I. M., Saha, S., & Dhoble, S. J. Photoluminescence and thermoluminescence characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Dy}^{3+}$ -activated  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  phosphor. Journal of Luminescence, 898-905 (2009).
- Pavlov P. V., Jojlov A. F. Física del Estado Sólido. Mir Moscú (1987).



Pérez M. C. J. Termoluminiscencia de fósforos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ . Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora, 9-33 (2008).

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

Rabin C., Giordano M. Principios de Detección de la Radiación. Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 10-18 (2014).

S. J. Dhoble, D. I. Shahare, and S. V. Moharil. Synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{P}$ , RE (RE = Dy or Eu), low Z, TLD phosphors. *Physica status solidi* 198 (a), 183-187 (2003).

S. P. Puppalwar, S. J. Dhoble and Animesh Kumar. Improvement of photoluminescence of  $\text{Cu}^+$  ion in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . *Luminescence* 26, 456-461 (2010).

Salas J. C. J. Nuevos nano-ópalos biocompatibles sintetizados por el método de Stöber para el desarrollo de dosímetros de radiación. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora, 5-29 (2014).

Samudrala R. R., Chittari B. L., Desapogu R., Raguru P. V., Channappayya S. S. Structural, conductivity and dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . *The european physical journal applied physics* 66 (30906), 1-7 (2014).

San Martin R. U, Nicolás Sáez O, Jorge Carvajal C. Estudios de radiodiagnóstico durante el embarazo. *Revista chilena de obstetricia y ginecología*. 74(2): 117-122 (2009).

Smith W. F. Ciencia e ingeniería de materiales. 3 ed, 15-73 (2004).

Taikar D.R., Sumedha Tamboli, S.J. Dhoble. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{RE}$  (RE =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ ) phosphors. *Optik* 139, 111–122 (2017).

Valenzuela C. C. Química general: introducción a la química teórica. Universidad de Salamanca, España, 283 (1995).

Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H., Kitamura, S. Health Physics 21, 295-300 (1971).

Yerpude A. N., Puppalwar S. P., Dhoble S. J., Animesh K. Effect of Mg and P ions on photoluminescence characteristics of  $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{Cu}$  phosphor. Indian journal of pure & applied physics, 47, 447-449 (2009).

## ANEXOS

Productos académicos obtenidos:

- XV International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD) (2015).
- XX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales (RUIM) (2015).
- XVI International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD) (2016).
- XXI Reunión Universitaria de Investigación en Materiales (RUIM) (2016).
- XII Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales (2017).
- XXVI International Materials Research Congress (IMRC) (2017).