



UNIVERSIDAD DE SONORA  
DIVISIÓN DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLIMEROS  
Y MATERIALES

“SÍNTESIS Y PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DE NUEVOS  
FÓSFOROS DE ZnO DOPADOS CON Ce”

TESIS

para obtener el título de:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

I.Q. Michell Carolina de Jesús Cañez Morales

Directora de tesis:

Dra. Catalina Cruz Vázquez

Hermosillo, Sonora

Junio, 2020

# 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

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de MICHELL CAROLINA DE JESÚS CAÑEZ MORALES han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



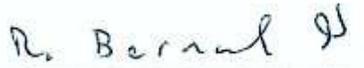
Dra. Catalina Cruz Vázquez



Presidente

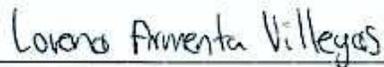
Dr. Víctor Ramón Orante Barrón

Secretario



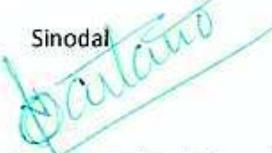
Dr. Rodolfo Bernal Hernández

Sinodal



Dra. Lorena Armenta Villegas

Sinodal



Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Sinodal externo

## DEDICATORIA

A mi madre, María Eugenia Morales Flores, por su apoyo incondicional en cada decisión tomada, por enseñarme el valor de las cosas y el mérito propio. Te amo, por siempre.

A mi hermana, Jennifer Cañez Morales, por sus críticas constructivas y destructivas, por inspirarme a dar siempre lo mejor de mí y por enseñarme que siempre se puede ser más fuerte. Te amo.

A mi padre, Jorge Luis Cañez, el tiempo que estuviste conmigo bastó para dedicarte todos y cada uno de mis logros, sé que me ves desde donde quiera que estés. Te amo infinito.

A Hachi y Raquel, por su compañía y amor desmedido.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por acompañarme en cada paso que doy.

Agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) por haberme brindado la oportunidad de estudiar el programa de Maestría en Ciencia de Materiales, así como a los diferentes docentes que me brindaron su apoyo y conocimientos.

Agradecimiento especial a la Dra. Catalina Cruz Vázquez, mi directora de tesis, y al Dr. Rodolfo Bernal Hernández, por su asesoría y apoyo durante el desarrollo de esta tesis y mi formación académica.

A los miembros del jurado, Dr. Víctor Ramón Orante Barrón, Dra. Lorena Armenta Villegas y Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por su tiempo, trabajo de revisión y por sus acertadas recomendaciones.

Agradezco al Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales (GIMM) de la Universidad de Sonora, por el compañerismo y el apoyo brindados. En especial a la cDra. Guadalupe Aidé Bustamante López y al cDr. Raúl Avilés Monreal por compartir su conocimiento, experiencia, consejos y por su amistad.

A Mayte Fimbres Flores, por enseñarme otras formas de ver la vida, el valor de la perseverancia, los consejos, el inmenso apoyo y todo el cariño.

A mis amigos, que están presentes en todo momento.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABLAS .....	X
RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2 HIPOTESIS.....</b>	<b>5</b>
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
3.1    Objetivo general.....	5
3.2    Objetivos específicos.....	5
<b>4 ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
4.1    Solidos cristalinos.....	6
4.1.1    Redes de Bravais .....	8
4.2    Defectos puntuales de la estructura cristalina.....	9
4.2.1    Vacancias.....	9
4.2.2    Defectos intersticiales .....	10
4.2.3    Defectos sustitucionales.....	11
4.2.4    Defecto Frenkel .....	12
4.2.5    Defecto Schottky .....	12
4.3    Luminiscencia .....	13
4.3.1    Fluorescencia.....	14
4.3.2    Fosforescencia.....	15
4.4    Termoluminiscencia .....	18
4.4.1    Irradiación .....	19
4.4.2    Calentamiento .....	20
4.5    Efecto del tamaño de partícula en propiedades termoluminiscentes.....	21
4.6    Radiación ionizante .....	22
4.7    Dosimetría de radiaciones.....	23
4.8    Dosimetría termoluminiscente .....	23
4.9    Oxido de zinc .....	25
4.9.1    Termoluminiscencia del ZnO.....	27
4.9.2    Efecto del dopaje con lantánidos en las propiedades termoluminiscentes del ZnO	28

<b>5</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>
5.1	Materiales .....	30
5.2	Métodos .....	30
5.2.1	Síntesis de fósforos de ZnO y ZnO:Ce.....	30
5.2.2	Molienda mecánica .....	32
5.2.3	Fabricación de la pastilla .....	33
5.2.4	Tratamiento térmico .....	34
5.3	Caracterización.....	35
5.3.1	Caracterización termoluminiscente. ....	35
5.3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB). ....	35
5.3.3	Fotoluminiscencia. ....	35
5.3.4	Difracción de rayos X (DRX).....	35
<b>6</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>36</b>
6.1	Síntesis de los fósforos.....	36
6.2	Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	37
6.3	Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX) .....	40
6.4	Fotoluminiscencia .....	41
6.5	Caracterización termoluminiscente .....	43
6.5.1	Efecto del dopaje con Ce.....	43
6.5.2	Efecto del tratamiento térmico.....	44
6.5.3	Efecto de la molienda.....	46
6.5.4	Efecto del dopaje y la molienda .....	48
6.5.5	Reproducibilidad .....	49
6.5.6	Dosimetría .....	51
6.5.7	Reusabilidad .....	54
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>57</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>58</b>
<b>10</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>61</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.	Estructura cristalina y sus componentes. a) Red de puntos ordenados en el espacio, b) base de átomos, c) estructura cristalina (puntos de red y base de átomos asociada a cada punto).	6
Fig. 2.	Celda primitiva de una red espacial tridimensional.	7
Fig. 3.	Representación de una vacancia.	10
Fig. 4.	Representación de un defecto intersticial.	10
Fig. 5	Representación de un defecto sustitucional a) átomo sustitucional de mayor tamaño que el átomo original de la estructura cristalina, b) átomo sustitucional de menor tamaño que el átomo original de la estructura cristalina.	11
Fig. 6.	Representación de un defecto Frenkel.	12
Fig. 7.	Representación de un defecto Schottky.	12
Fig. 8.	Diagrama de bandas para el proceso de fluorescencia.	14
Fig. 9	Diagrama de bandas para el proceso de fosforescencia.	15
Fig. 10.	Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. $T_0$ es la temperatura al momento de la irradiación, $\beta$ es la razón de calentamiento, $t_r$ es el tiempo al que la irradiación termina y el decaimiento de la fosforescencia inicia.	17
Fig. 11.	Representación en diagrama de bandas de los posibles procesos que pueden ocurrir en los sólidos cristalinos a causa de la irradiación.	19
Fig. 12.	Representación en diagrama de bandas de los posibles procesos que pueden ocurrir al calentar un sólido cristalino previamente irradiado.	20
Fig. 13.	Estructuras cristalinas del ZnO. a) Sal de roca, b) blenda de zinc y c) wurtzita hexagonal.	26
Fig. 14.	Baño y agitador utilizados para la síntesis.	31

Fig. 15.	Equipo utilizado para la molienda mecánica: a) molde de acero inoxidable y postas de zirconia, y b) molino de bolas marca Fritsch modelo Pulverisette 6.	32
Fig. 16.	Mortero de ágata utilizado para mezclar ZnO y CeCl <sub>3</sub> .	33
Fig. 17.	Molde utilizado para la fabricación de pastillas, diámetro de 6 mm.	33
Fig. 18.	Horno marca Thermolyne utilizado para el proceso de sinterizado.	34
Fig. 19.	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de ZnO:Ce AR a) sin molienda y sin TT, b) sin molienda y con TT a 900 °C durante 24 horas c) con molienda y con TT a 900 °C durante 24 horas.	38
Fig. 20.	Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO:Ce AR, muestras sometidas a molienda mecánica por 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 horas. El difractograma se compara con los patrones de difracción de ZnO en su fase zincita (base de datos ICDD #36-1451) y de CeO <sub>2</sub> (base de datos ICDD #34-0394).	40
Fig. 21.	Fotoluminiscencia de ZnO y ZnO:Ce obtenida al excitar con luz de longitud de onda de 341 nm. Las muestras fueron sometidas a molienda durante 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 h.	41
Fig. 22.	Curvas de brillo de muestras de ZnO y ZnO:Ce tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.	43
Fig. 23.	Curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce tratadas térmicamente durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.	44
Fig. 24.	Curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce AR y ZnO:Ce AM tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	45
Fig. 25.	Curvas de brillo de ZnO sin moler y ZnO molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	46
Fig. 26.	Curvas de brillo de ZnO:Ce sin moler y ZnO:Ce molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en	47

	atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	
Fig. 27.	Curvas de brillo de ZnO sin moler y ZnO:Ce molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	48
Fig. 28.	Curvas de brillo de ZnO:Ce sin molienda mecánica y sometido tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	49
Fig. 29.	Curvas de brillo de ZnO:Ce sometido a molienda mecánica por 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.	50
Fig. 30.	Curvas de brillo de ZnO:Ce sometido a 6 minutos de molienda y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 horas en atmosfera de aire. Los termogramas se obtuvieron luego de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 1.0 a 1024 Gy.	51
Fig. 31.	Termoluminiscencia integrada (TLI) de ZnO:Ce en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango desde 1.0 hasta 1024 Gy.	52
Fig. 32.	Termoluminiscencia integrada (TLI) de ZnO:Ce en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango desde 8.0 hasta 128 Gy.	53
Fig. 33.	TLI normalizada de una muestra de ZnO:Ce molida por 6 minutos y tratada a 900 °C por 24 horas en atmosfera de aire obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación – lectura de TL. En cada ciclo la dosis de exposición a radiación beta fue de 32 Gy.	54

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. 1	Redes de Bravais, parámetros importantes y su representación gráfica.	8
Tabla 2	Fenómenos luminiscentes y su correspondiente fuente excitación.	13
Tabla 3	Análisis elemental por EDS del polvo de ZnO:Ce AR.	39

## RESUMEN

Durante el desarrollo de la presente tesis se llevó a cabo un estudio sistemático de las propiedades termoluminiscentes de nuevos fósforos de ZnO dopados con Ce, y del efecto que tiene la molienda mecánica sobre estas propiedades. Las muestras de ZnO:Ce fueron sintetizadas por un método de precipitación controlada en baño químico. Los polvos obtenidos se sometieron a molienda mecánica durante 6 minutos y se fabricaron pastillas las cuales posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico. El Ce se incorporó al ZnO de dos formas: añadiendo el Ce durante la reacción (ZnO:Ce AR), y añadiendo el Ce durante la molienda (ZnO:Ce AM), obteniéndose mejores resultados con el segundo método, por lo que la investigación se enfocó en las muestras dopadas de esa forma. Los estudios de difracción de rayos X revelaron que las muestras presentan la estructura hexagonal zincita correspondiente al ZnO, así como la presencia de CeO<sub>2</sub>. Los espectros de fotoluminiscencia del ZnO:Ce mostraron un apagamiento de la emisión y un desplazamiento al azul al compararlo con el espectro del ZnO puro, confirmando la presencia del Ce en la estructura cristalina del material. Se realizaron tratamientos térmicos con diferentes temperaturas y se encontró que la curva de brillo con características termoluminiscentes más adecuadas para aplicaciones en dosimetría termoluminiscente se obtiene al tratar el ZnO:Ce a 900 °C. El ZnO:Ce sometido a 6 minutos de molienda y a un tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas presenta una curva de brillo sencilla al ser irradiado con partículas beta, con máximos localizados aproximadamente a 230 °C y 315 °C, temperaturas adecuadas para la dosimetría termoluminiscente, así como un hombro que aparece cercano a los 100 °C. Este material presenta una sensibilidad 380 veces mayor que la del ZnO puro y sin moler, y  $0.18 = 9/50$  veces la sensibilidad del TLD 100, representando a la fecha el fósforo de ZnO más sensible reportado. La reproducibilidad de las muestras mejora con la molienda, con una desviación estándar de 1.1 % valor dentro de los límites aceptados en dosimetría termoluminiscente y un rango de linealidad de 8 a 128 Gy. Los resultados anteriores muestran que el ZnO:Ce reportado en esta tesis presenta características adecuadas que lo sitúan como candidato para ser utilizado en dosimetría termoluminiscente en el área clínica.

## ABSTRACT

During the development of this thesis, a systematic study was carried out of the thermoluminescent properties of new ZnO phosphors doped with Ce, and of the effect that mechanical milling has on these properties. ZnO:Ce samples were synthesized by a controlled precipitation method in a chemical bath. The powders obtained were subjected to mechanical milling for 6 minutes and tablets were manufactured which were subsequently subjected to a heat treatment. Ce was incorporated into ZnO in two ways: adding Ce during the reaction (ZnO: Ce AR) and adding Ce during milling (ZnO: Ce AM), obtaining better results with the second method, so the investigation focused on samples doped in this way. X-ray diffraction studies revealed that the samples have the zincite hexagonal structure corresponding to ZnO, as well as the presence of CeO<sub>2</sub>. The photoluminescence spectra of ZnO:Ce showed a quenching of the emission and a blue shift when compared to the spectrum of pure ZnO, confirming the presence of Ce in the crystalline structure of the material. Thermal treatments were carried out with different temperatures and it was found that the glow curve with the most suitable thermoluminescent characteristics for applications in thermoluminescent dosimetry is obtained by treating ZnO: Ce at 900 °C. ZnO:Ce subjected to 6 minutes of milling and a 900 °C heat treatment for 24 hours presents a simple glow curve when irradiated with beta particles, with maximums located at approximately 230 °C and 315 °C, temperatures suitable for thermoluminescent dosimetry, as well as a shoulder that appears close to 100 °C. This material has a sensitivity 380 times greater than that of pure and unmilled ZnO, and 0.18 = 9/50 times the sensitivity of TLD 100, representing to date the most sensitive ZnO phosphorus reported. The reproducibility of the samples improves with milling, with a standard deviation of 1.1% value within the accepted limits in thermoluminescent dosimetry and a linearity range of 8 to 128 Gy. The previous results show that the ZnO:Ce reported in this thesis presents adequate characteristics that place it as a candidate to be used in thermoluminescent dosimetry in the clinical area.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las radiaciones ionizantes están presentes en muchos aspectos de nuestra vida cotidiana solo que es imposible detectarlas con nuestros sentidos, aun así, la comunidad científica se ha encargado de estudiarlas a profundidad e incluso ha aprendido a utilizarlas a nuestro favor causando así una revolución en ámbitos como el radiodiagnóstico, radioterapia, medicina nuclear, agricultura, industria aeroespacial, alimentación, entre otras. Sin embargo, a pesar de ser tan útiles, a la par de los descubrimientos de sus aplicaciones, ha surgido la necesidad de controlar su uso y de afinar su detección y dosimetría.

Entre las diversas técnicas aplicadas para la dosimetría de radiaciones ionizantes la dosimetría termoluminiscente se ha destacado por sus características, ya que en principio la cantidad de luz emitida es proporcional a la radiación absorbida por el material previamente irradiado<sup>1</sup>, lo que hace que su cuantificación sea sencilla. Los materiales termoluminiscentes estudiados han demostrado gran sensibilidad sin tener que ser dispositivos muy grandes ya que no necesitan aditamentos. Dado los buenos resultados que ha tenido la dosimetría termoluminiscente es de vital importancia seguir investigando y diseñando materiales que posean esta propiedad y que puedan ser utilizados con los diferentes tipos de radiaciones ionizantes en diversos rangos de dosis.

El Óxido de Zinc (ZnO) es un material con una gran cantidad de aplicaciones debido a las características físicas que posee, es un semiconductor con una banda de energía prohibida de 3,37 eV, es inerte y estable en condiciones ambientales, no es tóxico, es insoluble en agua y tiene una alta resistencia a la radiación<sup>2,3</sup>. En la actualidad se sitúa al ZnO como un material con propiedades termoluminiscentes prometedoras. Las propiedades ópticas del ZnO pueden modificarse al doparse con diferentes elementos<sup>3</sup>, y en particular, las propiedades termoluminiscentes son muy susceptibles a ser modificadas debido a la presencia de impurezas<sup>4</sup>. Se han reportado estudios de la termoluminiscencia (TL) del ZnO al ser dopado con metales o lantánidos y se ha observado una mejoría en las características termoluminiscentes del material comparado con las del ZnO sin dopar. Sin embargo, los

reportes de ZnO dopado con tierras raras no presentan información completa sobre la caracterización termoluminiscente.

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora reportó por primera vez la posibilidad de utilizar al ZnO en el área de dosimetría termoluminiscente<sup>5</sup>, con este precedente, se han realizado más estudios sobre la termoluminiscencia del ZnO y su posible uso en dosimetría. En la literatura se encuentran reportes sobre las propiedades de TL del ZnO dopado con diferentes metales como: Li, Mg, Cd; o tierras raras: Dy, Eu. Recientemente, en 2018, Avilés-Monreal *et al* reportaron la síntesis y propiedades de TL del ZnO:Na al ser expuesto a irradiación con partículas beta, el material presento una sensibilidad 200 veces mayor que la del ZnO<sup>6</sup>.

En la literatura se encuentran diversos estudios en los cuales se indica que la variación del tamaño de partícula es otro factor que también influye en las propiedades termoluminiscentes de los materiales<sup>7</sup>. En 2015, Siti *et al* reportaron que la sensibilidad del SiO<sub>2</sub> mejora al disminuir el tamaño de partícula<sup>8</sup>.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de ZnO dopado con Ce mediante un método químico de precipitación controlada seguido de sinterización incluyendo el proceso de molienda y la caracterización termoluminiscente cuando se expone a la irradiación con partículas beta.

## 2 HIPOTESIS

El dopaje con Cerio mejorará las propiedades termoluminiscentes que presenta el ZnO.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo general

Llevar a cabo un estudio sistemático de las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Ce sintetizado por un método químico de precipitación controlada, sometido a molienda mecánica y posteriormente tratado térmicamente.

### 3.2 Objetivos específicos

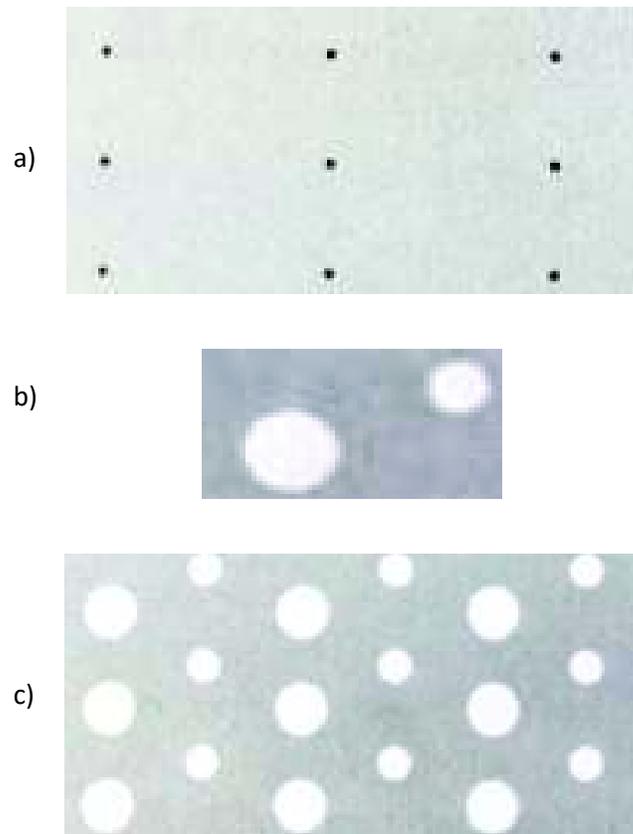
1. Síntesis de ZnO y ZnO:Ce
  - 1.1 Sintetizar ZnO y ZnO:Ce por un método químico de precipitación controlada.
  - 1.2 Variar las temperaturas del proceso de sinterizado.
  - 1.3 Aplicar molienda mecánica a los polvos sintetizados.
  - 1.4 Realizar el dopaje con Cerio de dos formas: añadiendo el dopante durante la reacción o durante la molienda.
2. Caracterización termoluminiscente
  - 2.1 Obtener la curva de brillo del ZnO:Ce sintetizado.
  - 2.2 Obtener la respuesta termoluminiscente del material en función de la dosis.
  - 2.3 Estudiar la reusabilidad del material realizando ciclos de irradiación – lecturas de TL.
  - 2.4 Determinar la dosis mínima detectable.
3. Caracterización estructural y morfológica
  - 3.1 Obtener los patrones de difracción de rayos X.
  - 3.2 Obtener imágenes de microscopía electrónica de barrido.
  - 3.3 Hacer el análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.
4. Realizar estudios de fotoluminiscencia.

## 4 ANTECEDENTES

### 4.1 Sólidos cristalinos

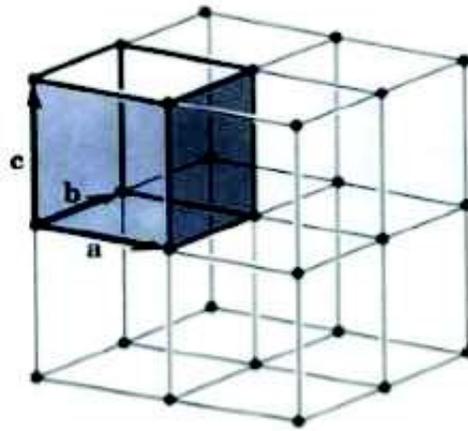
Un sólido cristalino es un arreglo periódico tridimensional de átomos, sin tomar en cuenta alguna imperfección e impurezas que pueden ser incluidas o producidas accidentalmente en la estructura<sup>9</sup>.

La estructura cristalina se compone por un conjunto de puntos ordenados en el espacio y una base de átomos asociada a cada punto. La base de una estructura cristalina se puede identificar una vez que los ejes del cristal se han elegido. Cada base en un cristal dado es idéntica a cualquier otra en la composición, arreglo y orientación<sup>9</sup>.



**Fig. 1.** Estructura cristalina y sus componentes. a) Red de puntos ordenados en el espacio, b) base de átomos, c) estructura cristalina (puntos de red y base de átomos asociada a cada punto)

El número de átomos en la base puede ser uno o más de uno. Al paralelepípedo definido por los ejes primitivos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  se le conoce como celda primitiva. Una celda primitiva es el volumen mínimo de una celda. Una celda llena todo el espacio mediante la repetición de las operaciones de traslación. Existen varias maneras de elegir los ejes y celda primitivos de una red dada. El número de átomos en una celda o base primitivas es siempre el mismo para una estructura cristalina dada<sup>9</sup>.



**Fig. 2.** Celda primitiva de una red espacial tridimensional.

#### 4.1.1 Redes de Bravais

De forma tridimensional se han encontrado catorce arreglos posibles para las celdas primitivas de las estructuras cristalinas. A este conjunto de celdas unitarias tridimensionales se les denomina redes de Bravais<sup>9</sup>. Las catorce redes de Bravais se subdividen en siete sistemas cristalinos, como se ilustra en la Tabla 1.

Sistema cristalino	Parámetros	Simple	Centrado en el cuerpo	Centrado en las bases	Centrado en las caras
Triclinico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclinico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$				
Ortorrombico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
Cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$				

**Tabla 1.** Redes de Bravais, parámetros importantes y su representación gráfica.

## 4.2 Defectos puntuales de la estructura cristalina

Un gran número de propiedades importantes de los sólidos cristalinos están relacionadas tanto con las imperfecciones (también llamadas defectos) del cristal. Las propiedades mecánicas, propiedades plásticas, la conductividad o el color se deben en gran medida a la presencia de defectos en la red. La luminiscencia de los cristales esta normalmente relacionada con la presencia de impurezas<sup>9</sup>.

Los defectos puntuales son causados por una intermitencia en la red que puede involucrar uno o varios átomos. Generalmente estos defectos se producen cuando los átomos del material adquieren movimiento al ganar energía por calentamiento, durante el proceso de síntesis, por la introducción de impurezas químicas, o bien, intencionalmente como en la creación de aleaciones<sup>10</sup>.

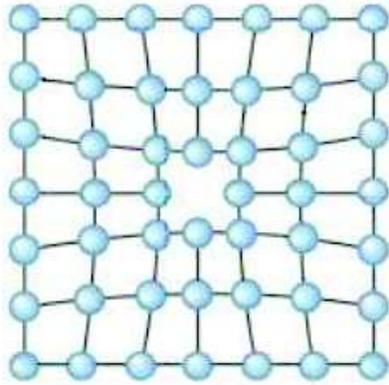
Las imperfecciones comunes en cristales son las impurezas químicas, vacancias (sitios de red vacíos) y átomos intersticiales (átomos en posiciones no regulares de la red)<sup>9</sup>.

### 4.2.1 Vacancias

Cuando se genera la ausencia de un átomo en un sitio dentro de la estructura cristalina se trata de una vacancia. Generalmente a temperatura ambiente hay muy pocas vacancias, aparecen en el cristal como consecuencia de la interacción de éste con la radiación o durante la solidificación del cristal a altas temperaturas. La ecuación de Arrhenius nos muestra que el número de vacancias se incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura<sup>10</sup>:

$$n_v = n e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (1)$$

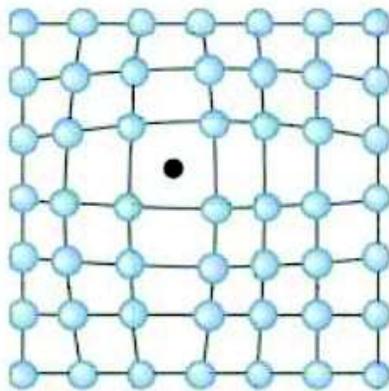
Donde  $n_v$  es el número de vacancias por  $\text{cm}^3$ ,  $n$  es el número de puntos de red por  $\text{cm}^3$ ,  $Q$  es la energía necesaria para producir una vacancia,  $R$  constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.



**Fig. 3.** Representación de una vacancia.

#### 4.2.2 Defectos intersticiales

Los defectos intersticiales se forman cuando se inserta un átomo extra en una posición de la estructura cristalina que debería estar desocupada. Normalmente los átomos intersticiales son de tamaño menor que los átomos que ocupan los puntos de red, pero siguen siendo de mayor tamaño que los sitios intersticiales que ocupan, por lo cual, la red circundante al defecto intersticial aparece comprimida y distorsionada. El número de átomos ocupando posiciones intersticiales se mantiene constante aun con el aumento de temperatura<sup>10</sup>.



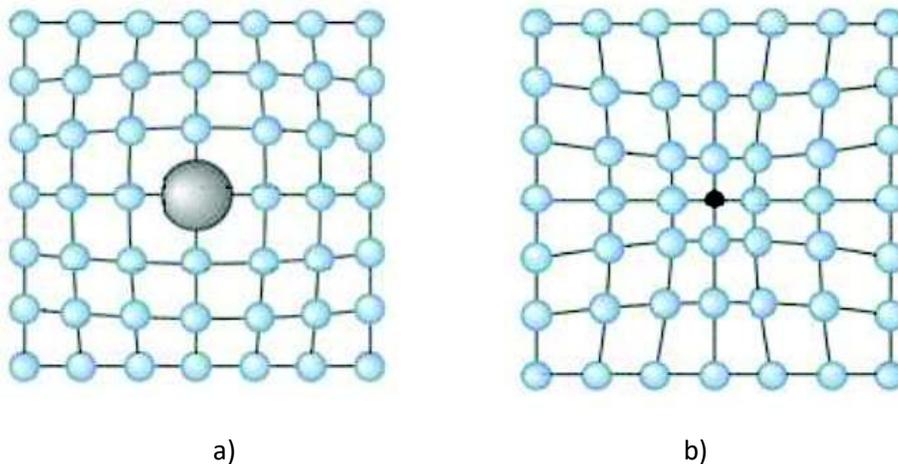
**Fig. 4.** Representación de un defecto intersticial.

### 4.2.3 Defectos sustitucionales

Estos defectos se crean cuando un átomo es reemplazado por uno de otro tipo. El átomo sustitucional se queda en la posición original. El efecto en la red depende del tamaño del átomo sustitucional:

- a) Si el átomo sustitucional es mayor que el átomo normal de la red los átomos vecinos se comprimen.
- b) Si el átomo sustitucional es menor que el átomo normal de la red los átomos vecinos se ven sometidos a tensión.

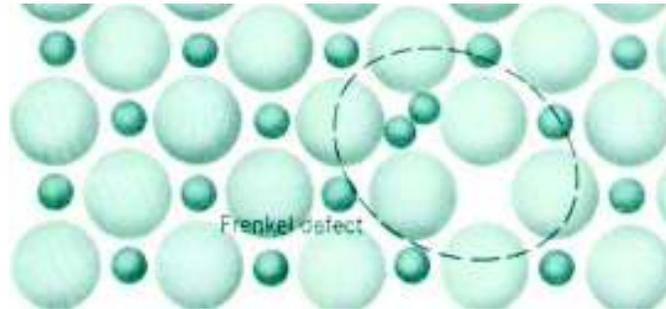
En cualquiera de los dos casos el defecto sustitucional distorsiona la red cristalina circundante. Los átomos sustitucionales pueden ser una impureza o un elemento agregado deliberadamente. El número de defectos sustitucionales no depende de la temperatura<sup>10</sup>.



**Fig. 5.** Representación de un defecto sustitucional a) átomo sustitucional de mayor tamaño que el átomo original de la estructura cristalina, b) átomo sustitucional de menor tamaño que el átomo original de la estructura cristalina.

#### 4.2.4 Defecto Frenkel

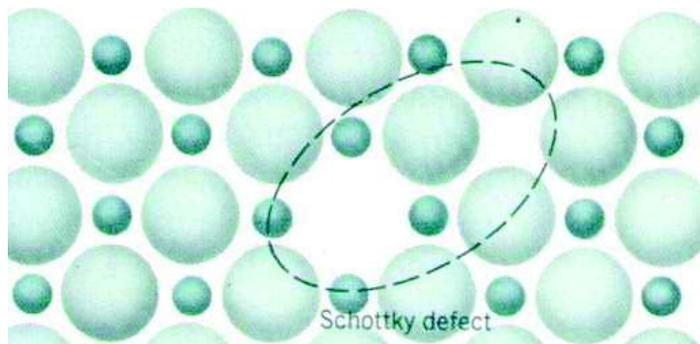
Es un par de defectos de tipo intersticio-vacancia y se forma cuando un átomo que ocupa un lugar en la red cristalina se mueve a un sitio intersticial dejando atrás una vacante<sup>10</sup>.



**Fig. 6.** Representación de un defecto Frenkel.

#### 4.2.5 Defecto Schottky

Este defecto se presenta cuando en un material iónico existe un par de vacancias, deben faltar tanto un anión como un catión de la red para preservar la neutralidad eléctrica del cristal<sup>10</sup>.



**Fig. 7.** Representación de un defecto Schottky.

### 4.3 Luminiscencia

La luminiscencia consiste en la emisión de luz de un material previamente expuesto a alguna fuente de excitación de la que absorbe energía, y parte de esa energía puede ser re-emitida como luz. Este proceso se rige por la ley de Stokes, por lo que si la excitación es algún tipo de radiación, la longitud de onda de la luminiscencia es mayor que la de la excitación. Es importante notar que la longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente y no de la radiación utilizada. Los nombres dados a los diversos fenómenos luminiscentes tienen relación con las fuentes de excitación utilizadas<sup>4</sup>, ejemplos de lo anterior se pueden observar en la Tabla 2.

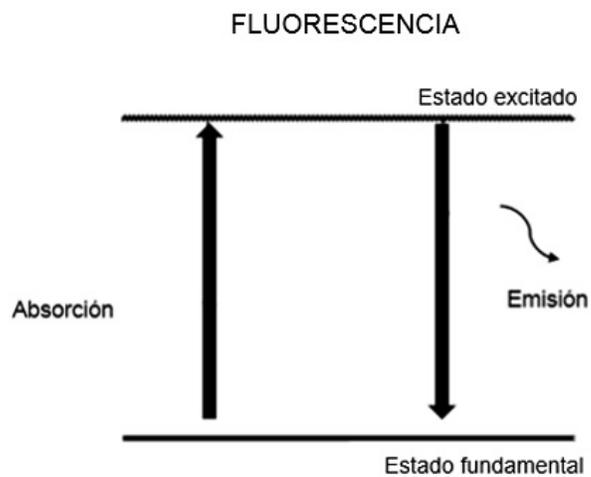
Fenómeno luminiscente	Fuente de excitación
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos, ultravioleta, visible e infrarrojo
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Electroluminiscencia	Energía eléctrica
Bioluminiscencia	Energía bioquímica
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras

**Tabla 2.** Fenómenos luminiscentes y su correspondiente fuente excitación

La emisión de luz se da a un tiempo característico  $t_c$  después de la absorción de la radiación y este parámetro se utiliza para subclasificar los procesos.

### 4.3.1 Fluorescencia

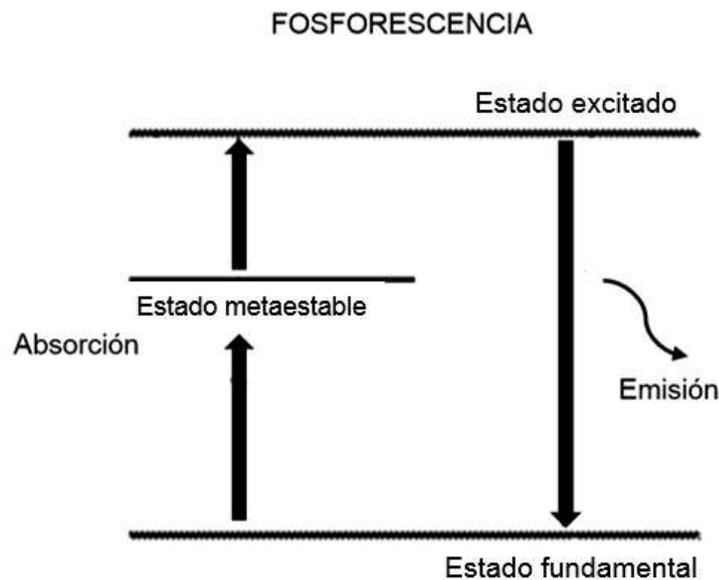
Cuando un material está absorbiendo radiación y simultáneamente empieza a emitir luz durante dicha absorción estamos frente a un proceso de fluorescencia. Esta emisión de luz se detendrá cuando el material deje de ser irradiado. Se considera fluorescencia Para  $t_c < 10^{-8} \text{ s}$ . El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es determinado por la probabilidad de la transición de un nivel excitado a un estado fundamental, este fenómeno se presenta en la Figura 8.



**Fig. 8.** Diagrama de bandas para el proceso de fluorescencia.

### 4.3.2 Fosforescencia

Los procesos de fosforescencia se pueden observar una vez que la fuente de excitación ha sido removida. Es decir, existe una pausa entre la absorción de la radiación y la emisión de luz. Para  $t_c > 10^{-8}$  s se considera fosforescencia. Existen dos tipos de fosforescencia la de periodo corto ( $t_c < 10^{-4}$  s) y la de periodo largo ( $t_c > 10^{-4}$  s)<sup>4</sup>.



**Fig. 9.** Diagrama de bandas para el proceso de fosforescencia

En general las emisiones luminiscentes se explican como consecuencia de la transferencia de energía de la radiación a los electrones del material. En el caso de fosforescencia se explica que el retraso entre la absorción de radiación y la emisión de luz es debido a la presencia de estados metaestables en la banda prohibida, es decir, un electrón excitado puede ser atrapado en uno de estos estados metaestables y permanecer ahí hasta que se le proporcione la suficiente energía para volver al estado excitado y una vez ahí poder tener una transición normal que lo lleve de nuevo al estado fundamental con la correspondiente emisión de luz<sup>4</sup>.

Existe otro criterio además del tiempo característico cuando se requiere diferenciar fluorescencia y fosforescencia, se analiza el efecto de la temperatura en ambos casos. La fluorescencia se considera independiente de la temperatura mientras que la fosforescencia presenta una fuerte dependencia de esta.

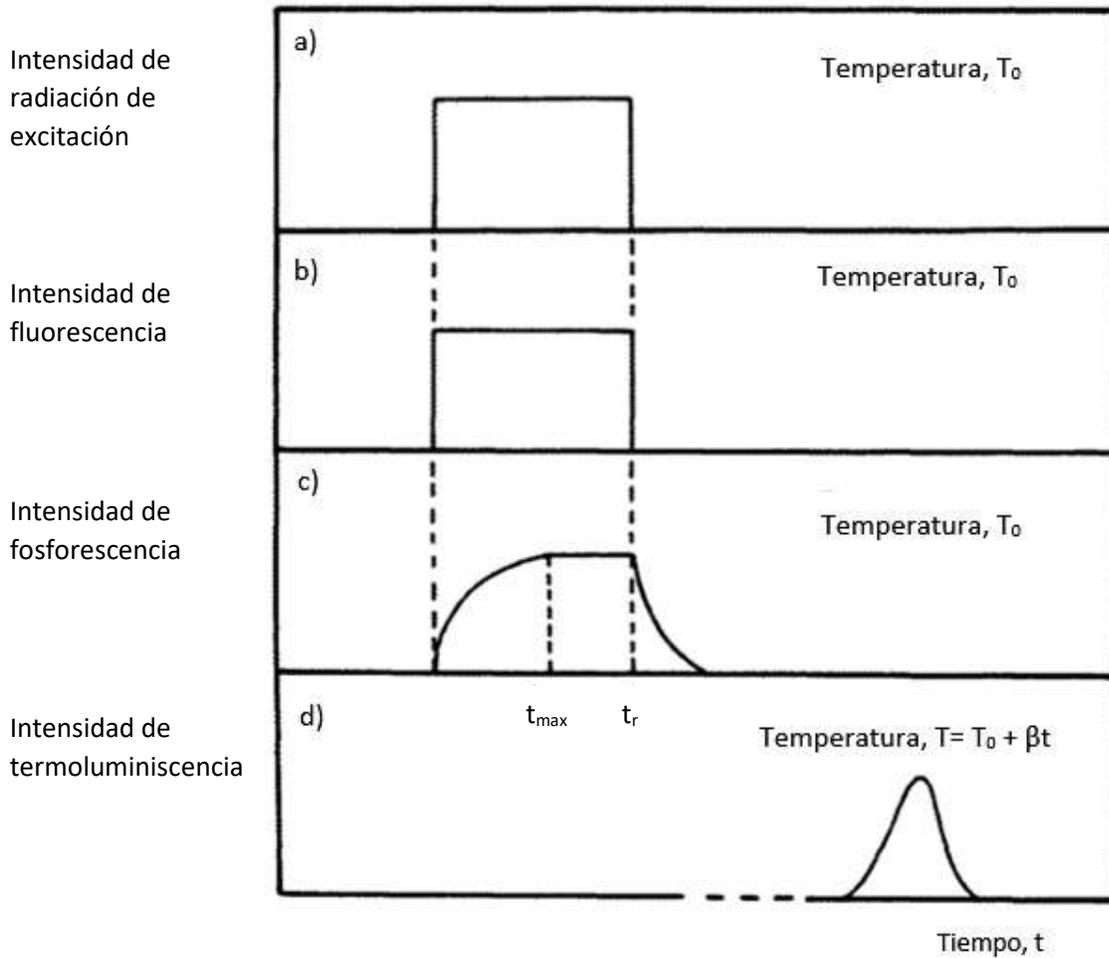
Así se explica que el retraso entre irradiación y emisión de luz observado en la fosforescencia corresponde con el tiempo que el electrón pasa en el estado metaestable a una temperatura  $T$  dada. Termodinámicamente esto puede ser representado por:

$$t = s^{-1} e^{\frac{E}{kT}} \quad (2)$$

Donde  $s$  es una constante,  $E$  es la diferencia de energía entre el estado metaestable y el estado excitado (llamada profundidad de trampa),  $k$  es la constante de Boltzmann<sup>4</sup>.

Los procesos fosforescentes si presentan una dependencia de la temperatura.

En la Figura 10 se muestra la relación entre la absorción de radiación y las diferentes emisiones luminiscentes.



**Fig. 10.** Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia.  $T_0$  es la temperatura al momento de la irradiación,  $\beta$  es la razón de calentamiento,  $t_r$  es el tiempo al que la irradiación termina y el decaimiento de la fosforescencia inicia.

#### 4.4 Termoluminiscencia

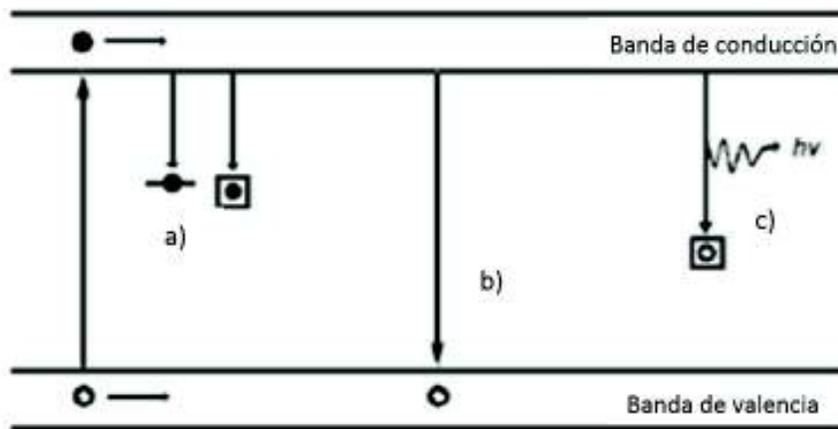
La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un material semiconductor o aislante al ser calentado después de haber sido expuesto a una fuente de radiación ionizante, normalmente esta radiación viene de luz UV, rayos X, partículas gamma, beta, entre otros<sup>11-13</sup>. Cuando un sólido es irradiado con cualquier tipo de radiación ionizante, sufre alteraciones en su estructura debido a la excitación; durante este proceso se liberan electrones, que generan dos tipos de entes móviles portadores de carga: electrones y huecos, los cuales pueden moverse por el cristal hasta ser atrapados en estados metaestables, generados por defectos en el sólido, donde permanecen hasta que se les proporciona la energía suficiente para liberarlos regresando el cristal a su estado original previo a la irradiación<sup>14</sup>. La termoluminiscencia es un caso de fosforescencia de periodo largo observada cuando se somete el material a un incremento de temperatura<sup>4</sup>.

La curva de brillo es la representación gráfica de la emisión termoluminiscente como función de la temperatura. El termograma (otra forma de llamarle a la curva de brillo) depende de la sensibilidad del material, la razón de calentamiento empleada, la fuente de excitación, la dosis de irradiación y puede estar compuesto de uno o más máximos termoluminiscentes<sup>4</sup>.

La teoría de bandas se utiliza para dar una explicación teórica al proceso de termoluminiscencia. En un sólido cristalino ideal, semiconductor o aislante, existen 3 bandas donde se pueden localizar los electrones. Los electrones en estado fundamental se encuentran en la banda de valencia y pueden ser promovidos a la banda de conducción. Entre estas dos bandas se encuentra la banda de energía prohibida o gap<sup>15</sup>. Idealmente los electrones no deberían de encontrarse dentro de la banda prohibida, sin embargo, los materiales poseen defectos en su estructura cristalina que generan niveles de energía (trampas) localizados dentro de la banda prohibida a donde los electrones pueden ser promovidos ocupando estados metaestables dentro del gap<sup>15</sup>.

#### 4.4.1 Irradiación

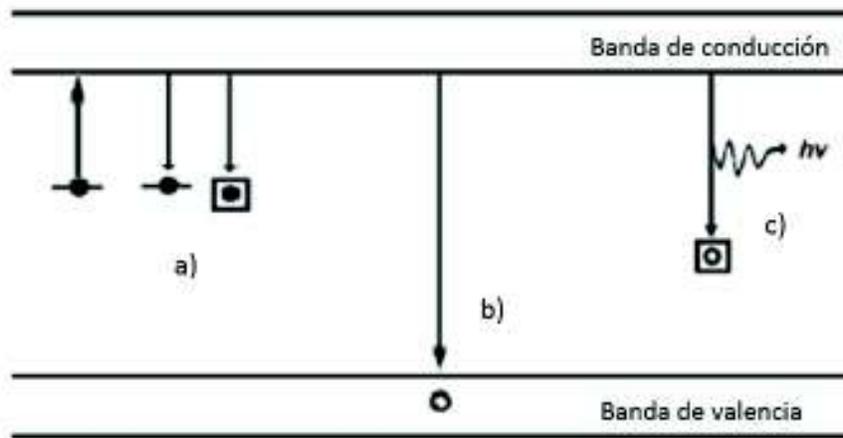
La termoluminiscencia tiene su inicio con la absorción de energía por un material aislante o semiconductor después de ser expuesto a una fuente de radiación ionizante. Esta absorción provoca la generación de pares hueco-electrón los cuales tienen la capacidad de moverse a través de las bandas. Los electrones se mueven hacia la banda de conducción donde pasan un periodo corto de tiempo, posteriormente estos portadores de carga pueden quedar atrapados en trampas dentro de la banda prohibida (Figura 11a) otra posibilidad es que regresen a la banda de valencia recombinándose radiativa (fluorescencia) o no radiativamente con huecos (Figura 11b); la tercera opción es que los electrones pueden ser atrapados en centros de color activados por huecos como consecuencia de la irradiación, y desactivar el centro con la emisión de luz, es decir, radioluminiscencia<sup>4</sup> (Figura 11c).



**Fig. 11.** Representación en diagrama de bandas de los posibles procesos que pueden ocurrir en los sólidos cristalinos a causa de la irradiación.

#### 4.4.2 Calentamiento

Una vez que se detiene la irradiación del material, éste se calienta y así los electrones atrapados adquieren suficiente energía para salir de las trampas y volver a la banda de conducción. Una vez en esta banda los electrones pueden pasar por tres diferentes procesos y la luz emitida durante éstos es la termoluminiscencia: pueden caer de nuevo en una trampa (Figura 12a), recombinarse de forma radiativa o no radiativa con huecos al regresar a la banda de valencia (Figura 12b) o recombinarse radiativamente en centros de color activados por huecos<sup>4</sup> (Figura 12c).



**Fig. 12.** Representación en diagrama de bandas de los posibles procesos que pueden ocurrir al calentar un sólido cristalino previamente irradiado.

#### 4.5 Efecto del tamaño de partícula en propiedades termoluminiscentes

A lo largo de la historia se han realizado investigaciones sobre las características termoluminiscentes de un gran número de materiales, algunas de ellas se han enfocado a estudiar el efecto que el tamaño de partícula tiene sobre mencionadas características debido a que se ha observado que la disminución del tamaño de partícula es un factor que provoca cambios en las propiedades ópticas de diversos materiales, lo cual es a su vez provocado por efectos de superficie y de confinamiento cuántico<sup>16</sup>. Lo anterior arroja diferentes resultados para los diferentes tipos de materiales.

En 2010, Carvalho *et al*, reportaron un estudio de la relación entre las propiedades termoluminiscentes y el tamaño de partícula del cuarzo natural, se analizó un rango de tamaño que va desde 38  $\mu\text{m}$  hasta 5 mm y no se encontró una tendencia que favoreciera a los tamaños menores o mayores. Sin embargo, se pudo observar que la mejor respuesta termoluminiscente se obtuvo con un tamaño de partícula de alrededor de 300  $\mu\text{m}$ <sup>7</sup>.

En 2015, se reportó la síntesis de  $\text{SiO}_2$  con el método de sol-gel. El material fue expuesto a radiación gamma. Al disminuir el tamaño de las partículas nanométricas la intensidad de termoluminiscencia mejoró<sup>8</sup>.

En el caso del LiF, el estudio hecho por Driscoll y McKinlay, reveló que al disminuir el tamaño de partícula también disminuye la sensibilidad del material<sup>17</sup>.

Para el  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  expuesto a radiación gamma se ha reportado que la intensidad de TL baja al disminuir el tamaño de partícula<sup>18</sup>. Así como que los máximos a bajas temperaturas son generados por defectos de superficie<sup>19</sup>.

En la literatura se reporta un estudio del efecto del tamaño de partícula en las propiedades de TL del  $\text{CaF}_2$ . A medida que el tamaño de partícula aumenta, los máximos de TL se desplazan a temperaturas menores. Los nanocristales con tamaño de aproximadamente 15 nm presentan máximos da 270, 290 y 310 °C, mientras que las partículas de alrededor de 150 nm muestran una curva de brillo con máximos a 232, 270 y 302 °C<sup>20</sup>.

## 4.6 Radiación ionizante

Los átomos en los que el núcleo presenta un número de neutrones escaso o excesivo son inestables y buscan la estabilidad a través de la emisión de radiaciones ionizantes. Esos átomos son llamados radiactivos. En ellos, las ligaduras nucleares se transforman en busca de configuraciones más estables, a la vez que se libera energía, asociada a la radiación emitida<sup>21</sup>.

Las radiaciones ionizantes son aquellas con la energía suficiente para provocar un proceso de ionización en la materia con que la tienen interacción. Existen tres tipos, cada uno actúa de manera distinta con la materia y tienen diferente poder de penetración.

Radiación alfa: Si un átomo presenta radioactividad alfa significa que decae por la expulsión de una partícula alfa, ésta partícula se compone de dos neutrones y dos protones. Al perder dos protones el átomo se convierte en un elemento distinto con un número atómico dos valores más abajo. Este tipo de radiación se da normalmente en los elementos pesados. Es la menos penetrante de las tres, con capacidad limitada de penetración en la materia, pero mucha intensidad energética<sup>21</sup>.

Radiación beta: en el caso del decaimiento beta, un neutrón se convierte en protón o viceversa dependiendo cuál de las partículas esté en exceso. Una partícula beta (electrón o positrón) es expulsada para mantener el equilibrio de cargas eléctricas y liberar el exceso de energía<sup>21</sup>. El átomo se convierte en un elemento un número más alto o bajo en la serie progresiva. Un elemento que presenta este tipo de decaimiento es el uranio-239 (92 protones y 147 neutrones) el cual emite una partícula beta y decae para convertirse en neptuno-239 (93 protones y 146 neutrones)<sup>22</sup>. Estas partículas poseen menos masa que las alfa y su velocidad es alta. Más penetrantes que las alfa, aunque menos intensas.

Radiación gamma: Son radiaciones electromagnéticas constituidas por fotones que acompañan a la emisión de partículas alfa o beta. La emisión de partículas alfa o beta no siempre dejan estable al núcleo atómico y el exceso de energía puede ser liberado como rayos gamma. Este tipo de radiación tiene una frecuencia muy alta y es la más penetrante. No tienen carga eléctrica por lo tanto pierden más lentamente su energía<sup>21</sup>. Pueden viajar grandes distancias en el aire y tienen un gran poder de penetración (atravesan el cuerpo humano).

#### **4.7 Dosimetría de radiaciones**

Se ha demostrado que la radiación tiene una gran cantidad de aplicaciones que han revolucionado la ciencia y la vida cotidiana, desde el uso del microondas o el radio hasta la radioterapia en el campo de la medicina, sin embargo, se debe tener un control de su uso.

Surge ahora la necesidad de cuantificar la cantidad de radiación recibida por un cuerpo. Esto se expresa como "dosis absorbida", la unidad de medida es el gray (Gy) y se define como la absorción de un joule de energía de radiación por kilogramo de materia. Es así como nace la dosimetría de radiaciones.

#### **4.8 Dosimetría termoluminiscente**

La parte esencial de la TL para la dosimetría de radiaciones es que la cantidad de luz que se emite es proporcional a la dosis absorbida por el material durante la irradiación. La dosimetría termoluminiscente se ha empleado para cuantificar la cantidad de radiación que se deposita en un volumen o la cantidad de energía que se deposita en un órgano o tejido, debido a esto sus principales aplicaciones se concentran en el área médica principalmente en la protección contra radiación, la radioterapia, radiología diagnóstica y control de calidad auxiliando la calibración de las unidades de tratamiento, la validación de nuevos protocolos antes del uso clínico, la dosimetría "in vivo", ya sea para personal ocupacionalmente

expuesto (POE) o para pacientes<sup>23</sup> de igual forma se utiliza en la industria alimenticia, aeroespacial, dosimetría retrospectiva y ambiental, entre otros.

Hay características deseables que los materiales termoluminiscentes deben poseer para ser utilizados como dosímetros:

**Sensibilidad:** cantidad de luz liberada por exposición a la radiación en un material. La sensibilidad de un dosímetro depende de muchos factores tales como el sistema de la lectura, velocidad de calentamiento, etc. Para el tipo de aplicación los dosímetros deben ser elegidos con una sensibilidad adecuada<sup>24</sup>.

**Reusabilidad:** se puede definir como la repetibilidad del valor número de cada evento o ciclo de lectura de análisis de un material TL después de varios ciclos de uso bajo las mismas condiciones<sup>24</sup>.

**Linealidad:** es el término utilizado en la dosimetría de las radiaciones ionizantes para observar el efecto de la dosis en el material<sup>24</sup>. En la práctica se recomienda el uso de dosímetros TL en la región donde la respuesta es proporcional a la dosis recibida (región lineal), sin embargo, pueden existir arreglos exponenciales o polinomiales que son funcionales.

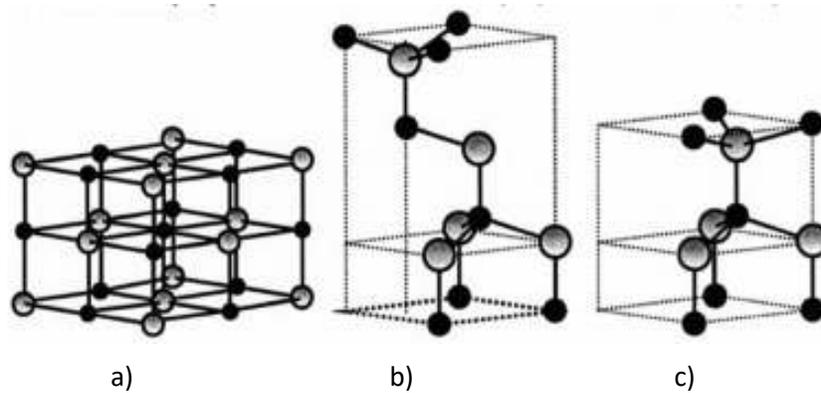
**Fading:** se refiere al desvanecimiento ó pérdida de la respuesta TL de un material en función del tiempo después de la irradiación. La estabilidad de la señal TL es una consideración importante en la elección de un material<sup>24</sup>.

#### 4.9 Óxido de zinc

En años recientes el Óxido de Zinc (ZnO) ha sido objeto de un gran número de investigaciones, este material tiene características que lo hacen atractivo para profundizar en su estudio, es en el campo de la óptica donde sus características salen a relucir y ha sido visto como un material prometedor para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y fotónicas<sup>2,16</sup>. El ZnO presenta una banda prohibida ancha con un valor de 3.37 eV y es un material semiconductor tipo II-VI. Otra característica favorable es que el ZnO es estable e inerte en condiciones ambientales, aunado a esto, es fácil de manejar en cualquier entorno en donde se deba tener interacción directa ya que no es tóxico y es insoluble en agua<sup>16,25</sup>.

El óxido de zinc es un material que se puede sintetizar por varios métodos tales como sol-gel, depósito de vapor químico, precipitación en baño químico y solución en combustión. Las propiedades y características que puede presentar el material varían con el método de síntesis y con las condiciones utilizadas en el mismo. Se ha reportado que la disminución del tamaño de partícula es un factor que provoca cambios en las propiedades ópticas lo cual es provocado por efectos de superficie y de confinamiento cuántico<sup>16</sup>.

Las características más importantes del ZnO, son consecuencia de la estructura del material. La mayoría de los semiconductores tipo II-VI tienen la estructura de wurtzita hexagonal donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa. El ZnO es un material que presenta 3 tipos de estructura cristalina: wurtzita, blenda de zinc y sal de roca, mostradas en la Figura 13. La fase wurtzita es la más estable termodinámicamente, en el caso de la blenda de zinc esta se puede obtener utilizando sustratos cúbicos y la estructura de sal de roca se obtiene utilizando altas presiones<sup>2</sup>.



**Fig. 13.** Estructuras cristalinas del ZnO. a) Sal de roca, b) blenda de zinc y c) wurtzita hexagonal

Los defectos intrínsecos son desviaciones de la red cristalina ideal, son causados por el desplazamiento o ausencia de átomos en la red (átomos exclusivamente de los elementos constituyentes). Para el ZnO estos defectos intrínsecos pueden ser:

- Vacancias: ausencia de átomos en las posiciones regulares de la red
  - Vacancias de oxígeno ( $V_O$ )
  - Vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ )
- Intersticiales: átomos extras localizados en los intersticios dentro de la red
  - Oxígeno intersticial ( $O_i$ )
  - Zinc intersticial ( $Zn_i$ )
- Anti-sitios: átomos de una especie ocupando el lugar de otra, en este caso, un átomo de O en un lugar correspondiente a un átomo de Zn, o viceversa
  - Anti-sitio de Oxígeno ( $Zn_O$ )
  - Anti-sitio de Zinc ( $O_{Zn}$ )

Los dos defectos más comunes para el ZnO son las vacancias de oxígeno y las vacancias de zinc.

Existe otro tipo de defectos diferentes a los intrínsecos y estos se generan agregando de manera intencional y calculada algún elemento químico diferente a los de que componen la red cristalina original del material. En el caso del ZnO los dopajes se han utilizado para mejorar las propiedades eléctricas y ópticas<sup>25</sup>.

#### 4.9.1 Termoluminiscencia del ZnO

En 1968, De Muer *et al*, reportaron por primera vez las propiedades de termoluminiscencia (TL) del ZnO, encontraron una emisión entre -180 y -70 °C <sup>26</sup>. Tres años después en 1971 Seitz reportó la TL del ZnO a bajas temperatura con máximos mejor definidos y una curva de menor complejidad<sup>27</sup> que la reportada por De Muer. En estos estudios se utilizaba ZnO comercial el cual era tratado térmicamente para después llevar a cabo las mediciones de TL y los resultados obtenidos se utilizaban para determinar parámetros cinéticos y defectos del material. Sin embargo, debido a que el material presentaba picos solamente a bajas temperaturas, no se visualizaba una posible aplicación en el área de dosimetría.

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora ha estudiado sistemáticamente las propiedades termoluminiscentes del ZnO. En 2005, se reportó por primera vez la posibilidad de utilizar al ZnO en el área de dosimetría termoluminiscente<sup>5</sup>. La respuesta del ZnO obtenido por el método de depósito por baño químico aumenta de forma sublineal en función de la dosis de irradiación, en el rango de dosis de 0.15-10.5 kGy, presentando una respuesta lineal a dosis menores. La forma de la curva de brillo es compleja, lo que se le atribuyó al traslape de varios picos. La curva de brillo presenta un máximo alrededor de los 220 °C, por lo que resultó ser de interés para dosimetría de radiaciones<sup>5</sup>.

En 2007, se documentó la síntesis de nanofósforos de ZnO y su caracterización termoluminiscente. La curva de brillo reportada es compleja y presenta dos máximos de TL aproximadamente a 120 y 220 °C, también se observó un comportamiento lineal de 25 a 300 Gy<sup>28</sup>.

Borbón-Nuñez *et al*, en el año 2015, presentaron la caracterización termoluminiscente de ZnO:Mg. Se observó una curva con al menos tres máximos de TL. El más intenso se encuentra en un intervalo adecuado para la dosimetría de radiaciones. El ZnO:Mg mostró una buena respuesta lineal en un amplio rango de 10 a 800 Gy<sup>29,30</sup>.

En 2017, Iriqui-Razcón *et al*, reportaron la síntesis a través de un método de precipitación controlada en baño químico y las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Li al ser expuesto a radiación beta. La curva de brillo de este material presenta dos máximos definidos y localizados a 100 y 250 °C, además de un tercer máximo que se define cuando el material es expuesto a dosis altas. La emisión a 250 °C cumple con la posición e intensidad adecuadas para dosimetría TL<sup>31,32</sup>.

Avilés-Monreal *et al*, en 2018, reportaron las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Na al ser irradiado con partículas beta el cual mostró una sensibilidad 200 veces mayor que el ZnO. Para dosis de 1 Gy o menos se observó un comportamiento lineal mientras que para dosis altas se obtuvo una respuesta sublineal debajo de los 512 Gy<sup>6</sup>.

#### **4.9.2 Efecto del dopaje con lantánidos en las propiedades termoluminiscentes del ZnO**

La adición de tierras raras como impurezas a la estructura de un semiconductor de banda prohibida ancha provoca cambios notables en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas del material. El ZnO está considerado como un excelente material anfitrión para el dopaje con tierras raras y metales de transición. Las propiedades ópticas del ZnO son modificadas al ser dopadas con iones lantánidos debido a que sus transiciones 4f generan una emisión aguda e intensa que lo hacen un mejor material luminescente<sup>33</sup>. Aun cuando se tiene conocimiento de las ventajas del dopaje con tierras raras en la literatura se encuentran muy pocos trabajos relacionados con las propiedades termoluminiscentes de ZnO dopado con estos elementos. A continuación, se da una breve descripción de los reportes encontrados.

En 2006, Pal *et al*, sintetizaron ZnO:Yb a través de un método químico mediado por glicol. El material fue expuesto a irradiación con partículas beta y se reportó un único pico en la curva de brillo aproximadamente a 480 K, un apagamiento de la señal de TL al comparar el ZnO:Yb con el ZnO puro y un comportamiento de linealidad de dosis adecuado para aplicaciones de dosimetría termoluminiscente<sup>34</sup>.

En 2017, se presentó la síntesis de ZnO:Eu a través de un método químico de precipitación controlada y las propiedades termoluminiscentes al ser expuesto a radiación beta. La curva de brillo del ZnO:Eu presenta tres máximos ubicados a 191, 274 y 344 °C. Este material presenta linealidad en un rango de 1 a 100 Gy, así como resultados favorables en las mediciones de reusabilidad y fading<sup>31</sup>.

Recientemente, en 2019, se reportó el estudio de las propiedades termoluminiscentes de ZnO:Gd. Las muestras fueron sometidas a radiación ultravioleta, la curva de brillo presentó 3 máximos alrededor de 56,110 y 155 K. Se observó que el aumento de la concentración del dopante dio lugar a un desplazamiento de los máximos de la curva de brillo hacia temperaturas menores y la intensidad de TL de dos de los tres picos disminuyó con el dopaje con Gd<sup>35</sup>.

En 2013, Panda *et al*, reportaron la síntesis de ZnO:Ce por un método de solución con ultrasonido, notando que con el aumento de la dosis de irradiación con partículas beta, varios picos aparecieron en las curvas de brillo, sin embargo, no mostraron resultados de reproducibilidad, reusabilidad ni se estudiaron las propiedades dosimétricas del material<sup>36</sup>. Hasta este momento, este es el único estudio relacionado con la síntesis y caracterización termoluminiscente de ZnO dopado con cerio.

## 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiales

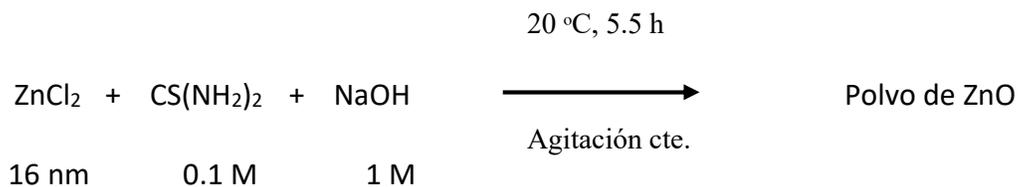
Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Cloruro de Zinc,  $\text{ZnCl}_2$ , marca Sigma-Aldrich, pureza de 97 %.
2. Tiourea,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , marca Sigma-Aldrich, pureza de 99 %.
3. Hidroxido de Sodio,  $\text{NaOH}$ , marca Merck, pureza de 99 %.
4. Cloruro de Cerio,  $\text{CeCl}_3$ , marca Alfa Aesar, pureza de 99.5 %

### 5.2 Métodos

#### 5.2.1 Síntesis de fósforos de ZnO y ZnO:Ce

La síntesis de ZnO se llevó a cabo por el método químico de precipitación controlada, en un baño a temperatura constante (Figura 14). Se hicieron reaccionar una solución de  $\text{ZnCl}_2$  16 mM con una solución de tiourea 0.1 M y una solución de  $\text{NaOH}$  1 M, las cuales se colocaron en un baño químico a una temperatura constante de 20 °C con agitación mecánica. El tiempo de reacción fue de 5.5 horas bajo condiciones controladas de temperatura y agitación. A continuación, se presenta un esquema que muestra la reacción descrita anteriormente:



Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el polvo precipitado se filtró al vacío y se realizaron lavados con agua desionizada. Finalmente, el polvo se secó durante 3 horas en un horno de vacío.

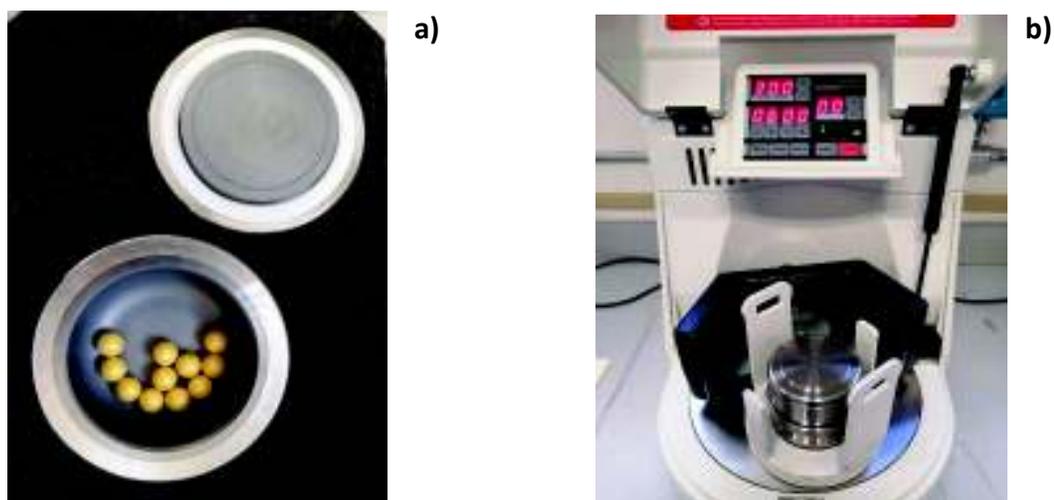
Para la incorporación del Ce se siguieron dos rutas: en una de ellas se partió de los mismos reactivos, agregando adicionalmente una solución acuosa de  $\text{CeCl}_3$  en las concentraciones adecuadas, dentro del baño químico (ZnO:Ce AR). En la otra forma se agregó el  $\text{CeCl}_3$  en forma sólida y en la cantidad adecuada durante la molienda mecánica (ZnO:Ce AM).



**Fig. 14.** Baño y agitador utilizados para la síntesis.

### 5.2.2 Molienda mecánica

Para las muestras que fueron sometidas a molienda, se tomó el polvo después del secado de 3 horas y se colocó en un molde de acero inoxidable junto con 11 postas de zirconia (Figura 15a). Posteriormente el molde se instaló en un molino de bolas marca Fritsch modelo Pulverisette 6 (Figura 15b) y se sometió a molienda mecánica durante 6 minutos a 300 RPM.



**Fig. 15.** Equipo utilizado para la molienda mecánica: a) molde de acero inoxidable y postas de zirconia, y b) molino de bolas marca Fritsch modelo Pulverisette 6.

En el caso del ZnO:Ce AM, se siguió el mismo procedimiento, solo que primero se mezcló el ZnO obtenido y el CeCl<sub>3</sub> en un mortero de ágata y se molió manualmente durante 5 minutos (Figura 16).



**Fig. 16.** Mortero de ágata utilizado para mezclar ZnO y CeCl<sub>3</sub>.

### 5.2.3 Fabricación de la pastilla

A partir del polvo obtenido se fabricaron pastillas del material sintetizado. Para la elaboración de las pastillas se pesaron 0.060 g de polvo y se colocaron en un molde (Figura 17). A continuación, dicho molde se sometió a una presión de 0.75 ton por 3 minutos, utilizando una prensa hidráulica.



**Fig. 17.** Molde utilizado para la fabricación de pastillas, diámetro de 6 mm.

#### 5.2.4 Tratamiento térmico

Las pastillas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico a 900 °C en atmosfera de aire durante 24 horas en un horno marca Thermolyne 1300 (Figura 18).



**Fig. 18.** Horno marca Thermolyne utilizado para el proceso de sinterizado.

### 5.3 Caracterización

**5.3.1 Caracterización termoluminiscente.** Se llevó a cabo en un lector de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada 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  $5^\circ\text{C/s}$ . Todas las mediciones se llevaron a cabo en atmosfera de nitrógeno.

**5.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).** Las imágenes de microscopia electrónica de barrido y el análisis elemental se obtuvieron utilizando un equipo marca JEOL modelo JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X marca Oxford.

**5.3.3 Fotoluminiscencia.** Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro marca FluoroLog Horiba Jobin Yvon, equipado con una lámpara de Xe.

**5.3.4 Difracción de rayos X (DRX).** Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, equipado con radiación de  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Síntesis de los fósforos

Para obtener ZnO se llevó a cabo la reacción entre las soluciones de cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), tiourea  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y se obtuvo un precipitado blanquecino en el vaso colocado en el baño químico. Una vez que el producto se filtró y secó al vacío cambió a un tono amarillo claro de consistencia fina.

Por otra parte, para obtener el ZnO:Ce AR (dopado durante la reacción), se agregó una solución de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) junto con las soluciones de cloruro de zinc, tiourea e hidróxido de sodio. De igual forma se filtró y secó al vacío y se observó un color amarillo claro y una consistencia fina. Este polvo se sometió a molienda mecánica durante 6 minutos en un molino de bolas y se notó que el color amarillo se intensificó.

En el caso del ZnO:Ce AM (dopado durante la molienda), se llevó a cabo la síntesis normal del ZnO y el polvo obtenido se homogenizó con la cantidad correspondiente de  $\text{CeCl}_3$  sólido en un mortero de ágata con molienda manual durante 5 minutos. Posteriormente esta mezcla se sometió a molienda mecánica en un molino de bolas durante 6 minutos, el polvo obtenido presentó un color amarillo opaco.

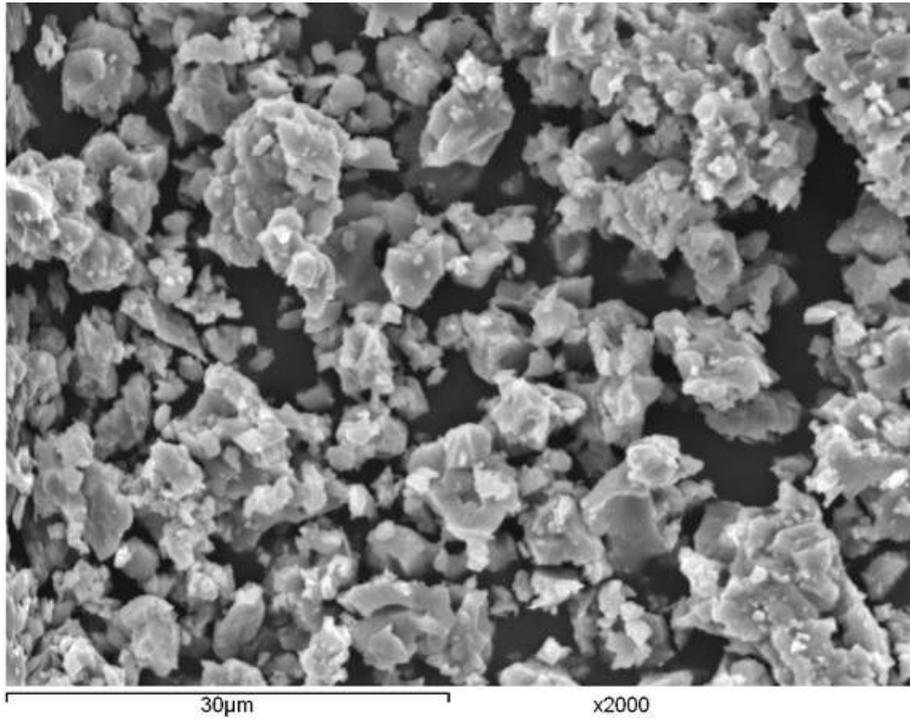
Los polvos obtenidos presentaron buenas propiedades de aglomeración, de manera que fue posible fabricar pastillas a partir de ellos para después realizar el tratamiento térmico. Lo anterior representa una ventaja ya que al tener el material en forma de pastillas se facilita la manipulación de este y se reduce el riesgo de perder masa de las muestras durante la caracterización y posteriormente el uso del dosímetro.

## 6.2 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

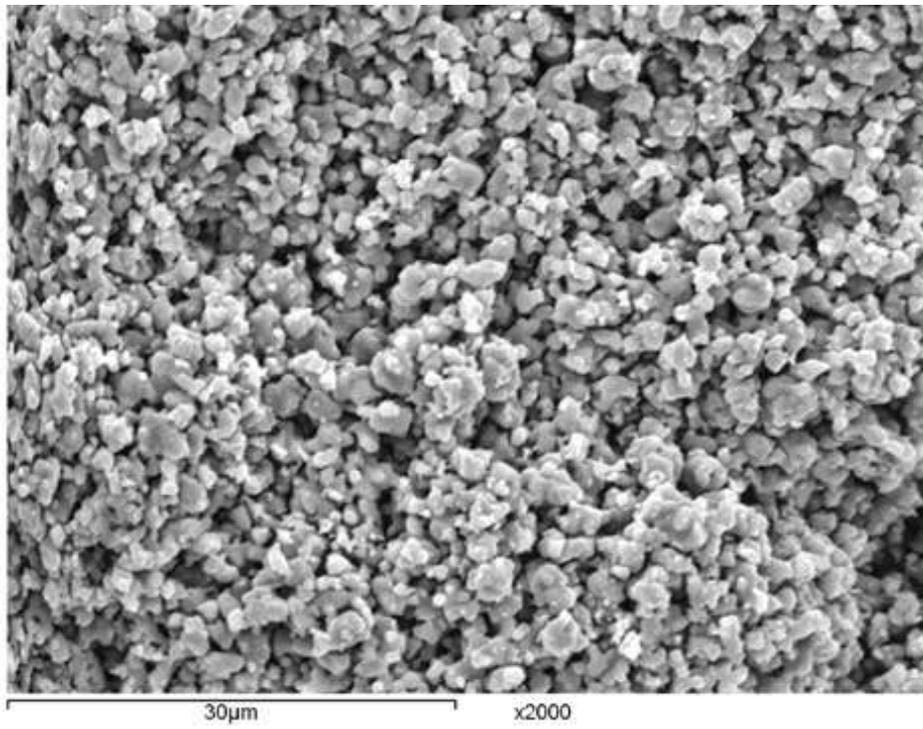
La Figura 19 muestra la imagen de MEB de polvo de ZnO:Ce AR, a) sin molienda y sin tratamiento térmico, b) sin molienda y c) con molienda pero posteriormente tratadas térmicamente (TT) a 900 °C durante 24 horas. En la Figura 19 a) se observa que la muestra de ZnO:Ce sin molienda y sin TT, presenta partículas con formas irregulares. El tamaño de partícula varía desde los 0.3  $\mu\text{m}$  hasta los 5  $\mu\text{m}$ . En la Figura 19 b) observa que la muestra de ZnO:Ce AR sin molienda TT está formada por partículas semi esféricas con tamaño de partícula promedio de 2.1  $\mu\text{m}$ . El tamaño de las partículas presentó menos variación que en las muestra sin TT. En la Figura 19 c) se observa que la muestra de ZnO:Ce AR sometida a 6 minutos de molienda TT presentó un mejor sinterizado que la que no fue molida, observándose conglomerados con un tamaño de partícula que ronda alrededor de 7.9  $\mu\text{m}$ .

En la Tabla 3 se presenta el análisis elemental obtenido por EDS del polvo de ZnO:Ce AR, para muestras sin y con molienda, tratadas térmicamente. Para ambos casos los porcentajes elementales obtenidos coinciden con los calculados para el ZnO:Ce dopado al 5 %.

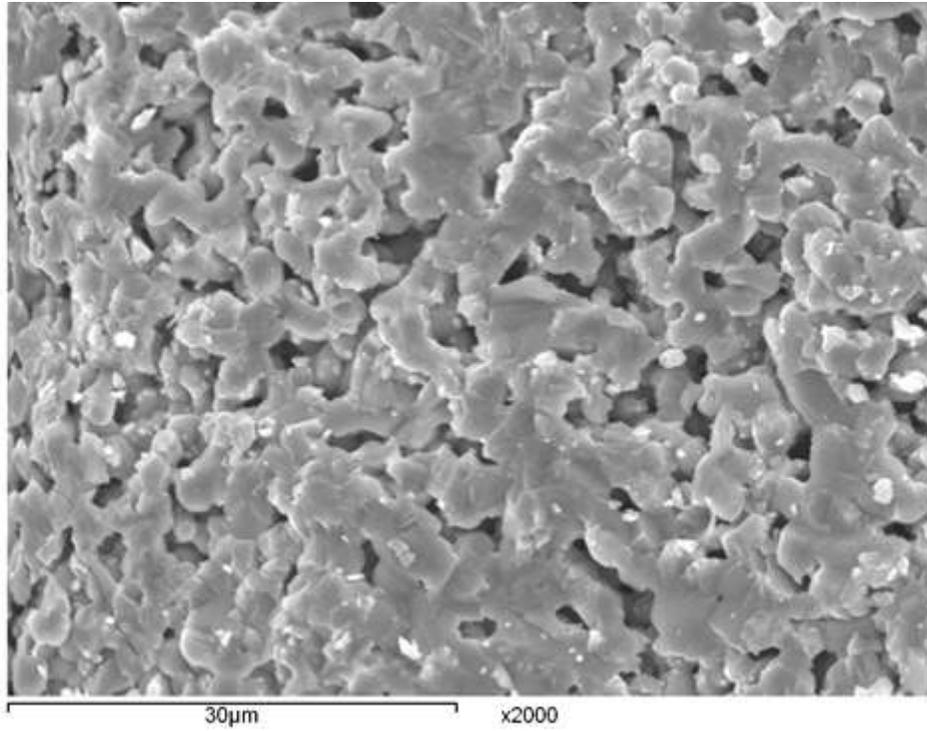
a)



b)



c)



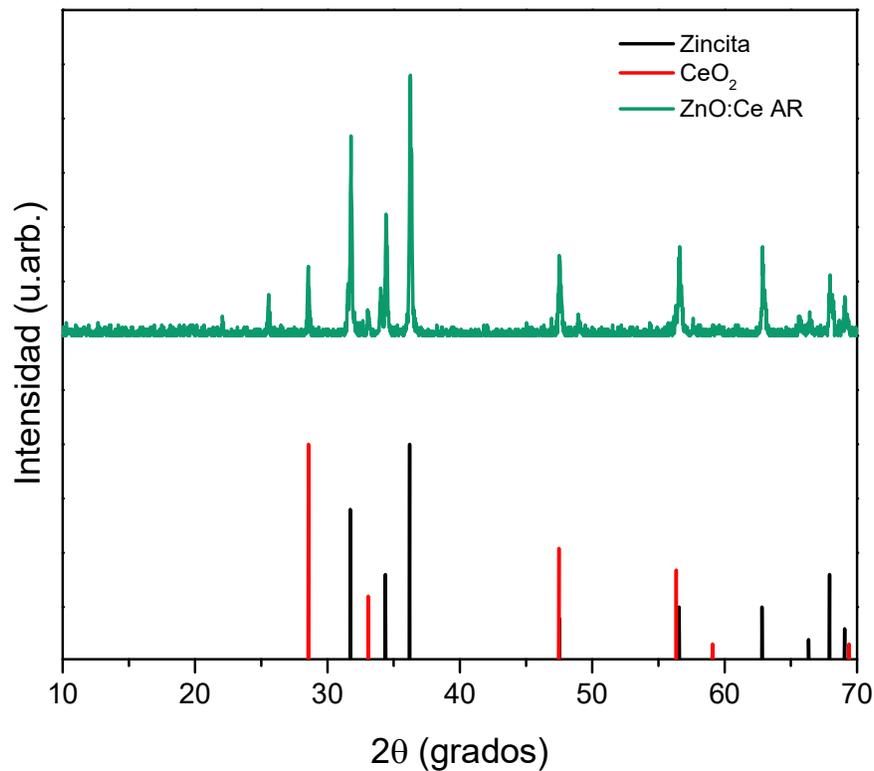
**Fig. 19.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de ZnO:Ce AR a) sin molienda y sin TT, b) sin molienda y con TT a 900 °C durante 24 horas c) con molienda y con TT a 900 °C durante 24 horas.

Elemento	Porcentaje en peso		
	ZnO:Ce sin molienda	ZnO:Ce con molienda	Calculado
Zn	75.73	75.88	75.01
O	19.37	19.38	19.99
Ce	4.90	4.74	5.00
Total	100	100	100

**Tabla 3.** Analisis elemental por EDS del polvo de ZnO:Ce AR.

### 6.3 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 20 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los polvos de ZnO:Ce AR que fueron sometidos a 6 minutos de molienda y a un proceso de sinterizado a 900 °C durante 24 horas, así como los patrones de referencia de ZnO en la fase de zincita (ICDD #36-1451 y del CeO<sub>2</sub> (ICDD #34-0394) de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). Se puede observar que se presentan todos los picos correspondientes a la fase zincita del ZnO y además los picos correspondientes al CeO<sub>2</sub>, lo que indica la presencia de este último compuesto en las pastillas de ZnO:Ce AR.



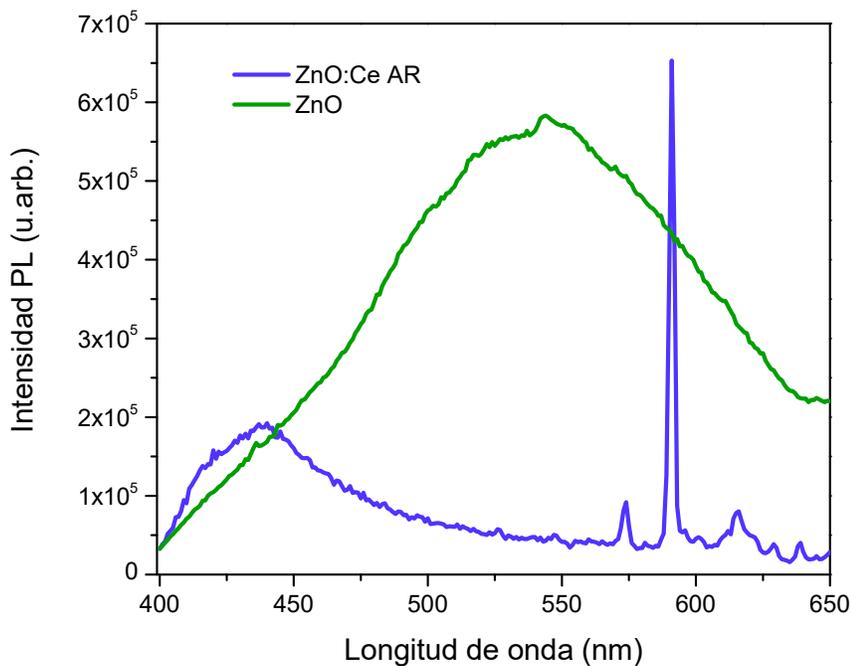
**Fig. 20.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de ZnO:Ce AR, correspondientes a muestras sometidas a molienda mecánica por 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 horas. El difractograma se compara con los patrones de difracción de ZnO en su fase zincita (base de datos ICDD #36-1451) y de CeO<sub>2</sub> (base de datos ICDD #34-0394).

## 6.4 Fotoluminiscencia

Se llevaron a cabo estudios de fotoluminiscencia para confirmar la presencia del Ce en la estructura cristalina del material.

La Figura 21 presenta los espectros de fotoluminiscencia de dos muestras, una de ZnO puro y la otra de ZnO:Ce AR. Ambas muestras fueron sometidas a molienda durante 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire. Las mediciones se realizaron utilizando una longitud de onda de excitación de 341 nm.

El espectro de fotoluminiscencia para la muestra de ZnO presenta una emisión de banda ancha centrada alrededor de 544 nm en la región verde la cual se puede atribuir a defectos de superficie y vacancias de oxígeno<sup>37,38</sup>.



**Fig. 21.** Fotoluminiscencia de ZnO y ZnO:Ce obtenida al excitar con luz de longitud de onda de 341 nm. Las muestras fueron sometidas a molienda durante 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 h.

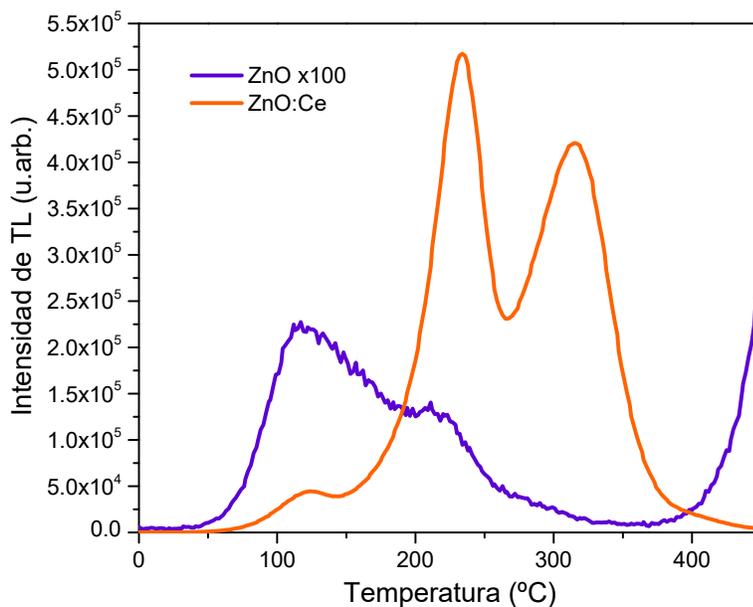
En el caso del espectro del ZnO:Ce se puede apreciar un apagamiento de la emisión y un desplazamiento hacia el azul. En la literatura se ha reportado que la presencia de cerio en la red cristalina de ZnO disminuye considerablemente las emisiones verdes y rojas y mejora las emisiones hacia el azul<sup>39</sup>. Esto puede originarse por la transferencia de energía entre partículas de ZnO y Ce. Las partículas de óxido de zinc absorben energía de la fuente de excitación y la transfieren de forma no radiativa a los centros luminiscentes (iones  $\text{Ce}^{3+}$ )<sup>39</sup>. La transferencia de energía es más rápida que la captura de huecos y la recombinación con electrones (procesos observados en el ZnO puro), por lo tanto, la emisión verde de ZnO se apaga y en el azul la emisión de Ce se mejora<sup>40</sup>. La emisión de  $\text{Ce}^{3+}$  corresponde a las transiciones desde el nivel 5d a los estados  $^2\text{F}_{5/2}$  y  $^2\text{F}_{7/2}$  de la configuración 4f. Los niveles de energía de  $\text{Ce}^{3+}$  en los cristales son fuertemente afectados por la simetría y el campo cristalino de  $\text{Ce}^{3+}$  en la red<sup>41</sup>.

Los picos observados a 574 y 591 nm corresponden a emisiones que indican la presencia de  $\text{CeO}_2$ <sup>42</sup> en el material, lo cual concuerda con los resultados de la difracción de Rayos X.

## 6.5 Caracterización termoluminiscente

### 6.5.1 Efecto del dopaje con Ce

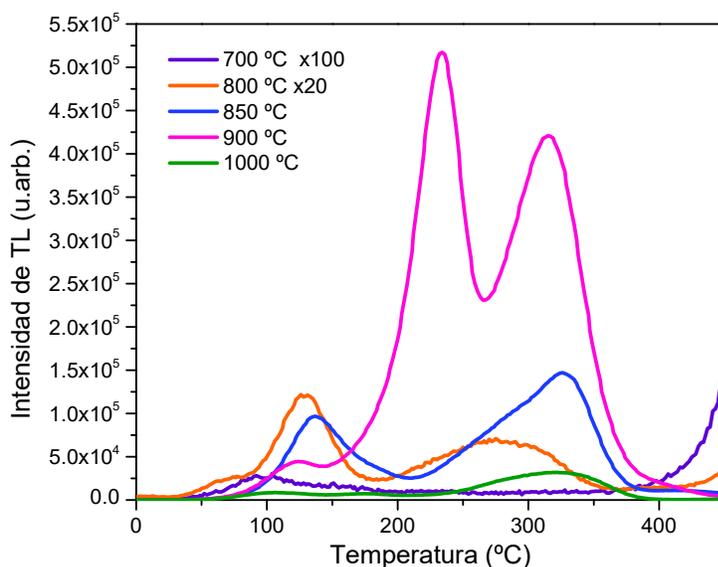
Las curvas de brillo de muestras de ZnO y ZnO:Ce tratadas a 900 °C durante 24 horas y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta se presentan en la Figura 22. Para efectos de comparación la señal del ZnO se incrementó por 100. La curva correspondiente al ZnO presenta dos valores máximos alrededor de 117 °C y 211 °C, mientras que en el ZnO:Ce estos máximos se ven recorridos a 122 °C y 234 °C. Se puede apreciar la aparición de un máximo a 315 °C que no se observa en la curva del ZnO. Con la presencia del Ce la curva presenta dos máximos en un rango favorable para dosimetría y la sensibilidad del material es aproximadamente 175 veces mayor que la del ZnO puro.



**Fig. 22.** Curvas de brillo de muestras de ZnO y ZnO:Ce tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.

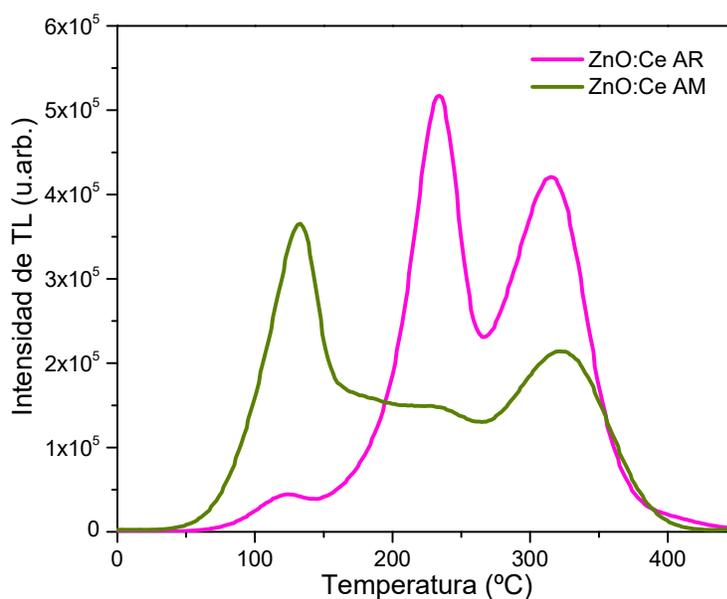
### 6.5.2 Efecto del tratamiento térmico

En la Figura 23 se presentan las curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce AR sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C y 1000 °C), durante 24 horas en atmosfera de aire. Las curvas de brillo se obtuvieron después de exponer las muestras a 50 Gy de irradiación con partículas beta. En el caso de la muestra tratada a 700 °C la curva de brillo no se define y su intensidad es tan baja que para efectos de comparación se aumentó por 100. Para las curvas de brillo de 800, 850 y 1000 °C la intensidad de la señal es mucho menor que la de la muestra TT a 900 °C y presentan al menos dos máximos que no están bien definidos. Se puede observar que la curva de brillo de la muestra tratada a 900 °C es sencilla, siendo la que presenta mayor intensidad y sus máximos se encuentran dentro del rango adecuado para dosimetría termoluminiscente, el primero de ellos alrededor de 234 °C y el segundo aproximadamente a 315 °C, presentando además un hombro a 122 °C. Debido a lo anterior, de aquí en adelante se trabajó con la temperatura de 900 °C.



**Fig. 23.** Curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce tratadas térmicamente durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 50 Gy de irradiación con partículas beta.

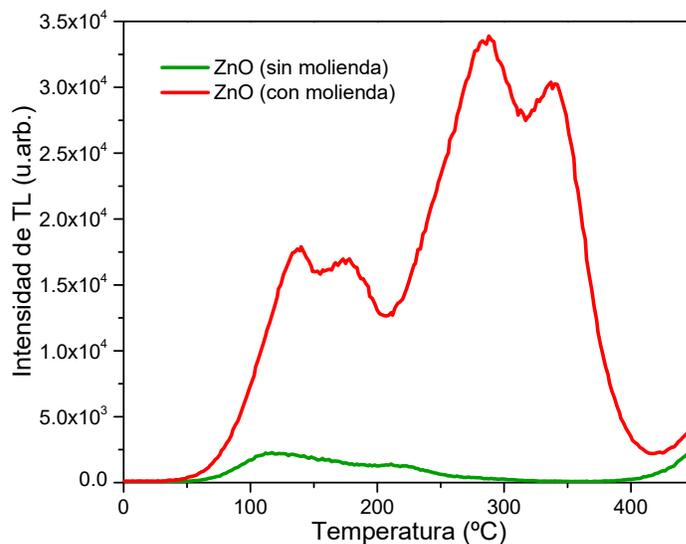
Una vez que se obtuvieron los resultados de los diferentes tratamientos térmicos y el efecto del dopaje, se estudió la curva de brillo del ZnO:Ce al incorporar el Ce de dos formas diferentes. La Figura 24 contiene las curvas de brillo de ZnO:Ce AR (Ce agregado durante la reacción) y ZnO:Ce AM (Ce agregado durante la molienda), las muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y posteriormente expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta. En el caso del ZnO:Ce AM se puede observar que la curva de brillo tiene dos máximos alrededor de 133 °C y 320 °C, la curva es compleja y solo el segundo máximo se puede considerar dentro de un rango de temperatura adecuado para la dosimetría termoluminiscente (TLD). La curva de brillo de ZnO:Ce AR presenta una estructura sencilla, sus dos máximos (a 234 °C y 315 °C) están localizados a temperaturas adecuadas para TLD y además la señal termoluminiscente es más intensa. Por lo anterior, los estudios posteriores se enfocan en las muestras de ZnO:Ce AR.



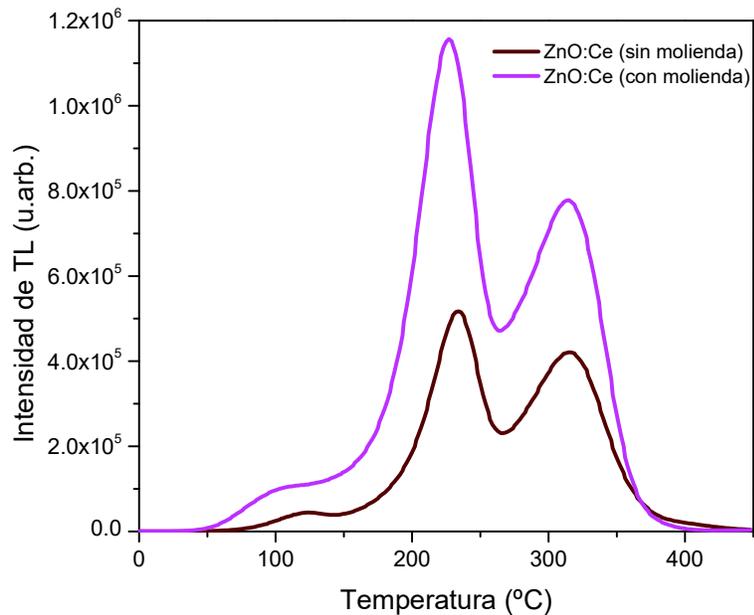
**Fig. 24.** Curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce AR y ZnO:Ce AM tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.

### 6.5.3 Efecto de la molienda

En la Figura 25 se presentan las curvas de brillo de muestras de ZnO sin moler y ZnO sometido a 6 minutos de molienda mecánica. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y posteriormente expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta. Puede observarse que la señal de termoluminiscencia (TL) de la muestra sometida a molienda es más intensa que la del ZnO sin molienda. El máximo a 117 °C que se puede observar para el ZnO sin molienda se ve recorrido a temperaturas mayores cuando el material es molido. Es evidente la aparición de dos máximos de TL nuevos en la curva de brillo del ZnO sometido a molienda mecánica, específicamente a 288 °C y 337 °C. La aparición de estos nuevos picos se podría atribuir a que durante el proceso de molienda se disminuye el tamaño de partícula, lo que a su vez aumenta la superficie de contacto, generando defectos de superficie, los cuales estarían provocando la aparición de nuevos máximos a altas temperaturas en la curva de brillo. Además, se puede apreciar en la Figura 25 que el ZnO molido es 18 veces más intenso que el material sin molienda.



**Fig. 25.** Curvas de brillo de ZnO sin moler y ZnO molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.



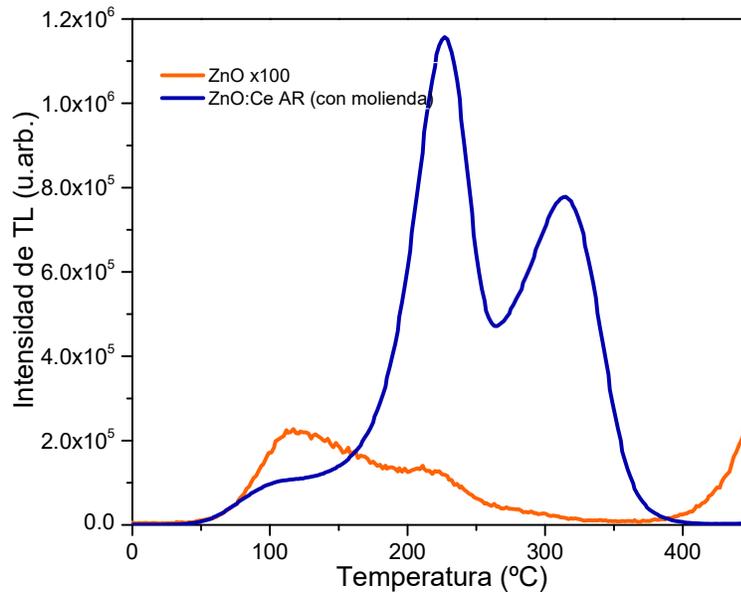
**Fig. 26.** Curvas de brillo de ZnO:Ce sin moler y ZnO:Ce molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmósfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.

En la Figura 26 se presentan las curvas del brillo de ZnO:Ce con y sin molienda. En esta Figura se puede observar que, al igual que ocurrió con el ZnO puro, con la molienda mecánica la sensibilidad aumentó, en este caso al doble. Respecto a la posición de los máximos, se observa que, con la molienda, el máximo a 234 °C de la curva de brillo del ZnO:Ce sin moler se recorre a la izquierda y se sitúa a 227 °C en la curva del ZnO:Ce molido por 6 minutos. El segundo máximo se mantiene en 315 °C para ambos casos. Aun con el desplazamiento del primer máximo, las dos curvas presentan todos sus máximos en un rango de temperatura adecuada para la dosimetría termoluminiscente. Es importante hacer notar que, en el caso de ZnO:Ce, a diferencia del ZnO puro, no se aprecia la presencia de nuevos máximos de emisión termoluminiscente en la muestra molida.

Así, tanto en ZnO como en ZnO:Ce se observó una mejoría en la sensibilidad del material con la molienda, lo cual concuerda con reportes encontrados en la literatura para otros materiales<sup>8</sup>.

#### 6.5.4 Efecto del dopaje y la molienda

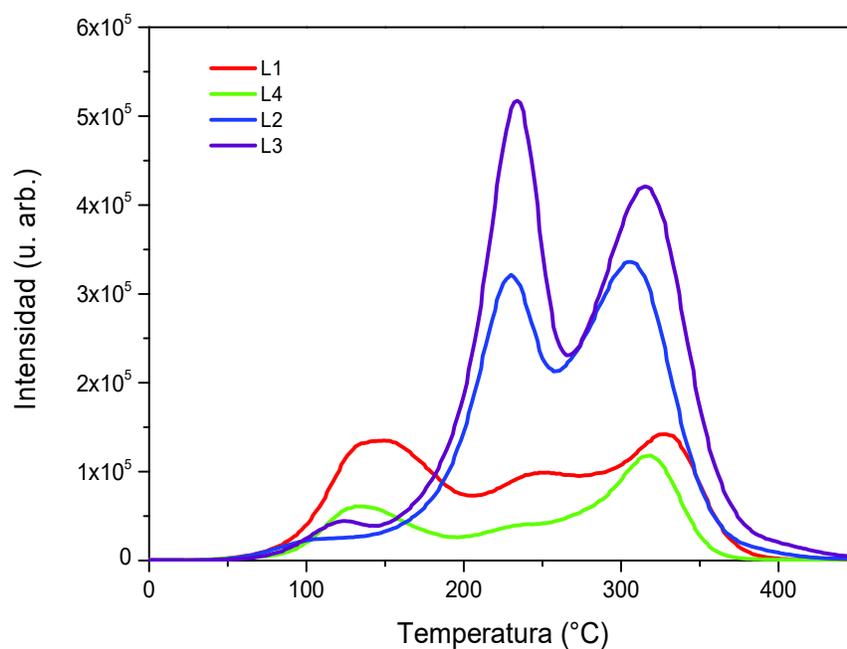
La Figura 27 compara la curva de brillo del ZnO puro y sin molienda y la curva del ZnO:Ce molido durante 6 minutos, ambos tratados térmicamente. La curva de brillo de ZnO:Ce molido presenta una forma bien definida y una sensibilidad 380 veces mayor que la del ZnO puro. Se puede observar que la presencia del cerio en la matriz de ZnO mejora la forma de la curva de brillo, haciéndola más sencilla, mejora la sensibilidad del material y genera máximos adecuados para la dosimetría termoluminiscente. Por otro lado, la molienda también tiene un efecto directo favorable en la sensibilidad del material.



**Fig. 27.** Curvas de brillo de ZnO sin moler y ZnO:Ce molido por 6 minutos. Ambas muestras fueron tratadas a 900 °C durante 24 horas en atmósfera de aire y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.

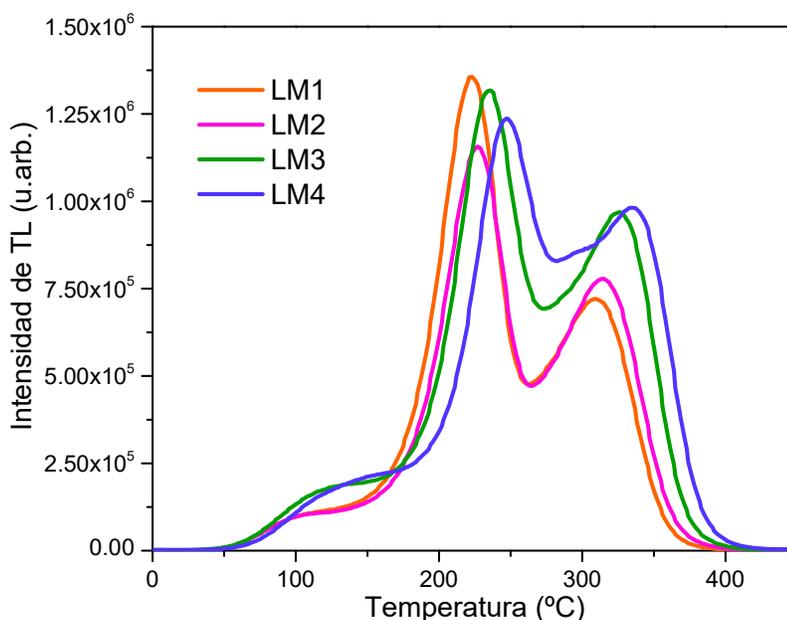
### 6.5.5 Reproducibilidad

En la Figura 28 se presentan las curvas de brillo de ZnO:Ce sin molienda y con tratamiento térmico de 900 °C, obtenidas después de ser irradiadas a 64 Gy. Se observa que no hay una buena reproducibilidad de las curvas de brillo.



**Fig. 28.** Curvas de brillo de ZnO:Ce sin molienda mecánica y sometido tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.

La Figura 29 presenta las curvas de brillo de muestras de ZnO:Ce sometidas a 6 minutos de molienda y un tratamiento térmico de 900 °C después de ser irradiadas con 64 Gy de partículas beta. Las curvas de brillo pertenecen a muestras de cuatro lotes diferentes y se puede apreciar una buena reproducibilidad de la señal de TL.

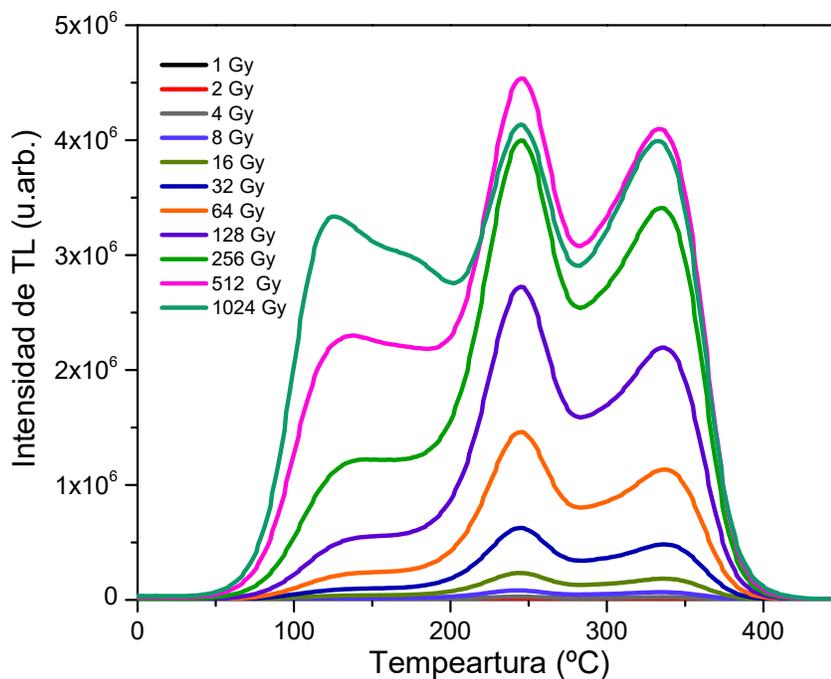


**Fig. 29.** Curvas de brillo de ZnO:Ce sometido a molienda mecánica por 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire, y expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta.

Los resultados anteriores muestran que la molienda mejoró considerablemente la reproducibilidad de las curvas de brillo de las muestras de ZnO:Ce, efecto que se ha reportado en la literatura en la caracterización termoluminiscente del CaSO<sub>4</sub>, fósforo para el cual la reproducibilidad mejoró a medida que se incrementó el tiempo de molienda<sup>43</sup>.

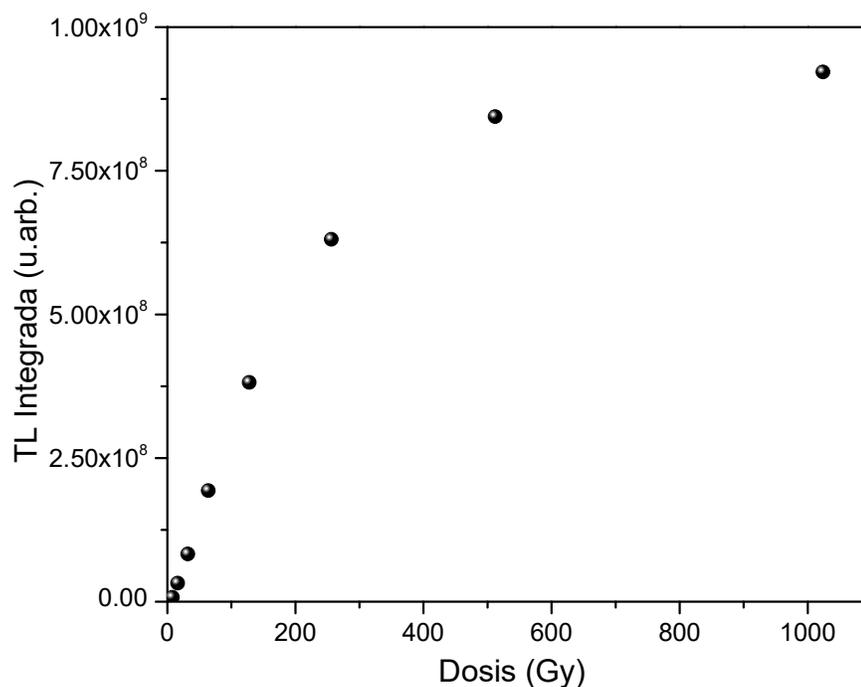
### 6.5.6 Dosimetría

En la Figura 29 se reportan las curvas de brillo en función de la dosis de una muestra de ZnO:Ce sometido a una molienda mecánica por 6 minutos y a un tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire. La muestra fue expuesta a radiación beta en un rango de 1.0 a 1024 Gy. Se observa que la señal termoluminiscente aumenta de forma proporcional cuando se incrementa la dosis de radiación hasta los 512 Gy. No se presenta variación en la ubicación de los máximos posicionados a 230 °C y 315 °C, lo cual indica que la TL sigue cinética de primer orden en la que predominan los procesos de recombinación sobre los de reatrapamiento de los portadores liberados térmicamente durante el calentamiento.



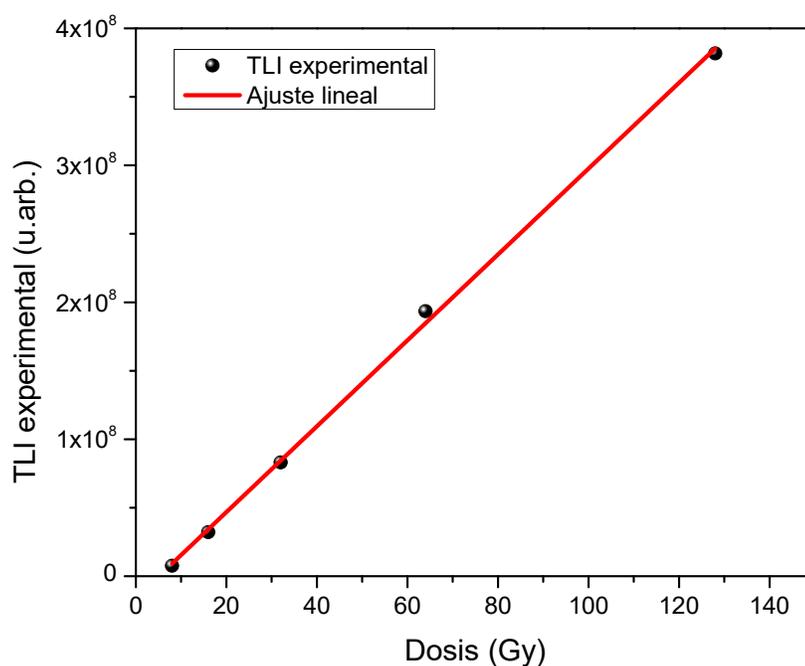
**Fig. 30.** Curvas de brillo de ZnO:Ce sometido a 6 minutos de molienda y a un tratamiento térmico de 900 °C por 24 horas en atmosfera de aire. Los termogramas se obtuvieron luego de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 1.0 a 1024 Gy.

De los datos de las curvas de brillo presentadas en la Figura 30 se obtuvo la TL integrada (TLI) (área bajo la curva de brillo) para cada dosis, para determinar el intervalo en el que la señal termoluminiscente del ZnO:Ce presenta linealidad con la dosis de irradiación. En la Figura 30 se presenta la TLI del ZnO:Ce como función de la dosis de irradiación en el rango desde 1.0 a 1024 Gy. Puede apreciarse una tendencia lineal a las dosis más bajas.



**Fig. 31.** Termoluminiscencia integrada (TLI) de ZnO:Ce en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango desde 1.0 hasta 1024 Gy.

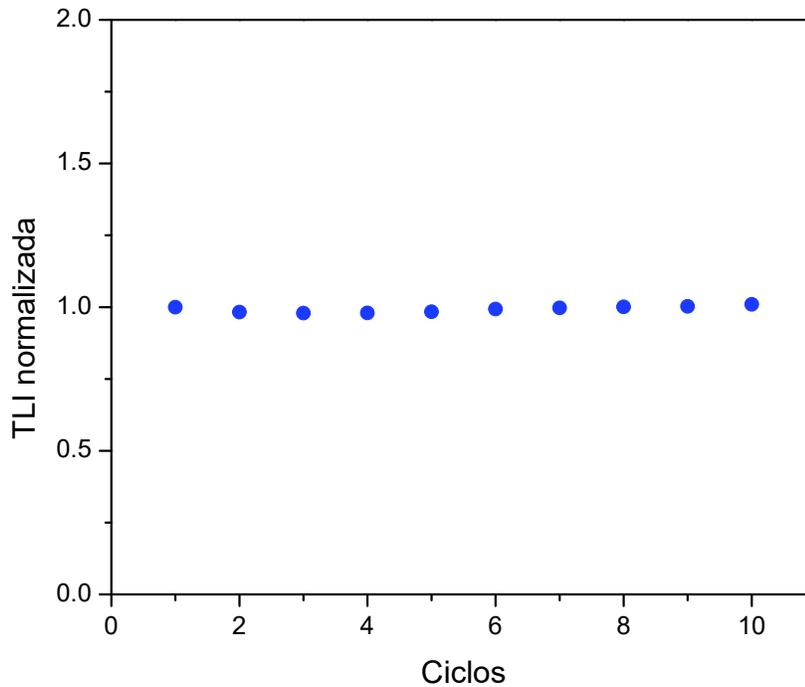
En la Figura 32 se presenta la ampliación de la gráfica donde se puede apreciar a detalle el rango de linealidad, el cual se presenta de 8.0 a 128 Gy. Los resultados muestran que el ZnO:Ce sintetizado en este trabajo se puede utilizar en el área de dosimetría clínica.



**Fig. 32.** Termoluminiscencia integrada (TLI) de ZnO:Ce en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango desde 8.0 hasta 128 Gy.

### 6.5.7 Reusabilidad

En la Figura 33 se presenta el resultado de reusabilidad obtenido después de diez ciclos de irradiación – lectura de TL utilizando una dosis de 32 Gy, para una muestra de ZnO:Ce molida por 6 minutos y tratada térmicamente a 900 °C por 24 horas en atmosfera de aire. Se obtuvo una desviación estándar de 0.011 (1.1 %), que es menor al límite máximo de 3.0 % de desviación considerado para un material dosimétrico, por lo que la reusabilidad del material es buena y adecuada para la dosimetría termoluminiscente. A partir de los datos de los diez ciclos de irradiación – lectura de TL se calculó la dosis mínima detectable y el resultado fue de 0.00274 Gy.



**Fig. 33.** TLI normalizada de una muestra de ZnO:Ce molida por 6 minutos y tratada a 900 °C por 24 horas en atmosfera de aire, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación – lectura de TL. En cada ciclo la dosis de exposición a radiación beta fue de 32 Gy.

## 7 CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos de ZnO y ZnO dopado con 5 % de Ce mediante el método de precipitación controlada en baño químico, seguido por una molienda mecánica y un tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas en atmosfera de aire (ZnO molido TT y ZnO:Ce molido TT).

Las muestras de ZnO:Ce molido TT presentaron partículas sinterizadas con un tamaño de alrededor de 8  $\mu\text{m}$ , a diferencia de las muestras de ZnO:Ce que no fueron molidas pero si TT, las cuales presentaron partículas independientes con una morfología semiesférica con un tamaño de partícula de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Así, se encontró que el proceso de molienda propicia las condiciones adecuadas para lograr un mejor sinterizado durante el tratamiento térmico.

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO:Ce molido TT muestra un apagamiento de la emisión y un desplazamiento hacia el azul al compararlo con el espectro del ZnO, lo que confirma la presencia de Ce en la estructura cristalina del ZnO.

La curva de brillo de ZnO no molido TT presentó dos máximos alrededor de 117 °C y 211 °C, mientras que ZnO:Ce molido TT presentó estos máximos desplazados a 122 °C y 227 °C, y un tercer máximo a 315 °C. Adicionalmente, se observó que ZnO:Ce molido TT presentó una sensibilidad 380 veces mayor que la de ZnO no molido TT, y 175 veces mayor si se compara con ZnO molido TT.

Por otra parte, se observó que ZnO:Ce molido TT presenta el doble de sensibilidad respecto al ZnO:Ce no molido TT.

Cuando el dopante se agregó durante la molienda del ZnO, se encontró una curva de brillo más compleja para este material, con una intensidad de TL menor.

Los resultados muestran que la presencia de cerio genera máximos en la curva de brillo adecuados para aplicaciones en dosimetría termoluminiscente, y un aumento en la

sensibilidad del material. Por otra parte, la molienda mejora notablemente la reproducibilidad del material a la vez que contribuye a mejorar la sensibilidad.

Las muestras de ZnO:Ce molido TT presentaron una alta sensibilidad, siendo  $0.18 = 9/50$  su sensibilidad relativa al TLD-100, que es la sensibilidad termoluminiscente más alta reportada para el ZnO.

La termoluminiscencia integrada (TLI) en función de la dosis muestra que el ZnO:Ce presenta un rango de linealidad de 8.0 a 128 Gy.

La respuesta termoluminiscente de muestras de ZnO:Ce presentó una desviación estándar de 1.1 % en 10 ciclos de irradiación - lectura de TL, resultado adecuado para aplicaciones. La dosis mínima detectable fue de 0.00274 Gy.

Los resultados muestran que el ZnO:Ce sintetizado durante el desarrollo de la presente tesis exhibe características adecuadas que lo sitúan como candidato para ser utilizado en dosimetría termoluminiscente, en el área clínica orientada a la radioterapia.

## 8 PERSPECTIVAS

- Para investigaciones futuras, se propone realizar un estudio sistemático del efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Ce.
- Implementar la molienda mecánica después del proceso de sinterizado y el uso de tamizaje para los diferentes tamaños de partícula.
- Llevar a cabo la deconvolución de las curvas de brillo con el fin de determinar los parámetros cinéticos de los estados involucrados en la emisión termoluminiscente.
- Estudiar la solubilidad del Ce en el sistema ZnO.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

1. Smith A., Gerber R., Hughes B., Kline, R., Kutcher, G., Ling, C., Owen, J., Hanlon, A., Wallace, M. and Hank, G. Treatment Planning Structure and Process in the United States: A "Patterns of Care" Study. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 1995; 32:225-262.
2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A. Doğan S. Avrutin V., Cho S. & Morkoç H. *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* *Journal of Applied Physics.* 2005; 98: 12-15.
3. Klingshirn C. *ZnO: Material, Physics and Applications.* *Chemical Physics Chemistry.* 2007; 8:782-803.
4. McKeever S.W.S. *Thermoluminescence of solids,* Cambridge University Press, 1985.
5. Cruz-Vázquez C., Bernal R., Burruel-Ibarra S. E., Grijalva-Monteverde H. & Barboza-Flores M. Dosimetría termoluminiscente de nuevos fósforos de ZnO expuestos a radiación beta. *Opt. Mater.* 2005; 27:1235.
6. Avilés-Monreal R., Cruz-Vázquez C., Bernal R. & Brown, F. Thermoluminescence of ZnO:Na phosphors exposed to beta particle irradiation. *Optical Materials.* 2018; 83:78–81.
7. Carvalho Jr Á. B., Guzzo P. L., Sullasi H. L. & Khoury H. J. Effect of particle size in the TL response of natural quartz sensitized by high dose of gamma radiation and heat-treatments. *Materials Research.* 2010;13(2): 265–271. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392010000200023>
8. Siti Shasiqah A. S., Amin Y. M., Nor R. M. & Bradley D. A. Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry.* 2015; 117:102-107.
9. Kittel C. *Introduction to solid state physics,* John Wiley & sons, 2005.
10. Askeland D.R. *Ciencia e ingeniería de los materiales,* International Thompson Editores, 2012.
11. Wiedemann E. & Schmidt G. Ueber Luminescenz. *Ann. Phys. Chem.* 1895; 54: 604
12. Daniels F., Boyd C. A., & Saunders D. F. Thermoluminescence as a Research Tool. *Science.* 1953; 117(3040):343-349. <https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343>
13. Daniels, F. Early Studies of Thermoluminescence Radiation Dosimetry. In: *Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry,* Stanford, Ca. USA. US Atomic Energy Commission Conf-650637 (Springfield, Va: NTIS) pp. 34–43.1967.
14. Azorín Nieto J. Termoluminiscencia en sólidos y sus aplicaciones. *CONTACTOS REVISTA DE EDUCACIÓN EN CIENCIAS E INGENIERÍA.* 2014; 93:13-22.
15. 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. México. 2008.

16. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16(25):829–858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/r0>
17. Discroll C. M. H., y McKinlay A. F. Particle size effects in thermoluminescent lithium fluoride. *Phys. Med. Biol.* 1981; 26(2): 321-327.
18. Prokic M. Thermoluminescence characteristics of calcium sulphate solid solid detectors. Nuclear Technology Publishing. 1991; 37:271-274.
19. Kása I. Dependence of thermoluminescence response of CaSO<sub>4</sub>:Dy and CaSO<sub>4</sub>:Tm on grain size and activator concentration. Nuclear Technology Publishing. 1990; 33: 299-302.
20. Secu, M. *Nanoparticles size effects in thermoluminescence of oxyfluoride glass-ceramics containing Sm<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals*, *Journal of Nanoparticle Research*; 2010;13(7):2727-2732. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0181-2>
21. Gallego F. Las radiaciones ionizantes: una realidad cotidiana. En: "19<sup>o</sup> Jornada Técnica SESA sobre Radiaciones Ionizantes y Salud", 15/04/2010 - 15/04/2010, Granada, España. 2010.
22. Resumen de Salud Pública: Radiación ionizante (Ionizing Radiation) | PHS | ATSDR. 2016. Recuperado [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs149.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs149.html)
23. Rivera T. Synthesis and Thermoluminescent characteristics of ceramics materials. *Ceramics and advanced characterization*. In Tech. 2011.
24. Ruden B. Evaluation of the Clinical Use of TLD. *Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.* 1976; 15:447–464.
25. Nickel, N.H. Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications; NATO Science Series; Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
26. De Muer D.& Maenhout-Van der Vorst W. *Physica*. 1968; 39:123.
27. Seitz M.A., Pinter W.F. & Hirthe W.M. *Mat. Res. Bull.*1971; 6:275.
28. Cruz-Vazquez C., Burruel-Ibarra S.E., Grijalva-Monteverde H., Chernov V. & Bernal R. Thermally and optically Stimulated Luminescence of New ZnO Nanophosphors exposed to beta particle irradiation. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2007; 162:1-7.
29. Cruz-Vazquez C., Borbón-Nuñez H.A., Bernal R., Gaspar-Armenta J.A. & Castaño V.M. Thermally Stimulated Luminescence of Mg-doped ZnO Nanophosphors. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014; 169: 380-387.
30. Borbón-Nuñez, H. Modificación química de Oxido de Zinc con Magnesio: Estudio teórico y experimental de la relación entre las propiedades electrónicas y termoluminiscentes. Tesis de doctorado. Universidad de Sonora. 2015.
31. Iriqui-Razcón, J. (2017) Síntesis y caracterización de ZnO:X (X=Li, Eu) y estudio de sus propiedades luminiscentes. Tesis de doctorado. Universidad de Sonora.
32. Iriqui-Razcón J.L., Cruz-Vázquez C., Bernal R., Borbón-Nuñez H.A. & Castaño V.M. Novel ZnO:Li Phosphors for Electronics and Dosimetry Applications, *Electronic Materials Letters*; 2017;13(1):25–28.

33. Pal, P. P., & Manam, J. Photoluminescence and thermoluminescence studies of Tb<sup>3+</sup> doped ZnO nanorods. *Materials Science and Engineering: B*. 2013; 178(7): 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.01.006>
34. Pal U., Meléndrez R., Chernov V., & Barboza-Flores M. Thermoluminescence properties of ZnO and ZnO:Yb nanophosphors. *Applied Physics Letters*. 2006; 89(18): 183118. <https://doi.org/10.1063/1.2374866>
35. Isik M. & Gasanly N. Gd-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and thermoluminescence properties. *Journal of Luminescence*. 2019; 207:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.022>
36. Panda N., Acharya B., Singh T. B., & Gartia R. Thermoluminescence and decay studies on cerium doped ZnO nanopowders. *Materials Letters*. 2013; 95:205–208. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.094>
37. Haranath, D., Sahai, S., & Joshi, P. Tuning of emission colors in zinc oxide quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2008; 92(23): 233113. <https://doi.org/10.1063/1.2944142>
38. Sowik J., Miodyńska M., Bajorowicz B., Mikolajczyk A., Lisowski W., Klimczuk T. & Malankowska, A. Optical and photocatalytic properties of rare earth metal-modified ZnO quantum dots. *Applied Surface Science*. 2019; 464: 651-663. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.104>
39. Chelouche A., Touam T., Djouadi D., & Aksas A. Synthesis and characterizations of new morphological ZnO and Ce-doped ZnO powders by sol–gel process. *Optik*. 2014; 125(19): 5626-5629. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.06.072>
40. Ntwaeaborwa O. M. & Holloway P. H. Enhanced photoluminescence of Ce<sup>3+</sup> induced by an energy transfer from ZnO nanoparticles encapsulated in SiO<sub>2</sub>. *Nanotechnology*. (2005); 16(6): 865-868. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/042>
41. Powell R.C. *Physics of solid state laser materials*, Springer-verlag, New York, 1998.
42. Latha P., Dhanabackialakshmi R., Kumar P. S. & Karuthapandian, S. Synergistic effects of trouble free and 100% recoverable CeO<sub>2</sub>/Nylon nanocomposite thin film for the photocatalytic degradation of organic contaminants. *Separation and Purification Technology*. 2016; 168: 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.038>
43. García-González E.A. (2019). Efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades termoluminiscentes de CaSO<sub>4</sub>. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora.

## 10 ANEXOS

Participación en congresos:

- Synthesis and thermoluminescence properties of new Ce doped ZnO phosphors – XVIII International Symposium on Solid State Dosimetry. Oaxaca, Oax., México. 2018.
- Síntesis y efecto de la molienda sobre las propiedades termoluminiscentes de nuevos fósforos de ZnO dopados con Ce - XIX International Symposium on Solid State Dosimetry. Zacatecas, Zac., México. 2019.