

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**Departamento de Investigación en Polímeros y
Materiales**

**Síntesis de ZnO:Cu para su aplicación en el
desarrollo de detectores de radiación ionizante**

TESIS

**Que para obtener el título de
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

1942

PRESENTA:

Ing. Gibrán Alberto Mendivil Islas

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

Hermosillo, Sonora

Julio de 2022

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 maestría del Ing. Gibrán Alberto Mendívil Islas, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencia de Materiales** otorgado por la Universidad de Sonora.



Dra. Catalina Cruz Vázquez

Presidente



Dr. Víctor Ramón Orante Barrón

Secretario



Dr. Rodolfo Bernal Hernández

Sinodal



Dra. Lorena Armenta Villegas

Suplente



Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Sinodal Externo

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mi familia por apoyarme durante mis estudios de posgrado y por sus buenos deseos durante mis estudios de maestría...

a mis amigos que me aportan su cariño y amor incondicional tantos en los buenos como en los malos momentos,

a mis compañeros de estudio que me permitieron avanzar y superarme con su ayuda para el aprendizaje,

a mis maestros por instruirme en los temas aprendidos durante mis estudios de maestría.

A mi querido abuelo, Jesús Jorge Mendivil Pacheco; por el amor, cuidado y enseñanzas que me compartió.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el otorgamiento de una Beca (CVU No. 1077083) durante la duración del posgrado para poder continuar con mis estudios.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora (UNISON) por el aporte de reactivos, equipo e instalaciones necesarios para llevar a cabo los experimentos del presente proyecto.

Al Dr. Raul Pérez Salas, académico perteneciente al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS) por su asesoría para el uso del equipo necesario para llevar a cabo las mediciones de Fotoluminiscencia de la presente Tesis.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1	3
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 OBJETIVOS	5
1.2.1 Objetivo general	5
1.2.2 Objetivos específicos	5
CAPÍTULO 2	6
2.1 ANTECEDENTES	6
2.1.1 Sólido cristalino	6
2.1.2 Redes de Bravais	7
2.1.3 Defectos puntuales en la red cristalina	9
2.1.3.1 Vacancias	9
2.1.3.2 Defecto intersticial	10
2.1.3.3 Defecto Schottky	11
2.1.3.4 Defecto Frenkel	11
2.1.3.5 Defecto sustitucional	12
2.1.3.6 Centros de color	13
2.1.4 Tipos de radiación ionizante	13
2.1.4.1 Radiación ultravioleta	13
2.1.4.2 Rayos X	14
2.1.4.3 Rayos gamma	14
2.1.4.4 Partículas alfa	14
2.1.4.5 Partículas beta	15
2.1.5 Luminiscencia	15
2.1.5.1 Termoluminiscencia	17

2.1.6 Dosimetría de radiaciones.....	19
2.1.6.1 Dosimetría termoluminiscente.....	19
2.1.7 Óxido de zinc (ZnO)	20
2.1.7.1 Termoluminiscencia del ZnO	21
2.1.7.2 Efectos del dopaje en ZnO	22
2.1.8 Deposición en baño químico	26
2.1.8.1 Constante del producto de solubilidad (K_{ps}).....	27
2.1.9 Técnicas de caracterización.....	28
2.1.9.1 Difracción de Rayos X (DRX)	28
2.1.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	30
2.1.9.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	31
2.1.9.4 Métodos de caracterización termoluminiscentes	32
2.1.9.5 Fotoluminiscencia	34
CAPÍTULO 3	35
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1.1 Materiales.....	35
3.1.2 Métodos	35
3.1.2.1 Síntesis de ZnO	35
3.1.2.2 Síntesis de ZnO:Cu.....	36
3.1.3 Caracterización	37
3.1.3.1 Caracterización termoluminiscente	37
3.1.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	37
3.1.3.3 Fotoluminiscencia (FL).....	38
3.1.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	38
CAPÍTULO 4	39
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1.1 Síntesis de los fósforos.....	39
4.1.2 Caracterización termoluminiscente.....	39
4.1.2.1 Efecto del Tratamiento Térmico	39
4.1.2.2 Efecto del dopaje con diferente método de molienda	40

4.1.2.3 Dosimetría	43
4.1.2.4 Reusabilidad.....	46
4.1.2.5 Desvanecimiento de la termoluminiscencia.....	48
4.1.3 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y caracterización elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	50
4.1.4 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX).....	52
4.1.5 Caracterización Fotoluminiscente.....	53
CAPÍTULO 5	56
5.1 CONCLUSIONES	56
5.2 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	58
REFERENCIAS.....	59
ANEXOS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de la formación de una estructura cristalina (c) mediante la unión de red (a) y la base (b) (Kittel, 2005, p. 4).	6
Figura 2. Las 14 redes de Bravais (Shackelford, 2005, p. 65).	7
Figura 3. Ejemplo de vacancia en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 104).	9
Figura 4. Ejemplo de un átomo sustitucional en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 104).	10
Figura 5. Ejemplo de Defecto Schottky en un cristal iónico (Askeland y Wright, 2017, p. 104).	11
Figura 6. Ejemplo del Defecto Frenkel (Askeland y Wright, 2017, p. 104).	12
Figura 7. Ejemplos de defectos sustitucionales para el caso de que el átomo sustitucional sea pequeño a) y para el caso en el que es grande b) (Askeland y Wright, 2017, p. 104).	12
Figura 8. Ejemplo de un centro F mostrando un electrón en la vacancia de anión en un cristal de NaCl (West, 2014, p. 90).	13
Figura 9. Expresión para el decaimiento alfa (Serway y Jewett, 2009, p. 1308). .	15
Figura 10. Expresiones ilustrando las dos posibles maneras en las que ocurre el decaimiento beta (Serway y Jewett, 2009, p. 1314).	15
Figura 11. Explicación de la luminiscencia a través de la estructura de bandas; a) debido a la pequeña transición de energía en metales no ocurre luminiscencia, b) fluorescencia con emisión de fotones de energía igual al ancho de la banda prohibida, y c) fosforescencia con emisión de fotones de energía igual a la transición de una trampa a la banda de valencia (Askeland y Wright, 2017, p. 772).	17
Figura 12. Proceso de TL para el caso de un sólo nivel trampa de electrones T y un solo centro de recombinación R (Edgar, 2017, p. 1003).	18
Figura 13. Estructura de la celda del ZnO; las esferas amarillas representan a los iones Zn^{2+} y las grises a los iones O^{2-} (Vinitha ét al., 2021, p. 1096).	21

Figura 14. Emisión térmicamente estimulada (recuadro inferior) y conductividad tipo n (recuadro superior) medida simultáneamente de un cristal de ZnO dopado con Cu (Baur et ál., 1974, p. 250).	23
Figura 15. Curvas de brillo de ZnO:Cu con tratamiento térmico de (a) 200 °C, (b) 300 °C y (c) 450 °C (Öztaş, 2006, p. 940).	24
Figura 16. Curvas de brillo para ZnO con diferentes proporciones de Cu; (a) 0 %, (b) 1.0 %, (c) 1.5 %, (d) 3.0 % y (e) 5.0 % (Bedir et ál., 2006, p. 942).	25
Figura 17. Curvas de brillo para ZnO y ZnO:Cu (Fujimoto et ál., 2014, p. 277)....	25
Figura 18. Representación de a) Interferencia destructiva y de b) Interferencia constructiva de los rayos X en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 88).	29
Figura 19. a) Esquema ilustrando el arreglo de una muestra de polvos analizada en un difractómetro de rayos X; b) ejemplo de un patrón de difracción (para una muestra de polvo de oro) (Askeland y Wright, 2017, p. 88).	30
Figura 20. Ejemplo de cómo se producen los rayos X en la técnica EDS (Shackelford, 2005, p. 708).	32
Figura 21. Ejemplo de curvas de brillo; en este caso todas corresponden a una muestra de ZnO excitada a diferentes dosis de radiación (Cruz-Vázquez et ál., 2010).	33
Figura 22. Ejemplo de TL Integrada como función de la dosis para ZnO, mostrando un comportamiento lineal de 10 a 150 Gy (Cruz-Vázquez et ál., 2010).	33
Figura 23. TL Integrada como función del intervalo de tiempo entre irradiación y la lectura de TL en una muestra de ZnO (para todos los casos la dosis fue de 100 Gy) (Cruz-Vázquez et ál., 2010).	34
Figura 24. Representación de la reacción llevada a cabo en baño recirculador para obtener ZnO.	35
Figura 25. a) Baño con sistema de recirculación en el cual se llevó a cabo la reacción para producir ZnO y b) horno Thermolyne 1300 empleado para el TT de las pastillas.	36
Figura 26. a) Mortero de ágata usado y b) Molino planetario Pulverisette 6.	37

Figura 27. Curvas de brillo de pastillas de ZnO con TT a 700 y 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta. La curva de brillo para ZnO con TT a 700 °C se multiplicó por un factor de 40.....	40
Figura 28. Curvas de brillo de pastillas ZnO:Cu M1 con TT a 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopadas con molienda en mortero de ágata por 20 min (dos intervalos de 10 min) comparadas con la curva de brillo de ZnO y ZnO M.	41
Figura 29. Curvas de brillo multiplicadas por un factor de 10 de pastillas de ZnO:Cu M2 con TT a 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopado mediante 10 min de molienda en mortero de ágata y 6 min de molienda en molino planetario comparadas con la curva de brillo de ZnO y ZnO M.	42
Figura 30. Curvas de brillo de pastillas ZnO:Cu (1%) con TT a 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopadas usando mortero de ágata (ZnO:Cu M1) o mortero de ágata y molino planetario (ZnO:Cu M2).	43
Figura 31. Curvas de brillo de ZnO:Cu M2 con TT a 900 °C por 24 horas (las curvas se obtuvieron después de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 64 a 4096 Gy).	44
Figura 32. Curvas de brillo de ZnO M con TT a 900 °C en atmósfera de aire (las curvas se obtuvieron después de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 64 a 4096 Gy).	45
Figura 33. TLI de ZnO:Cu M2 y ZnO M en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango de 64 Gy a 4096 Gy.	46
Figura 34. TLI normalizada de a) ZnO:Cu M2 y b) ZnO M en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL.....	47
Figura 35. Curvas de brillo de muestras de a) ZnO:Cu M2 e b) ZnO M expuestas a 256 Gy de irradiación con partículas beta obtenidas a diferentes tiempos entre irradiación y la correspondiente lectura de TL; c) TLI Normalizada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL para muestras de ZnO:Cu M2 y ZnO M.	49

Figura 36. Curvas de brillo de muestras de a) ZnO:Cu M2 e b) ZnO M expuestas a 256 Gy de irradiación con partículas beta obtenidas a diferentes tiempos entre irradiación y la correspondiente lectura de TL analizadas en el rango de 225 a 375 °C; c) TLI Normalizada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL para muestras de ZnO:Cu M2 y ZnO M analizando el intervalo de temperatura de 225 a 375 °C. 50

Figura 37. Imágenes de MEB de las muestras de a) ZnO, b) ZnO M, c) ZnO:Cu M1 y ZnO:Cu M2; todas las muestras poseen un TT llevado a cabo a 900 °C por 24 h. 51

Figura 38. Patrones de DRX de polvos de ZnO M y ZnO:Cu M2, correspondientes a muestras sometidas a molienda en mortero de ágata por 10 min y molino planetario por 6 min y a un TT de 900 °C por 24 h; se comparan los difractogramas con la referencia del ZnO en fase zincita (ICDD No. 36-1451)..... 53

Figura 39. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO comparado con el de ZnO:Cu M2 dopado con molienda de 10 min en mortero de ágata seguida de 6 min en molino planetario. 54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos y sus características (Shackelford, 2005, p. 64).....	8
Tabla 2. Valores de K_{ps} para distintos compuestos a 25 °C (Hodes, 2003).....	27
Tabla 3. Resultados del análisis elemental por EDS de las muestras de ZnO y ZnO:Cu.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

CBD	Deposición en baño químico (siglas en inglés)
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
FL	Fotoluminiscencia
HCP	Estructura Hexagonal Compacta (siglas en inglés)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
TL	Termoluminiscencia
TLI	Termoluminiscencia Integrada
TSL	Luminiscencia Térmicamente Estimulada (siglas en inglés)
TT	Tratamiento Térmico
UV	Ultravioleta

RESUMEN

En el área de dosimetría de radiaciones constantemente se busca la obtención de nuevos materiales que permitan medir las dosis de radiación que un cuerpo absorbe cuando se expone a fuentes de radiación ionizante. Un material apropiado para este propósito es el ZnO, que presenta termoluminiscencia cuando se dopa con diferentes tipos de impurezas debido a la introducción de defectos en la red cristalina. Por ello, en este trabajo se sintetizó ZnO mediante un método químico de precipitación controlada y se dopó con Cu. Los estudios de TL mostraron un apagamiento de la curva de brillo del ZnO con la introducción del Cu, sin embargo, se logró una buena reproducibilidad de la TL del ZnO:Cu dopando con molienda en mortero de ágata y molino planetario; además, el estudio de reusabilidad mediante ciclos de irradiación - lectura demostró que el ZnO:Cu posee una desviación estándar muy pequeña, de solamente 1.35 %. El estudio de dosimetría mostró una mejor linealidad del ZnO:Cu (R^2 ajustada = 0.98802) en relación con la de ZnO (R^2 ajustada = 0.67801) en el rango de dosis de 64 a 4096 Gy. El estudio de desvanecimiento de la información almacenada mostró que el ZnO:Cu conserva más del 50 % de la señal después de 72 horas. El estudio de DRX mostró que ZnO:Cu presenta la estructura de la zincita. El estudio morfológico mediante MEB mostró partículas semi esféricas para todas las muestras analizadas y de menor tamaño. El estudio de fotoluminiscencia mostró un apagamiento de la intensidad de emisión cuando el Cu se introduce en el ZnO, lo que demostró la presencia del dopante en la red cristalina. Los estudios de EDS corroboraron la presencia de cobre en las muestras de ZnO dopadas. Los resultados indican que es posible fabricar ZnO:Cu con el método de síntesis usado y que el fósforo sintetizado en este trabajo tiene propiedades adecuadas para su uso potencial como dosímetro para altas dosis de radiación, los cuales son escasos en la actualidad.

ABSTRACT

In the area of radiation dosimetry constantly it is being searched the obtaining of new materials that allow to measure the radiation dose that a body absorbs when it is exposed to sources of ionizing radiation. A proper material for this task is ZnO, which presents thermoluminescence when is doped with different types of impurities due to the creation of defects in the crystal lattice. For this reason, in the present work, ZnO it is synthesized by a controlled precipitation chemical method and doped with Cu. The TL studies showed quenching of the ZnO glow curve with the introduction of Cu, however, a good reproducibility of the TL of ZnO:Cu was achieved doping with milling using an agate mortar and a planetary ball mill; besides, the reusability study through irradiation - TL readouts cycles showed that ZnO:Cu has a very small standard deviation, of only 1.35 %. The dosimetry study showed better linearity in ZnO:Cu (R^2 adjusted = 0.98802) in relation with ZnO (R^2 adjusted = 0.67801) in the doses range from 64 to 4096 Gy. The fading study of stored information showed that ZnO:Cu stores more than 50 % of the signal after 72 hours. The XRD study showed that ZnO:Cu presents the zincite structure. The morphologic study using SEM showed semi spheric particles for all the analyzed samples and smaller in size. The photoluminescence study showed quenching in the emission intensity when Cu it is introduced in the ZnO, what it showed the presence of the dopant in the crystal lattice. The EDS studies corroborated the presence of copper in the doped ZnO samples. The results indicate that it is possible to fabricate ZnO:Cu with the synthesis method used and that the synthesized phosphor in this work has suitable properties for its potential use as a dosimeter for high radiation doses, which are currently scarce.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El interés del ser humano por medir lo que está a su alrededor lo ha acompañado por miles de años, le ayuda a comprender cómo es el mundo que lo rodea, a distinguir una cosa de otra y en general a entender más de su entorno. Es por ello que con el desarrollo de la humanidad se han creado herramientas que permiten medir y cuantificar las magnitudes físicas que son de interés para el humano.

Es difícil poder cuantificar la dosis de radiación que un cuerpo ha recibido en un intervalo de tiempo, sin embargo, conocer dicha cantidad es importante porque se puede aplicar a los campos de la seguridad ocupacional, el uso de equipos en plantas generadoras de energía nuclear, en el desarrollo de tecnología espacial, minería e incluso en agricultura o tratamiento de aguas, todas áreas que involucran el uso de radiación ionizante o la medición de esta.

Debido a lo anterior, la medición de la radiación ionizante es un problema que se debe de resolver, para llevar a cabo un buen desarrollo de las actividades involucradas en dicha área. La termoluminiscencia es una de las técnicas más utilizadas para poder medir la radiación que ha absorbido un cuerpo, en este fenómeno, el material que es irradiado almacena la información de esta irradiación mediante el atrapamiento de sus portadores de carga, y una vez que es calentado, dichos portadores se liberan para regresar a su estado de reposo y al hacerlo liberan fotones. Los fotones liberados pueden dar una estimación de la cantidad de dosis que el material absorbió desde el inicio. Aunque existen dispositivos actuales que pueden medir la cantidad de radiación a la cual fue expuesto un cuerpo, ya sea en tiempo real o dejando pasar un periodo entre labor y medición, es importante contar con los materiales apropiados para medir el rango de radiaciones que nos es de interés ya que cada uno de los dispositivos de medición no sólo debe ser capaz de medir, sino de especificar su rango de funcionamiento.

Garlick y Wilkins (1945) fueron los primeros investigadores en reportar una curva de brillo para el ZnO, mientras que De Muer y Maenhout-Van der Vorst (1968)

publicaron el primer estudio de las propiedades de TL para el mismo material, es así que desde el siglo XX se han estudiado las propiedades termoluminiscentes de ZnO (al igual que otros materiales) con el fin de usarse como dosímetro de estado sólido. Por otra parte, se han reportado artículos que evidencian que ZnO dopado con diferentes elementos presenta propiedades termoluminiscentes apropiadas para proponerlo como un dosímetro.

Sin embargo, no se encontraron reportes en la literatura relacionados con estudios dosimétricos sistemáticos de ZnO utilizando cobre como dopante, aunque se han reportado estudios aislados sobre las propiedades termoluminiscentes de este material, que indican que ZnO:Cu podría funcionar como un posible dosímetro termoluminiscente comercialmente viable para medir radiaciones de manera precisa.

Por lo anterior, en este trabajo se plantea fabricar ZnO:Cu mediante un método químico de precipitación controlada y posterior tratamiento térmico y llevar a cabo la caracterización termoluminiscente para evaluar la posibilidad de usar el material como un dosímetro de radiaciones.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Llevar a cabo un estudio sistemático de las propiedades termoluminiscentes del ZnO:Cu sintetizado por un método químico de precipitación controlada, y posterior tratamiento térmico.

1.2.2 Objetivos específicos

- Síntesis de ZnO:Cu
 - Sintetizar ZnO:Cu mediante un método químico de precipitación controlada para la obtención de ZnO y posterior mezclado con cobre por medio de molienda seguido de un tratamiento térmico.
- Caracterizar al ZnO:Cu mediante técnicas de termoluminiscencia.
 - Obtener las curvas de brillo para el ZnO:Cu sintetizado.
 - Obtener la respuesta termoluminiscente del material a diferentes dosis de radiación.
 - Estudiar la reusabilidad del material mediante 10 ciclos de irradiación - lectura.
 - Determinar el rango de dosis radioactiva en el que el material presenta una respuesta adecuada para dosimetría termoluminiscente.
- Caracterizar al ZnO:Cu estructural y morfológicamente.
 - Obtener los patrones de difracción de rayos X de las muestras para conocer la estructura cristalina del material.
 - Obtener imágenes que muestren la forma y tamaños de partícula del ZnO:Cu mediante microscopía electrónica de barrido.
 - Llevar a cabo un análisis elemental del ZnO:Cu mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.
- Llevar a cabo estudios de fotoluminiscencia.
 - Obtener y comparar los espectros de emisión del ZnO y del ZnO:Cu para evaluar los efectos del dopante en la emisión y comprobar su posible integración en la matriz de ZnO.

CAPÍTULO 2

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 Sólido cristalino

Un sólido cristalino es un “sólido que posee un alto grado de orden; sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas” (Chang, 2010, p. G-8). De acuerdo con Askeland y Wright (2017) un material con estructura cristalina posee átomos en una red regular que se repite y dicha estructura puede definirse mediante una red y una base.

La red es un arreglo de puntos infinito en tres dimensiones, los cuales están rodeados de forma idéntica por sus vecinos, y que define la estructura básica del cristal (Atkins y de Paula, 2010). La base consiste en un grupo de átomos asociado a cada uno de los puntos de la red (Kittel, 2005); la base también es llamada motivo (Askeland y Wright, 2017).

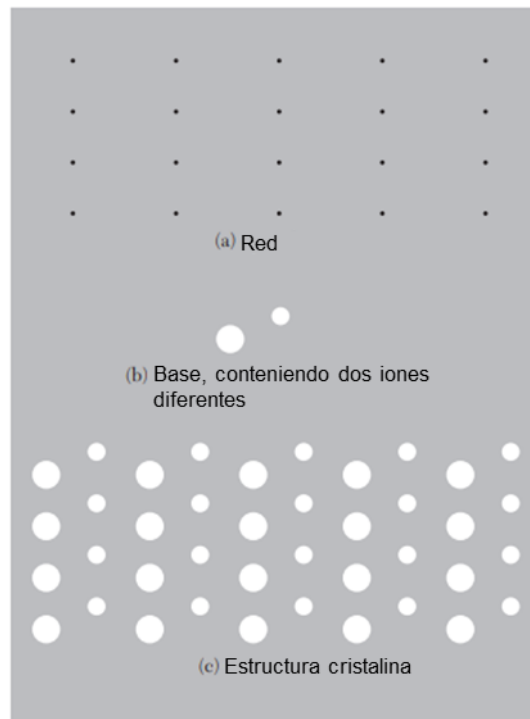


Figura 1. Ejemplo de la formación de una estructura cristalina (c) mediante la unión de red (a) y la base (b) (Kittel, 2005, p. 4).

El término “celda unitaria” es usado para el estudio de cristales y representa al paralelepípedo imaginario que contiene una unidad del patrón repetido de forma traslacional, puede imaginarse como la región fundamental de la cual el cristal completo puede construirse meramente por desplazamientos traslacionales (Atkins y de Paula, 2010).

2.1.2 Redes de Bravais

Las celdas pueden organizarse en siete sistemas cristalinos que a su vez contienen a las 14 redes de Bravais que representan los posibles arreglos tridimensionales de los cristales tridimensionales (Shackelford, 2005). Las 14 redes de Bravais, así como los sistemas cristalinos se muestran en la Figura 2 y la Tabla 1, respectivamente.

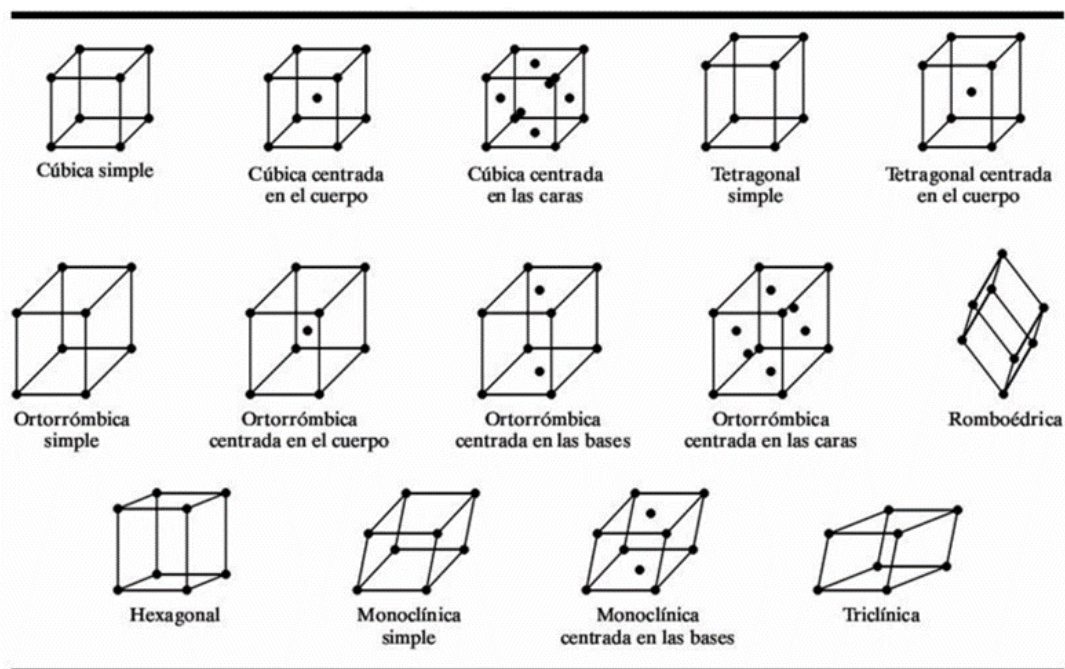
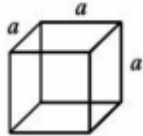
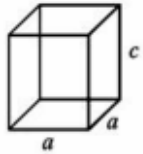
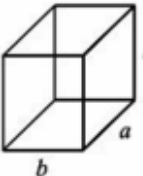

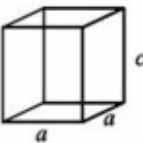
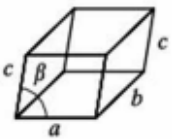
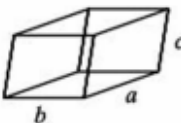


Figura 2. Las 14 redes de Bravais (Shackelford, 2005, p. 65).

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos y sus características (Shackelford, 2005, p. 64).

Sistema	Longitudes de los ejes y ángulos ^a	Geometría de la celda unidad
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Monocíclico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

^a Los parámetros de red a , b y c son las longitudes de los lados de la celda unidad. Los parámetros de red α , β y γ son los ángulos formados por los ejes adyacentes en la celda unidad, donde α es el ángulo visto a lo largo del eje a (es decir, el ángulo formado por los ejes b y c). El signo \neq indica que no es preciso que exista igualdad. En algunas estructuras puede existir una igualdad accidental.

2.1.3 Defectos puntuales en la red cristalina

Un defecto puntual es un tipo de perturbación localizada dentro de los arreglos iónicos o atómicos de la estructura cristalina que, de no tenerlo, sería perfecta (Askeland y Wright, 2017).

A los defectos normalmente se les puede dividir dentro de dos grupos: los defectos estequiométricos (o intrínsecos), en los que la composición del cristal no se ve alterada por la introducción de defectos, y los defectos no estequiométricos (o extrínsecos), los cuales son una consecuencia de un cambio en la composición (West, 2014).

Cuando en un sólido iónico se introducen defectos puntuales, tienen que cumplirse las siguientes reglas (Askeland y Wright, 2017):

- a) Se debe conservar el balance de carga de tal manera que el material en general sea eléctricamente neutro.
- b) Debe conservarse el balance de masa.
- c) Debe conservarse la cantidad de sitios cristalográficos.

2.1.3.1 Vacancias

Se produce una vacancia cuando el átomo o ion se presenta ausente de su sitio normal dentro de la estructura cristalina, esto aumenta la entropía del material (su aleatoriedad), lo que incrementa su estabilidad termodinámica (Askeland y Wright, 2017).

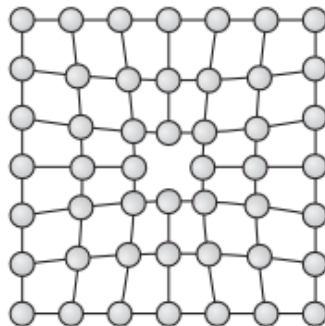


Figura 3. Ejemplo de vacancia en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 104).

Todos los materiales cristalinos poseen vacancias, pueden introducirse (en metales y aleaciones) durante la solidificación a altas temperaturas o por efecto de daño por radiación; a temperatura ambiente la concentración de vacancias es pequeña, pero aumenta medida que se incrementa la temperatura (Askeland y Wright, 2017).

2.1.3.2 Defecto intersticial

Este defecto se forma cuando se inserta, ya sea un átomo o ion, a la estructura cristalina en una posición por lo general no ocupada; aunque los átomos intersticiales son menores que los localizados en los puntos de red, son mayores que los sitios que ocupan por lo que su presencia distorsiona la red cristalina circundante, además, a diferencia de las vacancias, una vez que se introducen los átomos intersticiales en la estructura su cantidad permanece casi constante a pesar de que aumente la temperatura (Askeland y Wright, 2017).

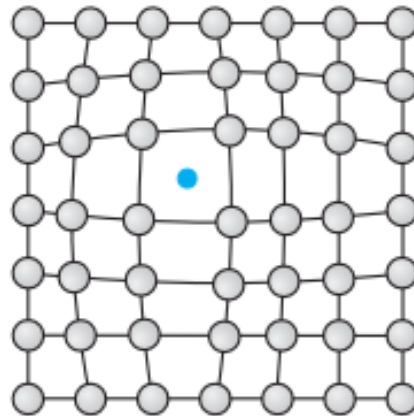


Figura 4. Ejemplo de un átomo sustitucional en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 104).

2.1.3.3 Defecto Schottky

Este defecto consiste en un par de sitios vacantes, una vacancia de anión y una de catión y para compensar por las vacancias debería haber dos átomos extra en la superficie del cristal por cada defecto Schottky, se debe tener en cuenta que el número de vacancias de anión y de catión debe ser igual para conservar la electroneutralidad local (West, 2014).

Este tipo de defecto es exclusivo de los materiales que presentan enlace iónico y es encontrado comúnmente en muchos cerámicos (Askeland y Wright, 2017).

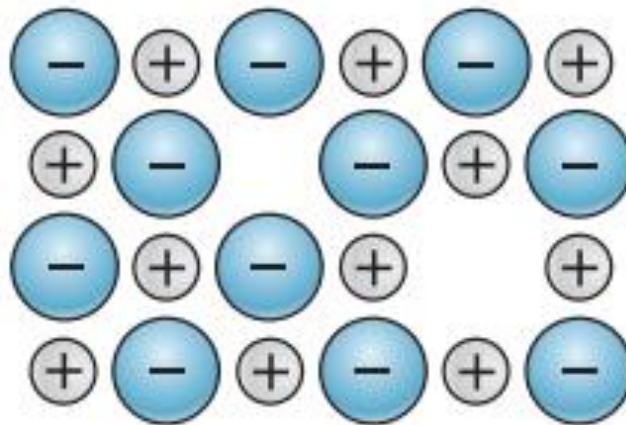


Figura 5. Ejemplo de Defecto Schottky en un cristal iónico (Askeland y Wright, 2017, p. 104).

2.1.3.4 Defecto Frenkel

En un par de vacancia-intersticial, en este defecto un ion se traslada de un punto normal de la red a un sitio intersticial y deja atrás una vacancia; este fenómeno es asociado con materiales iónicos, pero puede ocurrir en metales y en materiales de enlace covalente (Askeland y Wright, 2017).

Justo con los defectos Schottky, la vacancia y el átomo intersticial poseen cargas opuestas y podrían atraerse entre sí para formar un par; este par es eléctricamente neutro pero dipolar y podría atraer a otros dipolos para formar grandes agregados (West, 2014).

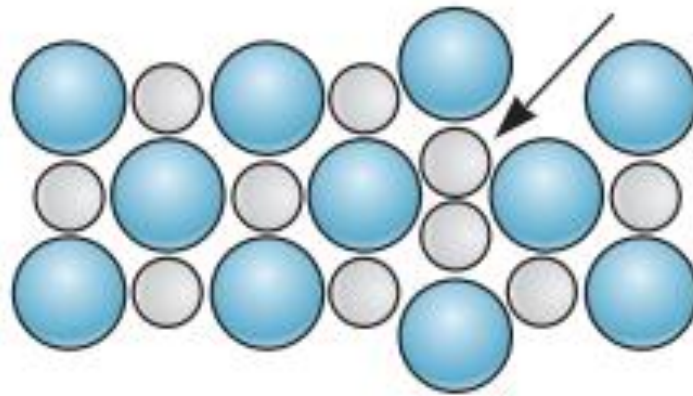


Figura 6. Ejemplo del Defecto Frenkel (Askeland y Wright, 2017, p. 104).

2.1.3.5 Defecto sustitucional

Un defecto sustitucional es producido cuando un átomo o ion de la red es reemplazado por un tipo distinto de átomo o ion. Los átomo o iones sustitucionales pueden ser más grandes que los átomos o iones normales de la estructura lo que reduciría los espaciados interatómicos circundantes, por otro lado, podrían ser más pequeños, lo que permitía que los átomos circundantes tengan espaciados interatómicos más grandes (Askeland y Wright, 2017).

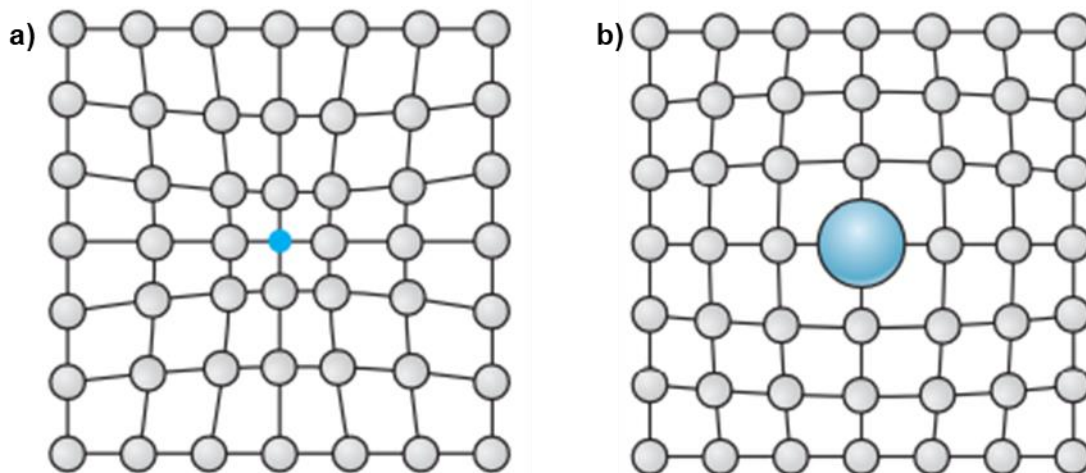


Figura 7. Ejemplos de defectos sustitucionales para el caso de que el átomo sustitucional sea pequeño a) y para el caso en el que es grande b) (Askeland y Wright, 2017, p. 104).

2.1.3.6 Centros de color

Los centros de color se tratan de defectos en la red cristalina que absorben la luz visible y pueden ocurrir debido a la introducción de impurezas químicas o por introducir un exceso de un ion metálico y también por rayos X, rayos γ , bombardeo de electrones y por electrólisis (Kittel, 2005).

Un ejemplo claro de un centro de color es el centro F que consiste en un electrón atrapado en una vacancia de anión (West, 2014).

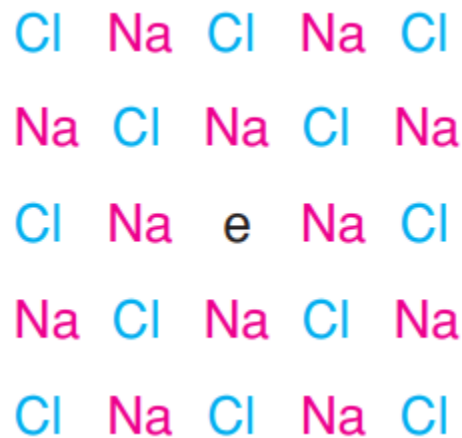


Figura 8. Ejemplo de un centro F mostrando un electrón en la vacancia de anión en un cristal de NaCl (West, 2014, p. 90)

2.1.4 Tipos de radiación ionizante

De acuerdo con la Real Academia Española (2022) según la física se entiende por radiación ionizante a todo “flujo de partículas o fotones con suficiente energía para producir ionizaciones en las moléculas que atraviesa”. Algunos ejemplos se exponen a continuación:

2.1.4.1 Radiación ultravioleta

La radiación ultravioleta o radiación UV es parte del espectro electromagnético y cubre longitudes de onda que van desde 4×10^{-7} m hasta 6×10^{-10} m; el sol es

conocido como fuente importante de este tipo de radiación la cual puede causar quemaduras en la piel y daños en la vista, afortunadamente la mayor parte de la luz UV del sol es absorbida por la capa de ozono (Serway y Jewett, 2009).

Esta radiación puede elevar electrones a niveles de energía superiores produciendo el efecto fotoeléctrico, que es en esencia la liberación de electrones de la materia por radiación electromagnética de onda corta cuando toda la energía de la radiación incidente es transferida a los electrones (Brown, 2017).

2.1.4.2 Rayos X

Estos rayos poseen longitudes de onda que van de 10^{-8} m a 10^{-12} m aproximadamente y se originan comúnmente por el frenado de electrones de alta energía al impactar con un objeto metálico; se utilizan para estudiar la estructura de los cristales porque sus longitudes de onda son comparables a las distancias interatómicas en sólidos, pero dañan y destruyen tejidos en organismos vivos por lo que se debe tener precaución al manipularse (Serway y Jewett, 2009).

2.1.4.3 Rayos gamma

Los rayos gamma o rayos γ también son ondas electromagnéticas, pero éstas son emitidas por núcleos radioactivos y durante reacciones nucleares; poseen longitudes que van de 10^{-10} m hasta menos de 10^{-14} m. Estos rayos son muy penetrantes en la materia y se consideran peligrosos para los tejidos vivos por lo que el trabajo con esta radiación se recomienda con protección de materiales de alta absorción como las capas gruesas de plomo (Serway y Jewett, 2009).

2.1.4.4 Partículas alfa

Estas partículas (también llamadas partículas α) consisten en núcleos de ${}^4\text{He}$ y surgen mediante un proceso llamado decaimiento alfa; durante ese proceso el núcleo atómico que emite una partícula alfa pierde dos protones y dos neutrones, esto significa que el número atómico Z se reduce en 2, el número de masa A

disminuye en 4 y el número de neutrones en 2. El núcleo que decae se conoce como núcleo padre (X) y el nuevo núcleo como núcleo hija (Y) (Serway y Jewett, 2009).

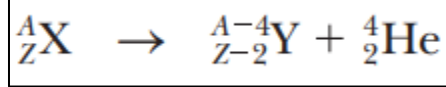


Figura 9. Expresión para el decaimiento alfa (Serway y Jewett, 2009, p. 1308).

2.1.4.5 Partículas beta

Las partículas beta (o también partículas β) surgen del proceso de decaimiento beta en el que el núcleo hija contiene el mismo número de nucleones que el núcleo padre pero su número atómico se modifica; este decaimiento puede tener dos distintas vías: puede producir un electrón (e^-) más un antineutrino ($\bar{\nu}$) o producir un positrón (e^+) más un neutrino (ν) (Serway y Jewett, 2009).

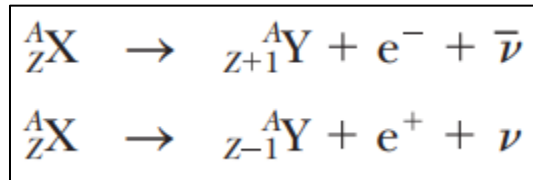


Figura 10. Expresiones ilustrando las dos posibles maneras en las que ocurre el decaimiento beta (Serway y Jewett, 2009, p. 1314).

Las partículas beta penetran en la materia más que las partículas alfa pero menos que los rayos gamma; las partículas beta pueden penetrar unos cuantos milímetros de aluminio, las alfa apenas lo hacen en una hoja de papel y los rayos gamma pueden penetrar varios centímetros de plomo (Serway y Jewett, 2009).

2.1.5 Luminiscencia

Luminiscencia es un término usado por primera vez por el físico alemán Eilhardt Wiedemann en 1888 y se origina de la palabra en latín *lumen* que significa luz (Shionoya, 2007a). El término se refiere a la energía emitida por un material en forma de luz, después de haber absorbido energía de una fuente de excitación la

cual provoca que un electrón se traslade de su nivel de energía de más bajo a otro con una energía mayor, es decir, un nivel excitado (Furetta, 2003). Shionoya (2007a) hace la aclaración de que la palabra “luz” para hablar de la energía emitida por el material no sólo hace referencia a las ondas electromagnéticas en la región visible (400-700 nm), sino también a las regiones vecinas en ambos extremos, en otras palabras, el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano.

Este fenómeno no se presenta en los metales ya que los electrones sólo son excitados a niveles de energía superiores dentro de la banda de valencia no completamente llena, entonces cuando los electrones regresan a su estado energético anterior el fotón producido tiene una energía muy pequeña y una longitud de onda grande (fuera del espectro visible) (Askeland y Wright, 2017).

Para distinguir entre los tipos de luminiscencia se hace uso del tiempo; si la reemisión de ocurre de manera rápida (en menos de 10 ns o 10^{-8} s) el fenómeno se conoce como fluorescencia, pero si el tiempo es mayor entonces es conocido como fosforescencia (Shackelford, 2005). Estos fenómenos se producen normalmente por la adición controlada de impurezas, según lo indicó Shackelford (2005), pero Shionoya (2007a) aclaró que, para compuestos inorgánicos, la fluorescencia es la emisión de luz de una sustancia durante el tiempo en el que es expuesto a la radiación excitante, mientras que la fosforescencia existe si la emisión de luz posterior a la excitación es detectable por el ojo humano, mientras que para moléculas orgánicas, la emisión de luz de un estado singlete excitado es llamada fluorescencia y la proveniente de un estado triplete excitado es la fosforescencia.

En la Figura 11, pueden verse diagramas que muestran el fenómeno de fosforescencia y el de fluorescencia.

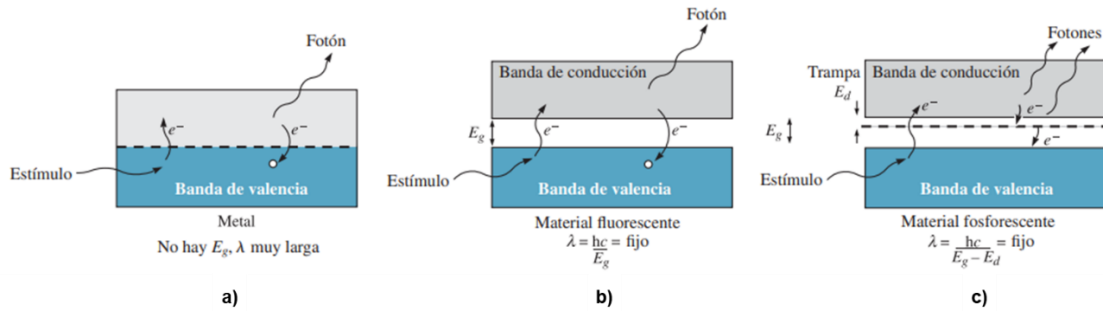


Figura 11. Explicación de la luminiscencia a través de la estructura de bandas; a) debido a la pequeña transición de energía en metales no ocurre luminiscencia, b) fluorescencia con emisión de fotones de energía igual al ancho de la banda prohibida, y c) fosforescencia con emisión de fotones de energía iguala la transición de una trampa a la banda de valencia (Askeland y Wright, 2017, p. 772).

2.1.5.1 Termoluminiscencia

La termoluminiscencia (TL) o Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TSL, por sus siglas en inglés) es la luminiscencia inducida por la recombinación estimulada térmicamente de electrones atrapados y huecos en materiales que han sido sujetos a una irradiación previa (Edgar, 2017). McKeever (1985) la describe como la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando es calentado, o también como la emisión de luz térmicamente estimulada seguida de una absorción de radiación previa; aclara también que no debe confundirse con la incandescencia, que es la emisión espontánea de luz por parte de un material cuando se calienta. El proceso de la TL se muestra en la Figura 12. Furetta (2003) hace la siguiente distinción para definir este fenómeno:

- Microscópicamente, la TL consiste en una perturbación del sistema electrónico de materiales aislantes o semiconductores, de un estado de equilibrio termodinámico a través de la absorción de energía externa, es decir, producida por radiación ionizante, hacia un estado metaestable; a lo anterior le sigue una relajación térmicamente estimulada del sistema hacia su condición de equilibrio.
- Macroscópicamente, la TL es una emisión de luz de un cristal estimulada por temperatura después de que se ha removido la fuente de excitación (es decir,

radiación ionizante); se trata de un caso particular de fosforescencia observada bajo una condición de aumento de temperatura continuo.

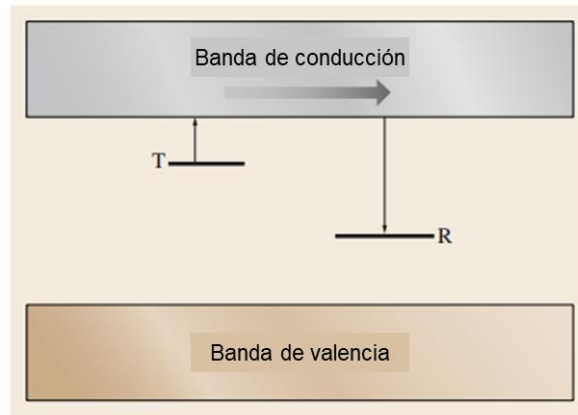


Figura 12. Proceso de TL para el caso de un sólo nivel trampa de electrones T y un solo centro de recombinación R (Edgar, 2017, p. 1003).

Edgar (2017) describe que durante el proceso de medición la muestra se calienta a una rápida y linear razón, usualmente 1-10 K/s, mientras la luz emitida es monitoreada por una combinación de filtro/fotomultiplicador sensible. Del proceso se origina una curva de intensidad de luz contra temperatura $I(T)$ que se conoce como curva de brillo; la curva de brillo resultante puede ser ajustada a una curva teórica para extraer los parámetros de las trampas.

McKeever (1985) expone los elementos necesarios para la producción de TL como sigue:

- 1) El material debe de ser un semiconductor o un aislante (los metales no producen luminiscencia).
- 2) El material debe, en algún momento, haber absorbido energía durante su exposición a la radiación.
- 3) La emisión luminiscente es detonada mediante el calentamiento del material.
- 4) Una vez que el material es calentado para excitar la emisión de luz, no podrá hacerse que dicho material emita termoluminiscencia de nuevo simplemente enfriándolo y recalentándolo; para que vuelva a exhibir luminiscencia el

material debe ser expuesto a la radiación, donde por efectos de aumentos en la temperatura producirá nuevamente emisión de luz.

Los usos primordiales de la TL están en la determinación de la profundidad de trampas y dosis de irradiación; en arqueología y geología se compara la dosis natural acumulada y la dosis de un radioisótopo y al combinarse esto con una medición de la actividad de los alrededores, una fecha desde el último borrado térmico u óptico puede ser determinada; por otro lado, en el campo de la dosimetría médica se requieren dosímetros con trampas estables a temperatura ambiente con una señal termoluminiscente alta (Edgar, 2017).

2.1.6 Dosimetría de radiaciones

En ocasiones se quiere saber la dosis de radiación que un cuerpo o sistema absorbió después de ser expuesto a fuente de rayos X u otro tipo de radiación ionizante. Los daños causados por radiación dependen del poder para penetrar de una radiación específica, esto es porque, por ejemplo, las partículas alfa podrían causar grandes daños, pero no penetran mucho en un material debido a la interacción con partículas cargadas aledañas mientras que los rayos gamma, fotones de alta energía, podrían causar grandes daños, pero a veces pasan por la materia sin interactuar con ella (Serway y Jewett, 2009).

Varias unidades se han usado para cuantificar la dosis de radiación que interacciona con una determinada sustancia, una en específico es el rad, que representaba la cantidad de radiación que aumenta la energía de 1 kg de material en 1×10^{-2} J, pero después esta unidad fue sustituida por una nueva unidad en el Sistema Internacional llamada gray (Gy) que equivale a 100 rad (Serway y Jewett, 2009).

2.1.6.1 Dosimetría termoluminiscente

A una temperatura específica de irradiación muchos materiales muestran una intensidad de termoluminiscencia que es proporcional (o muy cercana) a la cantidad de irradiación absorbida, eso llevó a Farrington Daniels y su grupo de investigación

durante la década de los 1950s a proponer el uso de la termoluminiscencia con fines de medir dosis de radiación (McKeever, 1985).

Algunas características que deben poseer los materiales usados en dosimetría termoluminiscente son (Miura, 2007):

- Alta concentración de trampas de electrones (o de huecos).
- Alta eficiencia de emisión por lo electrones (o huecos) térmicamente liberados de las trampas.
- Profundidad de trampas grande y pequeño factor de frecuencia.
- Una distribución de la profundidad de trampas con pequeño rango de energía.
- Un espectro de emisión termal que se encuentra en una región con longitudes de onda relativamente cortas.
- Trampas, centros luminiscentes y red cristalina que no se dañen por sufran daños o cambios por la radiación.
- Para uso en biomedicina, un número atómico efectivo cercano a 7.4.

Azorin (2013) también incluye como características necesarias una relativamente sencilla curva de brillo cuyo máximo se encuentre alrededor de los 200 °C, alta sensibilidad y estabilidad (bajo desvanecimiento), resistencia a factores ambientales independencia de la energía de radiación y buena linealidad en un específico rango útil de dosis. Furetta (2003) agrega que los dosímetros deberían también ser no tóxicos (para aplicaciones médicas *in-vivo*), tener una respuesta de TL independiente la razón de dosis y el ángulo de incidencia de la radiación, un límite inferior de detección lo más pequeño posible para monitoreo ambiental, capacidad de poder enviarse por correo de ser necesario, entre otras.

2.1.7 Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un compuesto de tipo IIb-VIb que presenta estructura hexagonal tipo wurtzita con una presión de sublimación muy alta, como resultado no se derrite a presión atmosférica (su punto de fusión es de 1975 °C), sus parámetros de red son

$a = 3.2403 \text{ \AA}$ y $c = 5.1955 \text{ \AA}$ y la energía de su banda prohibida es de 3.436 eV a 4 K y 3.2 eV a temperatura ambiente (Shionoya, 2007b).

Específicamente, la estructura del ZnO exhibe una estructura hexagonal compacta (hcp, por sus siglas en inglés) con redes de Zn y O; tanto Zn^{2+} como O^{2-} se encuentran rodeado por cuatro O^{2-} y Zn^{2+} respectivamente en una geometría tetraédrica (Vinita *et ál.*, 2021). La estructura del ZnO puede verse en la Figura 13.

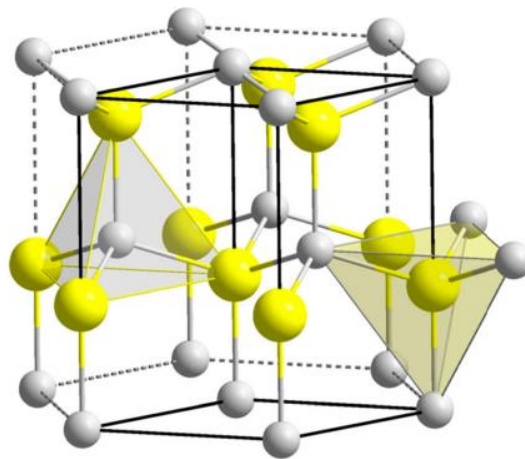


Figura 13. Estructura de la celda del ZnO; las esferas amarillas representan a los iones Zn^{2+} y las grises a los iones O^{2-} (Vinita *et al.*, 2021, p. 1096).

Una característica importante del material es que es un piezoeléctrico, es decir, bajo la acción de estrés mecánico su estructura cristalina se polariza y desarrolla cargas eléctricas en las caras opuestas del cristal; esto ocurre porque la aplicación de estrés distorsiona los tetraedros formados por los átomos (West, 2014).

2.1.7.1 Termoluminiscencia del ZnO

Uno de los primeros reportes de las propiedades termoluminiscentes del ZnO provino de De Muer y Maenhout-Van der Vorst (1968) en el que concluyeron que la curva de brillo del ZnO podía ser resuelta con cinco máximos, todos a temperaturas bajo cero (a -161 , -144 , -129 , -117 y $-101 \text{ }^\circ\text{C}$).

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora ha estudiado el extensivamente al ZnO y la posibilidad de usarlo como dosímetro para radiación ionizante. Se reportó por primera vez la dosimetría termoluminiscente de fósforos de ZnO obtenidos mediante el tratamiento térmico de polvo de ZnS precipitado por el método de deposición en baño químico, las muestras fueron reutilizables en más de 10 repeticiones de ciclos de irradiación y posterior medida de TL exponiendo a dosis de hasta decenas de kilograys de radiación beta indicando que la reutilizabilidad requería un tratamiento térmico previo a cada ciclo de uso para garantizar que la señal de fondo siempre se encuentre al mismo nivel (Cruz-Vázquez, Burrel-Ibarra, Grijalva-Monteverde, Barbosa-Flores, y Bernal, 2004).

Cruz-Vásquez *et ál.* (2010) reportaron un nuevo método para para producir fósforos de ZnO en donde muestras fueron expuestas a dosis de 10 a 6400 Gy encontrándose que la respuesta termoluminiscente en función de la dosis era lineal por debajo de los 200 Gy.

BurrueI-ibarra *et ál.* (2013) reportaron ZnO termoluminiscente obtenido a partir del tratamiento térmico de ZnS con un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 0.025-0.8 kGy lo que lo catalogaba como de forma prometedora en aplicaciones médicas industriales y espaciales, además los máximos de la curva de brillo se localizaban a ~94 y ~341 °C.

Las propiedades termoluminiscentes del ZnO sintetizado por una reacción química controlada fueron descritas por Borbón-Nuñez *et ál.* (2014) y concluyeron que las muestras tratadas térmicamente en atmósfera de aire por 24 h a 1173 K poseían mejores características dosimétricas que las que fueron tratadas a 1123 o 1223 K, esto al considerar su sensibilidad, reproducibilidad y características de desvanecimiento.

2.1.7.2 Efectos del dopaje en ZnO

ZnO dopado con Mg fue sintetizado por un método químico de precipitación controlada, obteniéndose partículas de dimensiones nanométricas con los átomos de Mg entrando de manera sustitucional en las posiciones de los átomos de Zn; la

curva de brillo del material dopado tenía una forma más simple en comparación al ZnO puro, así como también se mejoró la posición a la cual se ubicaba el máximo de la curva de brillo, el desvanecimiento y la reproducibilidad (Cruz-Vázquez, Borbón-Nuñez, Bernal, Gaspar-Armenta, y Castaño, 2014).

La síntesis de ZnO:Li resultó en un material termoluminiscente con TL en función de la dosis con comportamiento lineal en el rango de 50-500 Gy y dos máximos primordiales en su curva de brillo (a 385 K y 507 K) según lo reportado por Iriqui Razcón, Vázquez, Bernal, Borbón Nuñez y Castaño (2017).

ZnO:Na con porcentaje en peso Na/Zn igual al 3 % fue producido por Avilés-Monreal, Cruz-Vázquez, Bernal y Brown (2018); se encontró que para dosis ≤ 1 Gy se obtenía una respuesta lineal en función de la dosis, además la sensibilidad del material fue 200 veces mayor que la de ZnO.

Existen a la fecha pocos reportes de las propiedades de TL para ZnO dopado con Cu; en 1974, Baur, Freydorf y Koschel reportaron una sola curva de brillo (Figura 14) para ZnO:Cu con un máximo a 16 K (-257.15 °C) y otro menos intenso a 40 K (-233.15 °C).

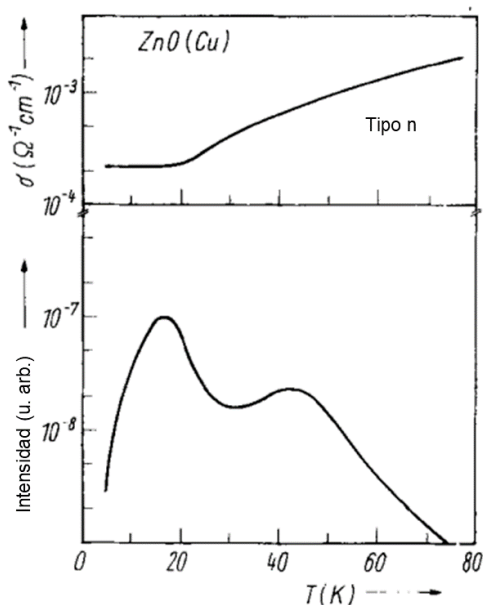


Figura 14. Emisión térmicamente estimulada (recuadro inferior) y conductividad tipo n (recuadro superior) medida simultáneamente de un cristal de ZnO dopado con Cu (Baur *et al.*, 1974, p. 250).

Öztas (2006) analizó el efecto de la temperatura de TT en la termoluminiscencia, morfología superficial, propiedades eléctricas y estructurales de ZnO:Cu obtenido mediante el método de spray pyrolysis; en este trabajo reporta tres curvas de brillo (Figura 15) con máximos a 117 y 196 °C tratadas térmicamente a 200, 300 y 450 °C, obteniéndose la curva más intensa a 200 °C.

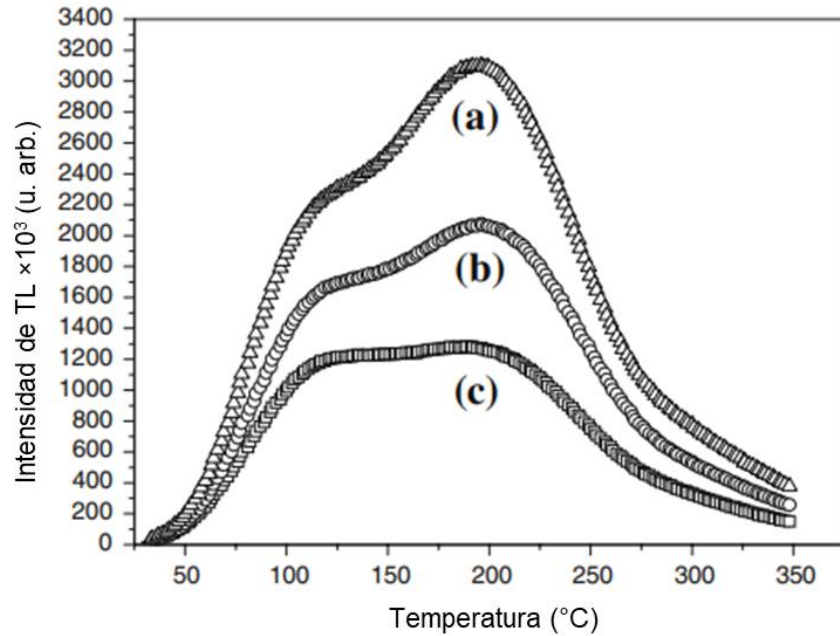


Figura 15. Curvas de brillo de ZnO:Cu con tratamiento térmico de (a) 200 °C, (b) 300 °C y (c) 450 °C (Öztas, 2006, p. 940).

En el mismo año, Bedir, Öztas, Yazici y Kafadar reportaron curvas de brillo (Figura 16) para ZnO:Cu con diferentes proporciones [Cu]/[Zn], las cuales eran 0, 1.0, 1.5, 3.0 y 5.0 %; las curvas tenían dos máximos, uno a 390 K (116.85 °C) y otro a 470 K (196.85 K), y la intensidad disminuía a partir de un porcentaje de 3.0 %.

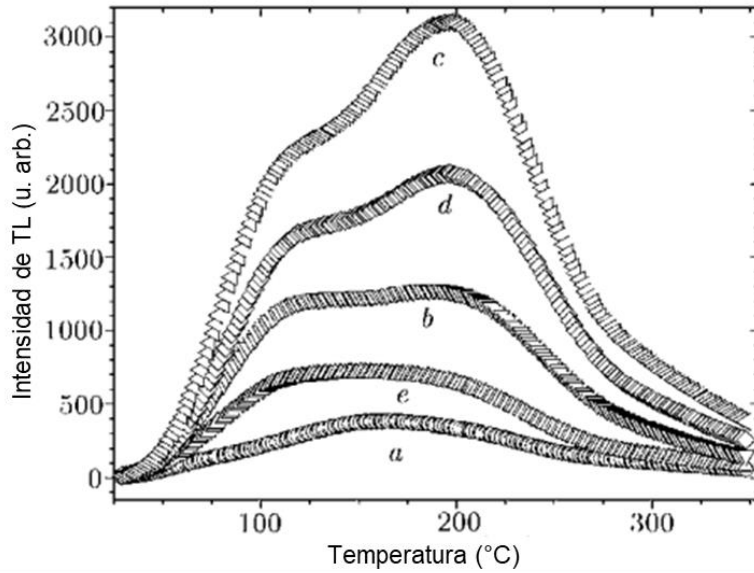


Figura 16. Curvas de brillo para ZnO con diferentes proporciones de Cu; (a) 0 %, (b) 1.0 %, (c) 1.5 %, (d) 3.0 % y (e) 5.0 % (Bedir *et ál.*, 2006, p. 942).

Fujimoto, Yanagida, Miyamoto, Sekiwa y Chani (2014) reportaron una curva de brillo (Figura 17) para ZnO comparada con ZnO:Cu (0.3 % mol); los dos máximos no eran muy claros y se posicionaban a ~ 400 K (~ 126.85 °C) y ~ 550 K (~ 276.85 °C); en este caso la intensidad de TL disminuyó para el segundo máximo con la introducción del Cu.

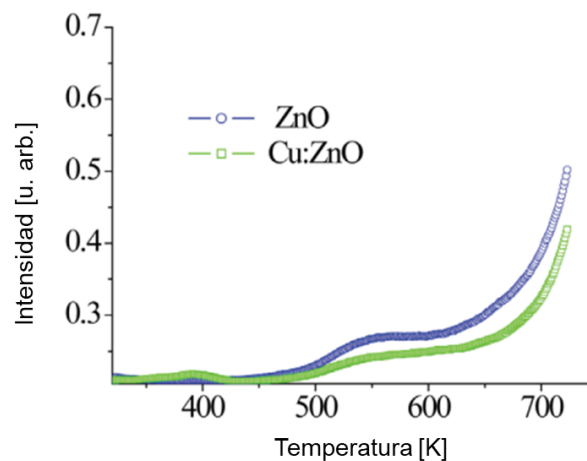


Figura 17. Curvas de brillo para ZnO y ZnO:Cu (Fujimoto *et ál.*, 2014, p. 277).

2.1.8 Deposición en baño químico

La deposición en baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) se basa en la inmersión de un sustrato en una solución precursora con o sin temperatura, las reacciones químicas en la solución originan la formación de los deseados precipitados de óxidos o hidróxidos, los cuales se depositan en la superficie del sustrato; el método permite efectuarse a temperaturas relativamente bajas, con bajo costo de deposición y puede, si se desea, efectuarse a gran escala. Requiere para funcionar un fuerte oxidante químico o agente reductor para que la reacción se lleve a cabo (Pusawale, 2021).

Algunas de las ventajas de los métodos efectuados en solución son (Pusawale, 2021):

- 1) Control sobre la estequiometría del material.
- 2) Deposición a baja temperatura.
- 3) Formación de materiales homogéneos.
- 4) Formación de formas complejas.
- 5) Útil para la síntesis de materiales compósitos.
- 6) Bajo costo de equipo.

Hodes (2003) describe que la deposición química se refiere simplemente a la deposición de películas en un sustrato sólido desde una reacción que se lleva a cabo en solución (casi siempre acuosa). Añade que una parte esencial es controlar la razón a la que ocurren las reacciones para que puedan ocurrir lo suficientemente lento para que el material se forme gradualmente en el sustrato o para que ocurra ahí la difusión y se adhiera al mismo sustrato o a la película en crecimiento, más que se produzcan partículas más grandes en solución y se precipiten; la razón a la que ocurre la reacción puede ser controlada a través de varios parámetros, como la temperatura y el pH (pero la mayoría de las reacciones de deposición química se llevan a cabo en solución alcalina).

Método de precipitación: Este es un método simple para depositar materiales a gran escala tanto de dimensiones macro como nanométricas; en este método la

precipitación ocurre cuando la concentración de un sólido se encuentra por encima del límite de solubilidad en el sólido anfitrión, debido a un enfriamiento rápido o implantación de ion, y la temperatura es lo suficientemente alta que la difusión puede llevar a la segregación de precipitados (Pusawale, 2021).

2.1.8.1 Constante del producto de solubilidad (K_{ps})

La constante del producto de solubilidad, K_{ps} o simplemente producto de solubilidad de un compuesto es el producto de las concentraciones molares de los iones que lo constituyen, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio; el K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, esto significa que cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto en el agua (Chang, 2010). En la Tabla 2 se muestran algunos valores de K_{ps} para diferentes compuestos.

Tabla 2. Valores de K_{ps} para distintos compuestos a 25 °C (Hodes, 2003).

Sólido	K_{ps}	Sólido	K_{ps}	Sólido	K_{ps}	Sólido	K_{ps}
Ag ₂ S	3×10^{-50}	CdSe	4×10^{-35}	FeS	10^{-18}	Pb(OH) ₂ ^a	10^{-15} – 10^{-20}
Ag ₂ Se	10^{-54}	CdTe	10^{-42}	HgS	6×10^{-53}	PbS	10^{-28}
AgCl	2×10^{-10}	Co(OH) ₂	5×10^{-15}	HgSe	4×10^{-59}	PbSe	10^{-37}
AgBr	8×10^{-13}	CoS	10^{-21}	In(OH) ₃	6×10^{-34}	Sn(OH) ₂	5×10^{-28}
AgI	10^{-16}	CuOH	1×10^{-14}	In ₂ S ₃	6×10^{-76}	Sn(OH) ₄	1×10^{-56}
As ₂ S ₃	2×10^{-22}	Cu(OH) ₂	2×10^{-20}	Mn(OH) ₂	5×10^{-13}	SnS	10^{-26}
Bi(OH) ₃	6×10^{-31}	Cu ₂ S	10^{-48}	MnS	10^{-13}	SnS ₂	6×10^{-57}
Bi ₂ S ₃	10^{-100}	CuS	5×10^{-36}	Ni(OH) ₂	3×10^{-16}	SnSe	5×10^{-34}
Bi ₂ Se ₃	10^{-130}	CuSe	2×10^{-40}	NiS	10^{-21}	Zn(OH) ₂	10^{-16}
Cd(OH) ₂	2×10^{-14}	Fe(OH) ₂	5×10^{-17}	NiSe	2×10^{-26}	ZnS	3×10^{-25}
CdS	10^{-28}	Fe(OH) ₃	3×10^{-39}	PbCO ₃	10^{-13}	ZnSe	10^{-27}

Existe frecuentemente una gran variación en valores de una fuente a otra; en algunos casos, algunos órdenes de magnitud. Por esta razón, sólo una cifra significativa (en su mayoría) es dada antes del exponente.

^a Este es probablemente un óxido de plomo hidratado más que un simple hidróxido.

2.1.9 Técnicas de caracterización

2.1.9.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para conocer la estructura de un material cristalino una técnica empleada es la Difracción de Rayos X (DRX); históricamente, Max von Laue (1879-1960) recibió el Premio Nobel en 1914 por descubrir la difracción de rayos X por medio de un cristal, mientras que William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-1971) recibieron el mismo premio en 1915 por las contribuciones a esta técnica (Askeland y Wright, 2017).

Cuando la luz puede ser difractada si entra en contacto con una rejilla (serie de ranuras equidistantes en una superficie pulimentada) tal como lo hace un prisma, un fenómeno que se pronuncia si las ranuras se encuentran a la distancia del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz (Ball, 2004). El espaciado interatómico en los cristales tiene el orden de 1 \AA , dimensión que está dentro de la región de los rayos X del espectro electromagnético, por tanto, los cristales actúan como rejillas de difracción de rayos X (Levine, 2009).

De manera similar, Shackelford (2005) explica que la difracción es el resultado del fenómeno de dispersión de la radiación (de rayos X, para DRX) producida por una disposición regular de centro de dispersión cuyo espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.

El mismo autor explica también que para que exista la difracción, los haces de rayos X que son dispersados por los planos cristalinos deben encontrarse en fase (es decir, que tengan interferencia constructiva); de presentarse lo contrario (interferencia destructiva), no se observará prácticamente ninguna intensidad dispersada.

Para que los rayos X interfieran entre sí de manera constructiva entre sí debe cumplirse la Ley de Bragg, que se expresa como $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n = 1, 2, \dots$), donde: d es la distancia interplanar (o distancia entre planos de una red cristalina), θ es el ángulo entre los planos del cristal y los rayos X monocromáticos incidentes y λ es la longitud de onda de la radiación incidente (Ball, 2004). La interferencia tanto destructiva como constructiva se ejemplifica en la Figura 18.

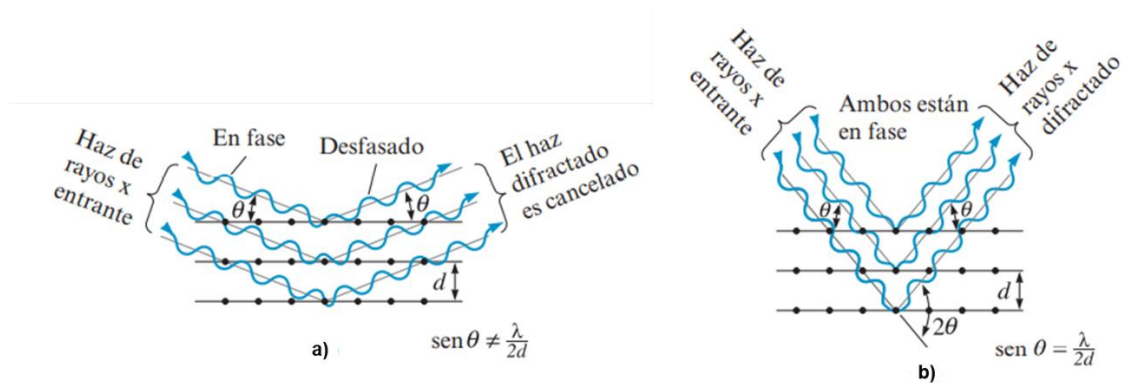


Figura 18. Representación de a) Interferencia destructiva y de b) Interferencia constructiva de los rayos X en una red cristalina (Askeland y Wright, 2017, p. 88).

La DRX es empleada para determinar la estructura de un material nuevo o puede usarse también la estructura conocida de un material común como una fuente de identificación química (Shackelford, 2005).

Difracción de Rayos X de polvos: La difracción de rayos X para monocristales fue el inicio de los estudios para DRX, sin embargo, requería un cuidadoso crecimiento del cristal y un cuidadoso manejo durante su análisis; un enfoque alternativo introducido por Peter Debye (1884-1966) y Paul Scherrer (1890-1969) de forma independiente a las contribuciones de Albert Hull (1880-1966) permitió estudiar la estructura cristalina de muestras en forma de polvo en lugar de monocristales (Chang y Thoman, 2014).

Askeland y Wright (2017) estipulan que cuando se preparan las muestras en polvo, por lo menos, algunas partículas existen cristales cuyos planos se encuentran orientados hacia el ángulo apropiado para cumplir la ley de Bragg; estas muestras se analizan en un difractómetro (Figura 19, inciso a) un dispositivo en el que un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos 2θ hacia los cuales sí se difracta la luz lo cual genera el patrón de difracción característico. También aclaran que, en los difractómetros, los rayos X se producen bombardeando un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía.

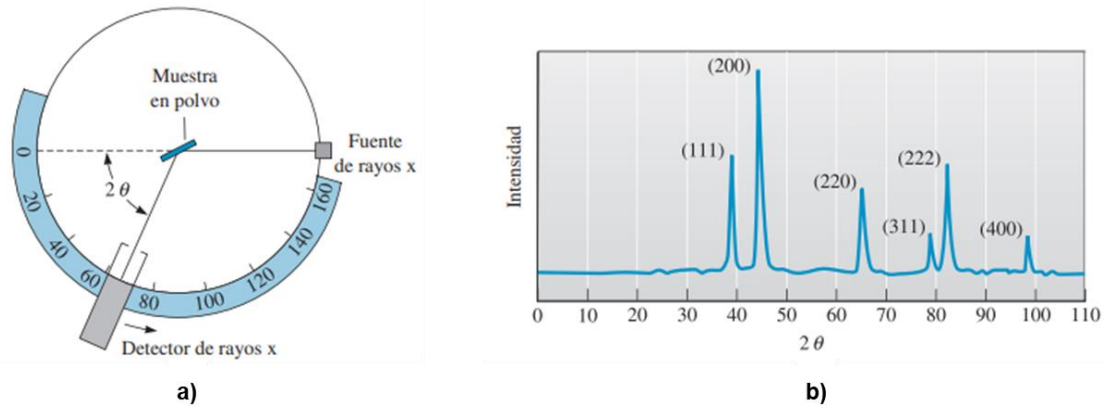


Figura 19. a) Esquema ilustrando el arreglo de una muestra de polvos analizada en un difractómetro de rayos X; b) ejemplo de un patrón de difracción (para una muestra de polvo de oro) (Askeland y Wright, 2017, p. 88).

2.1.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

West (2014) establece que la microscopía electrónica es una técnica versátil que provee información morfológica, estructural y composicional sobre un amplio rango de magnificación; también menciona que, un tipo específico de microscopía electrónica es la Microscopía electrónica de barrido (MEB) que complementa a la microscopía óptica para estudiar textura, topografía y características de superficie de polvos o piezas sólidas y, debido a la profundidad de enfoque de los instrumentos de MEB, las imágenes resultantes poseen una calidad 3D definida.

Un microscopio electrónico de barrido funciona al barrer la superficie de una muestra en repetidas ocasiones con un haz de electrones estrecho ($\approx 1 \mu\text{m}$ de diámetro); las ligeras variaciones en la topografía de la muestra producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios (estos últimos son los electrones expulsados de la superficie del material por la colisión con los electrones primarios del haz electrones), posteriormente la señal de los electrones secundarios se observa en una pantalla cuyo tiempo de barrido esta sincronizado con el haz de electrones que barre la superficie de la muestra (Shackelford, 2005). La resolución que se puede lograr con este tipo de microscopios es de alrededor de 100 \AA (Levine, 2009) y la energía del haz de electrones suele estar en el rango de 100 V a 100 kV (Kittel, 2005).

La principal aplicación de la MEB es para estudiar materiales bajo una gran magnificación y proveer información sobre los tamaños, formas y composiciones vistas de las superficies sólidas (West, 2014).

2.1.9.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS o EDX), también llamada espectroscopía de energía dispersiva mediante rayos X, es una técnica que opera en modo SEM y hace uso de la emisión característica de rayos X generados cuando los electrones de los orbitales internos de los átomos son ionizados por un bombardeo de alta energía (West, 2014). Un esquema de esto se puede ver en la Figura 20. De acuerdo con Shackelford (2005), en EDS tanto la profundidad del análisis en como el diámetro de la zona analizada es de 1 μm .

En EDS, el espectro completo emitido de rayos X proveniente de la muestra es detectado simultáneamente por un proceso en el que los rayos X son absorbidos por un material semiconductor, como Si o Ge, llevando a la excitación de electrones y la formación de pares electrón-hueco, después, dichos pares son barridos por un voltaje aplicado, que es detectado como un pulso de voltaje que es amplificado y mostrado en pantalla; el punto clave es que el pulso de voltaje es proporcional a la energía de los rayos X entrantes, que es característico de los elementos responsables de la emisión de rayos X (West, 2014).

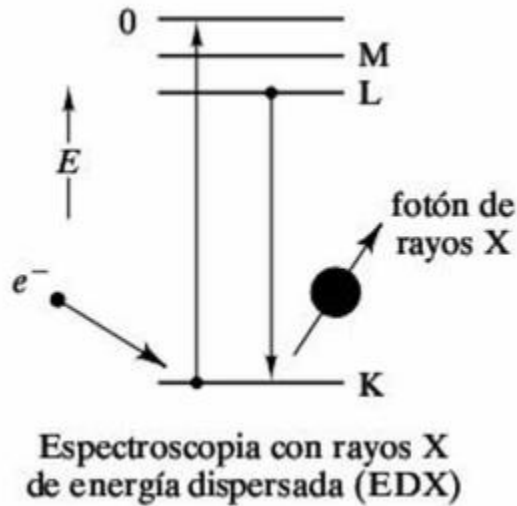


Figura 20. Ejemplo de cómo se producen los rayos X en la técnica EDS (Shackelford, 2005, p. 708).

El análisis de energía dispersiva es más comúnmente cualitativo o semicuantitativo que cuantitativo; el análisis cualitativo depende de la identificación de los picos en la pantalla del analizador que muestran las cuentas acumuladas versus la energía de los rayos X (Cullity, 1978).

2.1.9.4 Métodos de caracterización termoluminiscentes

Curva de brillo: Es la gráfica de la intensidad de la TL, I , como función de la temperatura de la muestra durante una lectura; cada nivel de atrapamiento en el material origina un máximo asociado, entonces, una curva de brillo puede estar formada por varios picos, cada uno relacionado con un nivel de atrapamiento distinto (Furetta, 2003).

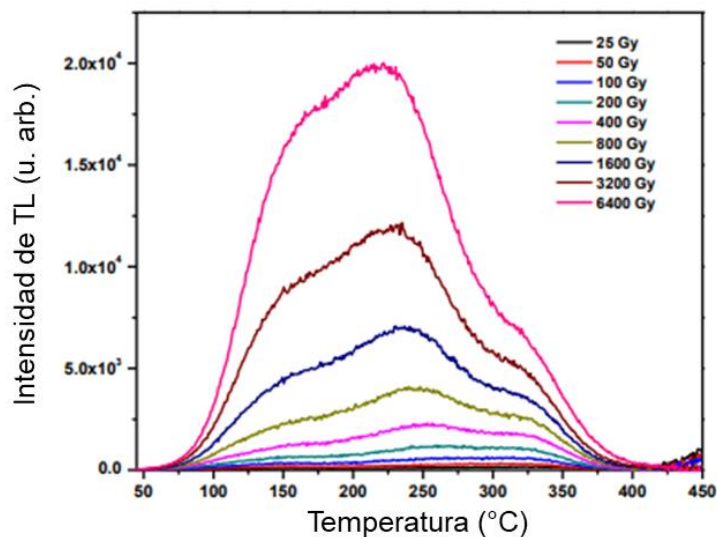


Figura 21. Ejemplo de curvas de brillo; en este caso todas corresponden a una muestra de ZnO excitada a diferentes dosis de radiación (Cruz-Vázquez *et ál.*, 2010).

Respuesta a la dosis: Una cualidad deseable para un detector de TL es que muestra una relación lineal entre la intensidad de TL y la dosis absorbida, un rango no lineal puede llevar a una sobreestimación o subestimación de la dosis absorbida verdadera a la que se expuso el material (McKeever, 1985).

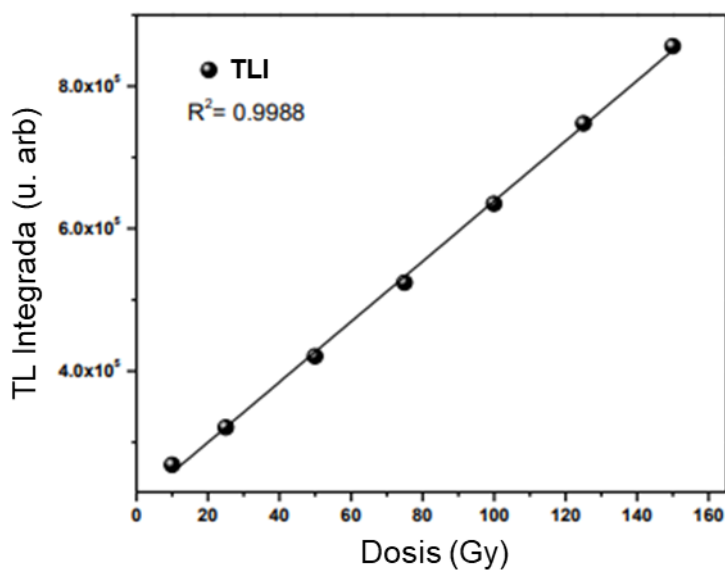


Figura 22. Ejemplo de TL Integrada como función de la dosis para ZnO, mostrando un comportamiento lineal de 10 a 150 Gy (Cruz-Vázquez *et ál.*, 2010).

Desvanecimiento: Una consideración importante en la elección de un detector de TL es determinar qué tan estable es en el ambiente en el que será operado, por lo tanto, se considera importante considerar si la carga dentro de material puede perderse (previo a la lectura) por calor (desvanecimiento térmico), luz, (desvanecimiento óptico) o cualquier otro (desvanecimiento anómalo) (McKeever, 1985).

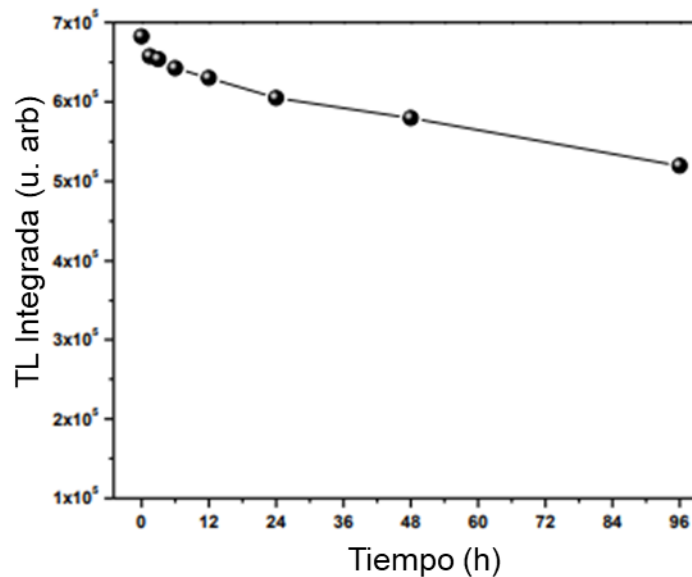


Figura 23. TL Integrada como función del intervalo de tiempo entre irradiación y la lectura de TL en una muestra de ZnO (para todos los casos la dosis fue de 100 Gy) (Cruz-Vázquez *et ál.*, 2010).

2.1.9.5 Fotoluminiscencia

Un sistema tradicional para medir fotoluminiscencia incluye una fuente de amplio espectro, ya sea una combinación de filamento de tungsteno para el espectro visible y una lámpara de deuterio para el UV, o una lámpara de xenón; la emisión de la lámpara se pasa a través de una rejilla monocromadora y así excita la luminiscencia de manera selectiva, después la luminiscencia es recolectada y suministrada a una segunda rejilla también equipada con filtros para analizar la luminiscencia; el detector final puede ser un fotomultiplicador o arreglo de fotodiodos (Edgar, 2017).

CAPÍTULO 3

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.1 Materiales

- Cloruro de Zinc, ZnCl_2 , marca Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$.
- Tiourea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, marca Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99\%$.
- Hidróxido de Sodio, NaOH , marca Merck, pureza de $\geq 98\%$.
- Cloruro de Cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich, pureza $\leq 100\%$.

3.1.2 Métodos

3.1.2.1 Síntesis de ZnO

La síntesis para obtener el polvo de ZnO fue llevada a cabo por un método químico de precipitación controlada a una temperatura constante y posterior tratamiento térmico (TT); para llevar a cabo la reacción usando este método (descrito en la Figura 24) se mezclaron soluciones de ZnCl_2 (16 mM), tiourea (0.1 M) y NaOH (1 M) en un vaso de precipitado dentro de un baño recirculador a $20\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación mecánica usando un agitador de polietileno de alta densidad. La reacción se llevó a cabo por un total de 5.5 horas sin variar la temperatura y la velocidad de agitación.

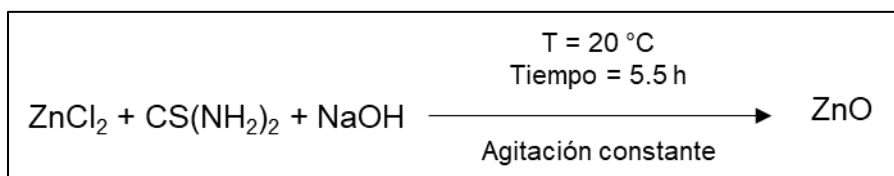


Figura 24. Representación de la reacción llevada a cabo en baño recirculador para obtener ZnO .

El polvo resultante de la reacción se filtró al vacío, se lavó con agua desionizada en un embudo Buchner, posteriormente se dejó secar al vacío el producto durante 3 horas en un horno de vacío a temperatura ambiente.

Una vez que el polvo se secó, se retiró cuidadosamente del filtro con una espátula y se fabricaron pastillas de 0.06 g con una prensa hidráulica a 0.75 toneladas métricas de presión durante 3 minutos. Las pastillas se llevaron a un horno y se les aplicó un TT a 900 °C por 24 horas.

Adicionalmente, el polvo de ZnO sintetizado se sometió a 10 min de molienda en un mortero de ágata y 6 min de molienda en un molino planetario Pulverisette 6 a 300 rpm por 6 min y usando 11 postas de zirconia; después se fabricaron pastillas con este polvo bajo las mismas condiciones de presión y temperatura indicadas anteriormente. Las muestras de óxido de zinc sin molienda se identificaron como “ZnO” y aquellas que sí tenía molienda como “ZnO M”.

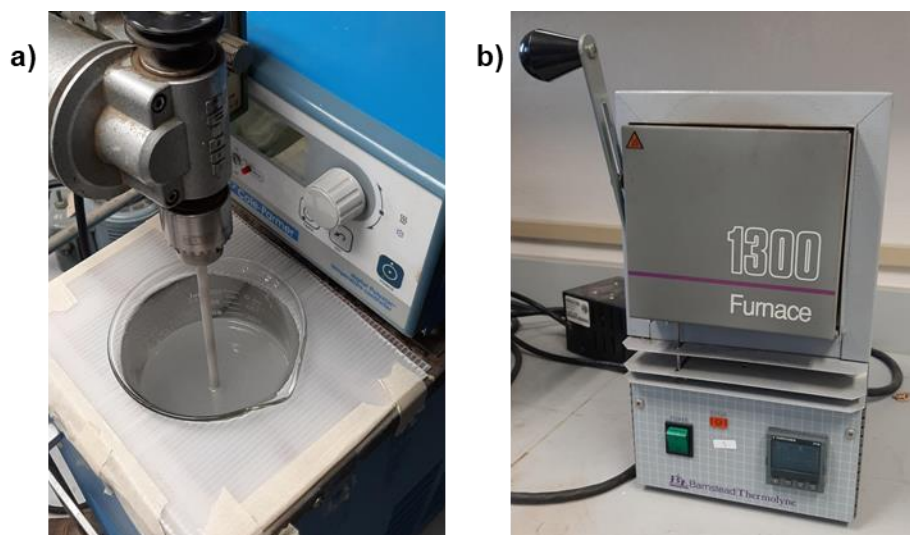


Figura 25. a) Baño con sistema de recirculación en el cual se llevó a cabo la reacción para producir ZnO y b) horno Thermolyne 1300 empleado para el TT de las pastillas.

3.1.2.2 Síntesis de ZnO:Cu

Las muestras de ZnO:Cu se obtuvieron por dos procedimientos, los cuales se describen a continuación:

Para obtener las muestras de ZnO:Cu M1 (dopado con molienda en mortero) se llevó a cabo la síntesis de ZnO puro por el método de precipitación descrito anteriormente, y después se mezcló el polvo seco con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1% en un mortero de ágata por 20 min.

Adicionalmente, se llevó a cabo la síntesis de ZnO:Cu M2 (dopando con molienda en molino planetario); para lo cual se sintetizó ZnO por el método de precipitación química descrito y se mezcló con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1% mediante 10 min de molienda en mortero de ágata seguida de 6 min de molienda en un molino planetario Pulverisette 6 a 300 rpm con 11 postas de zirconia.

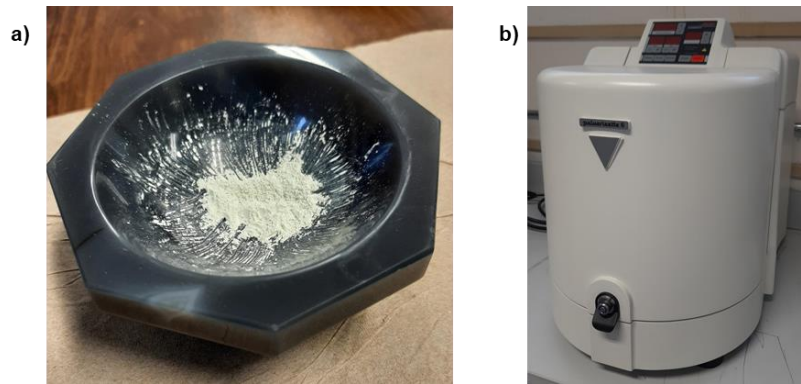


Figura 26. a) Mortero de ágata usado y b) Molino planetario Pulverisette 6.

3.1.3 Caracterización

3.1.3.1 Caracterización termoluminiscente

Se llevó a cabo en un lector de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada marca Risø modelo TL/OSL-DA-20 con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr . La razón de calentamiento para el análisis de las muestras para mediciones de TL fue de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$ en una atmósfera de N_2 .

3.1.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Las imágenes de la morfología superficial por Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y el análisis elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se obtuvieron con un equipo JEOL modelo JSM-5410LV con un detector de energía dispersiva de rayos X marca Oxford.

3.1.3.3 Fotoluminiscencia (FL)

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

3.1.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas en este trabajo fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8ADVANCE ECO, equipado con fuente de cobre K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1 Síntesis de los fósforos

A partir de la reacción entre cloruro de zinc (ZnCl_2), tiourea [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] e hidróxido de sodio (NaOH) se obtuvo un precipitado de tonalidad blanca; una vez que se filtró y se secó por completo adoptó una apariencia ligeramente amarilla.

Las muestras de $\text{ZnO}:\text{Cu}$ M1 y $\text{ZnO}:\text{Cu}$ M2 resultaron ser un polvo fino de apariencia ligeramente amarilla-beige.

Todos los polvos resultaron ser de consistencia fina, con una buena capacidad de aglomeración, por lo que fue posible fabricar pastillas comprimiéndolas en una prensa hidráulica. De forma similar, las pastillas después de salir del TT resultaron ser mecánicamente fuertes y presentaron un color más claro del que tenían antes de proporcionarles el TT.

4.1.2 Caracterización termoluminiscente

4.1.2.1 Efecto del Tratamiento Térmico

En la Figura 27 se muestran las curvas de brillo de ZnO TT a 700 y 900 °C; para efectos de comparación la curva del brillo del ZnO con TT a 700 °C se ha multiplicado por un factor de 40. Es claro que la disminución de la temperatura del tratamiento en la matriz del ZnO puro sintetizado por este método no produce las trampas necesarias en la red cristalina para generar una señal termoluminiscente más intensa. A diferencia de las muestras de ZnO con TT a 700 °C, se puede observar que las muestras de ZnO con TT a 900 °C presentan dos máximos principales a 146 y 351 °C. Debido a lo anterior, los TT posteriores se llevaron a cabo a 900 °C.

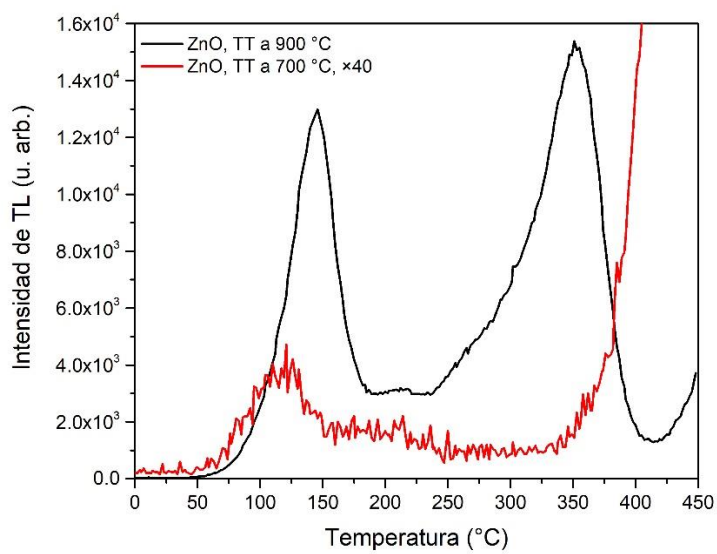


Figura 27. Curvas de brillo de pastillas de ZnO con TT a 700 y 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta. La curva de brillo para ZnO con TT a 700 °C se multiplicó por un factor de 40.

4.1.2.2 Efecto del dopaje con diferente método de molienda

En la Figura 28, se muestran las curvas de brillo de ZnO:Cu M1 TT a 900 °C, y se comparan con las de ZnO y las de ZnO M.

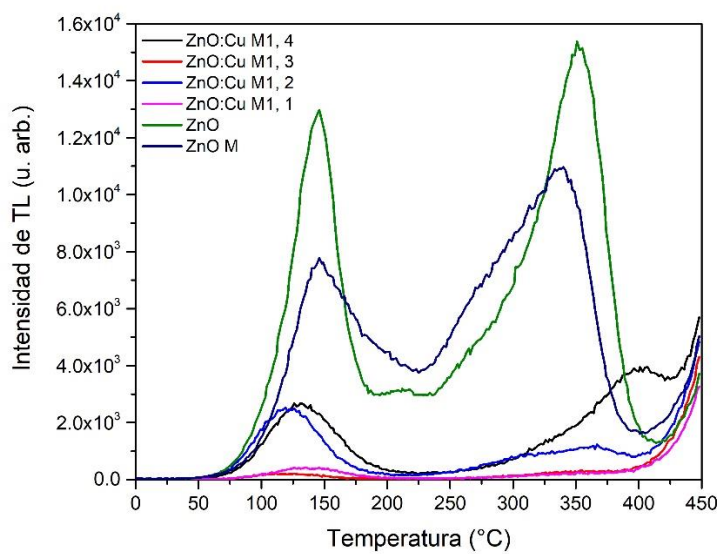


Figura 28. Curvas de brillo de pastillas ZnO:Cu M1 con TT a 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopadas con molienda en mortero de ágata por 20 min (dos intervalos de 10 min) comparadas con la curva de brillo de ZnO y ZnO M.

En esta figura se puede observar que las curvas de brillo de ZnO y ZnO M son similares, presentando dos máximos principales a ~146 y ~345 °C, presentando ligeramente menor intensidad la muestra de ZnO M. Por otra parte, las curvas de brillo del ZnO:Cu M1 presentaron dos máximos, a 124 y 364 °C aproximadamente, en posiciones cercanas a las de ZnO y ZnO M, pero la intensidad de la señal resultó ser menor que la del ZnO en casi un orden de magnitud. Por otra parte, se puede observar que estas muestras presentan una baja reproducibilidad. En el reporte de Öztas (2006) el primer máximo de la curva de brillo de ZnO:Cu se encontraba a 117 °C, casi donde se encuentra el máximo a temperatura baja del ZnO:Cu M1, sin embargo, el segundo máximo de la curva de brillo de ese reporte se encontraba a 196 °C y el segundo máximo del ZnO:Cu M1 se encuentra desplazado a temperaturas más altas; lo que indicaría la existencia de trampas más profundas logradas con la síntesis por medio del método de precipitación controlada.

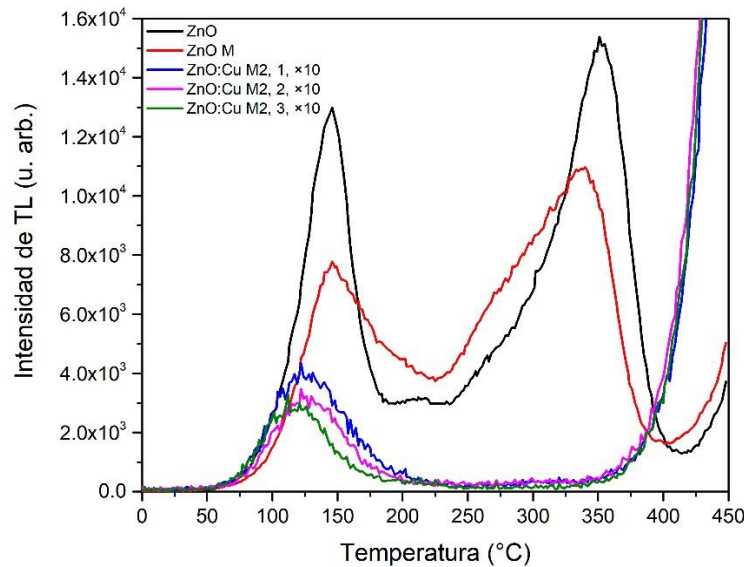


Figura 29. Curvas de brillo multiplicadas por un factor de 10 de pastillas de ZnO:Cu M2 con TT a 900 °C por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopado mediante 10 min de molienda en mortero de ágata y 6 min de molienda en molino planetario comparadas con la curva de brillo de ZnO y ZnO M.

En la Figura 29 se muestran las curvas de brillo de ZnO:Cu M2. En la figura se pueden apreciar que las curvas de brillo correspondientes a ZnO:Cu M2 presentan un máximo principal alrededor de 120 °C, el cual coincide con el máximo a baja temperatura que presenta el ZnO puro. Se puede observar que, a diferencia de las muestras de ZnO:Cu M1, las muestras de ZnO:Cu M2 presentan muy buena reproducibilidad. Así, la molienda mecánica en el molino aumenta claramente la reproducibilidad de las muestras de ZnO:Cu.

Adicionalmente, en todos los casos, se presentó un apagamiento de la señal de TL con la adición del Cu a la matriz del ZnO; esta disminución de la intensidad de TL al agregar cobre como dopante coincide con los estudios llevados a cabo por Fujimoto *et ál.* (2014) y con la disminución de la intensidad de TL reportada por Bedir *et ál.* (2006) cuando la proporción [Cu]/[Zn] era > 3.0%; asimismo, McKeever (1985) menciona el efecto de apagamiento por impurezas, en el cual especifica que el Cu es un elemento que actúa como “extintor” (killer) de la luminiscencia.

Todas las curvas de brillo, tanto de ZnO como ZnO:Cu presentaban máximos a temperaturas $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual es mucho más cercano a lo adecuado en cuanto a la posición de los máximos requerida en la dosimetría de radiaciones ionizantes, a diferencia del reporte de Baur *et ál.* (1974) donde los máximos se localizaban a temperaturas $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 30 se comparan la curva de brillo de ZnO:Cu M1 con la de ZnO:Cu M2. Se puede apreciar que la posición de los máximos se conserva (lo que ocurre también en comparación a los máximos del ZnO puro) y que las intensidades no difieren mucho entre sí. Sin embargo, debido a que las muestras de ZnO:Cu M2 resultaron más reproducibles que las de ZnO:Cu M1, se continuó trabajando con estas muestras.

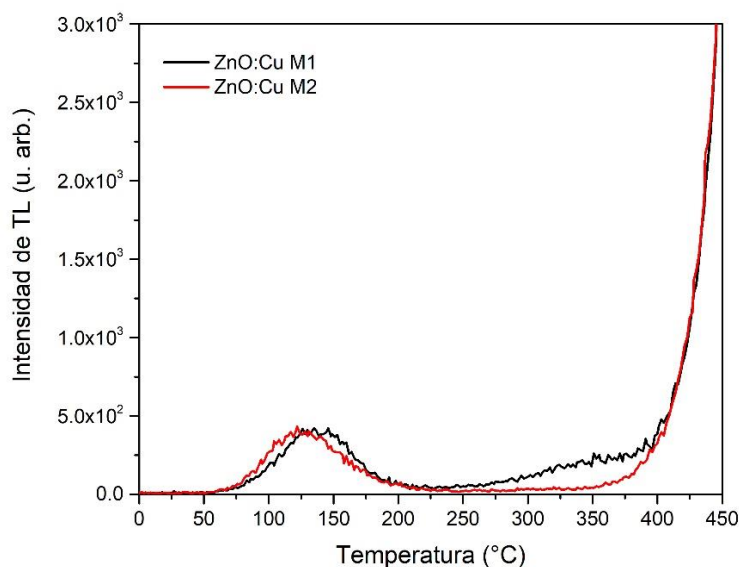


Figura 30. Curvas de brillo de pastillas ZnO:Cu (1%) con TT a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h expuestas a 64 Gy de irradiación con partículas beta dopadas usando mortero de ágata (ZnO:Cu M1) o mortero de ágata y molino planetario (ZnO:Cu M2).

4.1.2.3 Dosimetría

En la Figura 31 se muestran las curvas de brillo en función de la dosis de la muestra ZnO:Cu M2. La muestra se expuso a radiación de partículas beta en el rango de 64

a 4096 Gy. Se puede observar que la señal termoluminiscente aumenta con cada incremento en la dosis a la que se expuso el material para cada uno de los máximos presentes en la curva de brillo, uno de ellos alrededor de 120 °C, otro máximo que aparece a ~285 °C cuando la dosis es > 64 Gy, y un tercer máximo que aparece a ~345 °C cuando la dosis es ≥ 1024 Gy. No existe una variación importante en las posiciones de los máximos al aumentar la dosis, lo que sugiere la presencia de procesos que siguen una cinética de primer orden en la señal de TL del material, indicando que los fenómenos de reatrapamiento de portadores de carga no son predominantes.

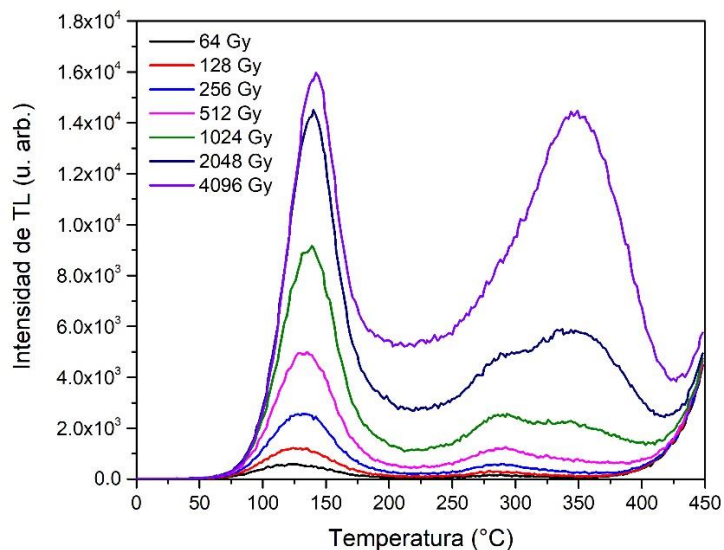


Figura 31. Curvas de brillo de ZnO:Cu M2 con TT a 900 °C por 24 horas (las curvas se obtuvieron después de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 64 a 4096 Gy).

La Figura 32 muestra las curvas de brillo para diferentes dosis de irradiación para la muestra de ZnO M. La señal de TL para cada máximo aumenta conforme se aumenta la dosis de irradiación. Se observa un máximo a ~155 °C que no cambia de posición considerablemente conforme se aumenta la dosis. Además, se observa otro máximo a ~300 °C, el cual conforme aumenta la dosis se intensifica y cambia su posición a temperaturas menores hasta llegar a ~270 °C cuando la muestra se

expone a 4096 Gy, un cambio de temperatura indicativo de la existencia de cinética de segundo orden. Es posible observar otro máximo localizado a ~ 338 °C cuando se expone la muestra a 64 Gy, el cual es menos perceptible conforme se aumenta la dosis de exposición y se vuelve un hombro del máximo de segundo orden.

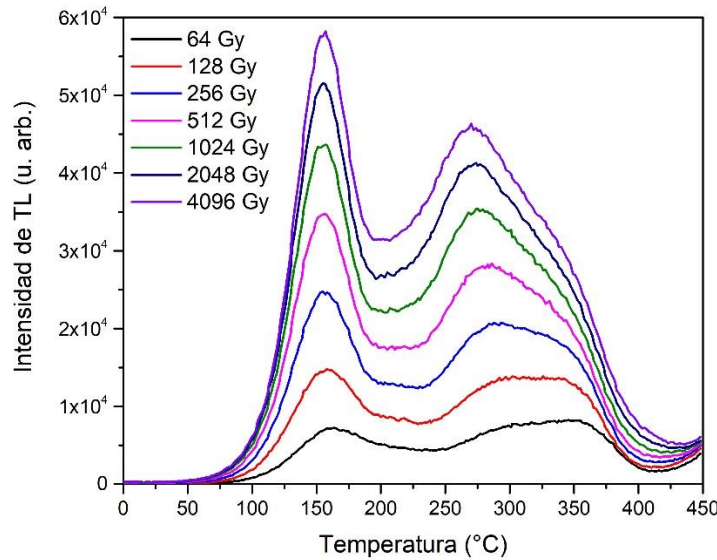


Figura 32. Curvas de brillo de ZnO M con TT a 900 °C en atmósfera de aire (las curvas se obtuvieron después de exponer la muestra a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 64 a 4096 Gy).

Con los datos de la Figura 31 y la Figura 32 se obtuvo la TL Integrada (TLI) que representa el área bajo la curva de brillo, para cada una de las dosis a las que se expusieron las muestras de ZnO:Cu M2 y ZnO M. Estos datos se graficaron en la Figura 33, en la que puede observarse que la muestra de ZnO:Cu M2 presenta una respuesta lineal a la dosis en el intervalo de 64 Gy a 4096 Gy. La muestra sin dopar, ZnO M, presenta una respuesta lineal en un intervalo de dosis de 64 Gy a 256 Gy aproximadamente. Así, el dopaje de ZnO con cobre mejora considerablemente el rango de respuesta lineal del material, lo cual lo perfila como un candidato para su aplicación como dosímetro de radiación de altas dosis, área en la cual existe la mayor carencia de dosímetros comercialmente disponibles. El

rango de linealidad que presenta el ZnO:Cu sintetizado en este trabajo, lo posibilita para ser aplicado como dosímetro en las áreas de operación y calibración de equipos de irradiación industrial [National Institute of Standards and Technology (NIST), 2021], en la terapia de radiación (Spratt *et ál.*, 2014) y en la irradiación de alimentos (International Atomic Energy Agency, 2002).

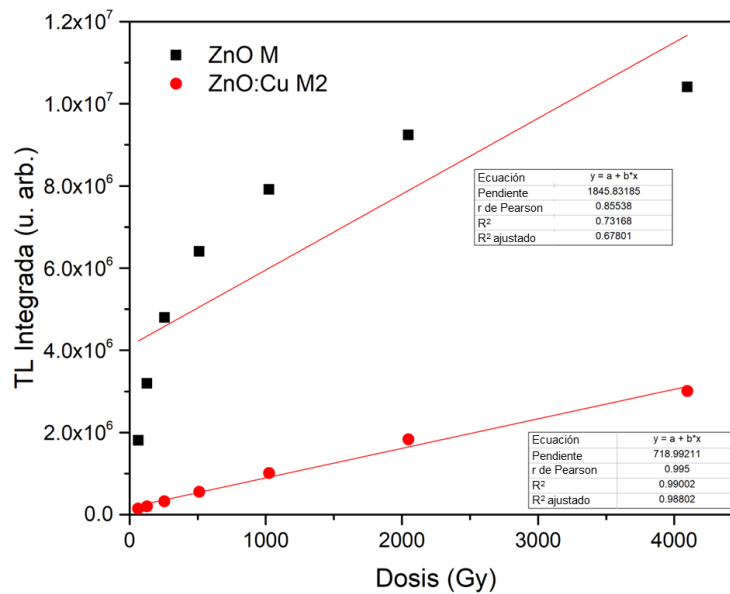


Figura 33. TLI de ZnO:Cu M2 y ZnO M en función de la dosis de irradiación con partículas beta en el rango de 64 Gy a 4096 Gy.

4.1.2.4 Reusabilidad

Para el estudio de reusabilidad las muestras de ZnO M y ZnO:Cu M2 se expusieron a 10 ciclos de irradiación-lectura de TL, exponiendo las muestras a una dosis de 256 Gy con partículas beta en cada ciclo. Previamente a estas mediciones, ambas muestras recibieron un tratamiento térmico a 300 °C por 30 min seguido de enfriamiento rápido para estabilizarlas. Los resultados obtenidos en los diez ciclos de irradiación – lectura de TL se presentan en la Figura 34. Para la muestra de ZnO M la desviación estándar de la TLI fue de 0.0079 (0.79 %), y se calculó una dosis mínima detectable de 0.068 Gy. Para el ZnO:Cu M2 la desviación estándar fue de

0.0135 (1.35 %) con una dosis mínima detectable de 0.536 Gy. Ambos valores de las desviaciones estándar son adecuados en dosimetría.

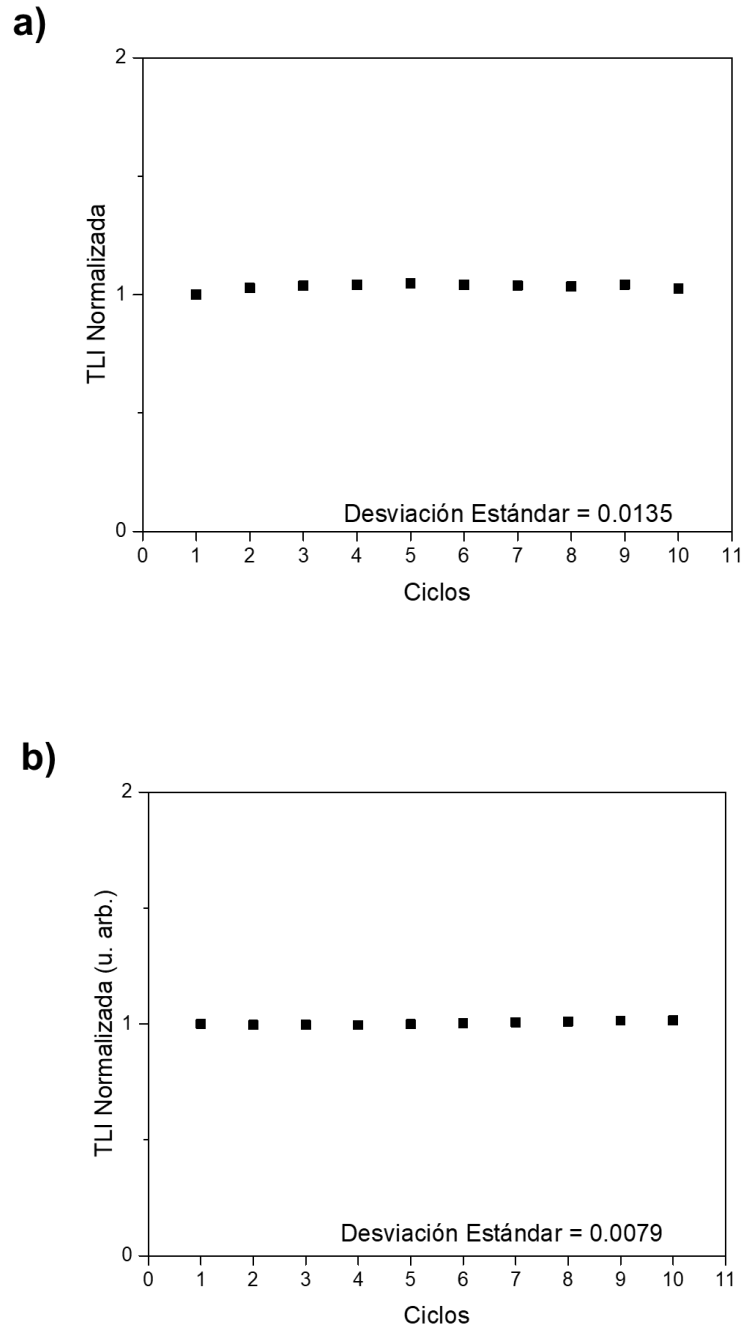


Figura 34. TLI normalizada de a) ZnO:Cu M2 y b) ZnO M en función del número de ciclos de irradiación-lectura de TL.

4.1.2.5 Desvanecimiento de la termoluminiscencia

Para que un material sea útil como dosímetro termoluminiscente, es importante que el material pueda almacenar la información sobre la energía de radiación que ha absorbido. Por lo anterior, se estudió el desvanecimiento de la TL en función del intervalo de tiempo transcurrido entre la irradiación y correspondiente lectura de TL, para intervalos de tiempo de 0, 1, 2 y 3 días. Los resultados para las muestras de ZnO M y ZnO:Cu M2 se muestran en la Figura 35. Puede observarse en las figuras 35 a) y 35 b) que, para ambas muestras, el máximo a menor temperatura se desplaza a temperaturas más altas conforme aumenta el tiempo entre irradiación y lectura, como resultado de la liberación de portadores de carga de las trampas menos profundas. En la figura 35 c) se observa que el ZnO M mantiene un porcentaje del ~69 % de su señal de TL después de tres días, mientras que el ZnO:Cu M2 mantiene ~52 % de la señal.

Resulta notable que, para ambas muestras, la intensidad de la TL a temperaturas mayores que 225 °C presenta cambios menores, por lo que resulta conveniente considerar la región de interés dosimétrico en ese rango de temperaturas. Por lo anterior, en las figuras 36 a) y 36 b) se muestran las curvas de brillo de ambas muestras en el intervalo de temperatura de 225 a 375 °C, y en la figura 36 c) se muestra la TLI correspondiente, pudiéndose apreciar una notable estabilidad de la TLI del ZnO:Cu, la cual presenta un decaimiento de solo 5.0 % entre el tercer y séptimo día después de la exposición a irradiación, siendo menor que el decaimiento de la TLI del ZnO en ese mismo tiempo. En este intervalo no se consideró la TL a temperaturas mayores que 375 °C debido a la radiación térmica por al calentamiento de la muestra. De la comparación entre las figuras 35 c) y 36 c), observamos que, al seleccionar adecuadamente el intervalo de temperaturas para obtener la TLI, aumenta de manera importante el porcentaje de señal que se mantiene para el ZnO:Cu después de siete días: de 52 % a 72 %. Este resultado le confiere a ZnO:Cu una característica importante para ser propuesto como un material de interés para el desarrollo de dosímetros termoluminiscentes

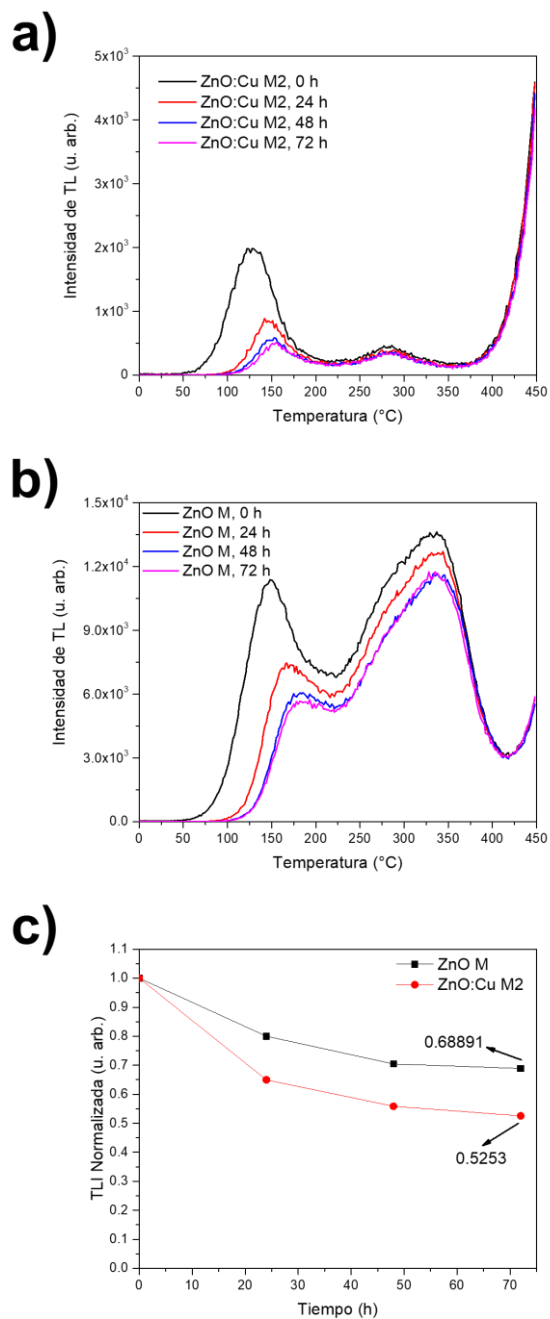


Figura 35. Curvas de brillo de muestras de a) ZnO:Cu M2 e b) ZnO M expuestas a 256 Gy de irradiación con partículas beta obtenidas a diferentes tiempos entre irradiación y la correspondiente lectura de TL; c) TLI Normalizada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL para muestras de ZnO:Cu M2 y ZnO M.

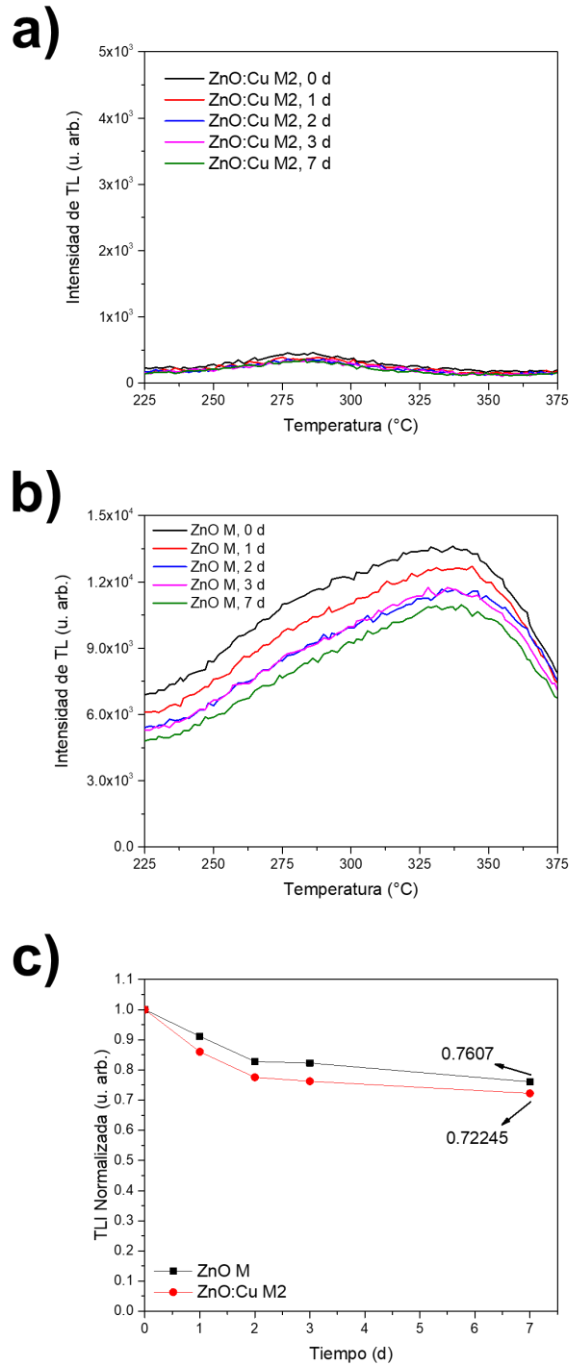


Figura 36. Curvas de brillo de muestras de a) ZnO:Cu M2 e b) ZnO M expuestas a 256 Gy de irradiación con partículas beta obtenidas a diferentes tiempos entre irradiación y la correspondiente lectura de TL analizadas en el rango de 225 a 375 °C; c) TLI Normalizada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura de TL para muestras de ZnO:Cu M2 y ZnO M analizando el intervalo de temperatura de 225 a 375 °C.

4.1.3 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y caracterización elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La Figura 37 muestra las imágenes obtenidas por MEB de muestras de ZnO y ZnO:Cu. Se puede observar que las muestras de ZnO M y ZnO:Cu M2, que fueron molidas en molino planetario, presentaron un tamaño de partícula menor y un mejor sinterizado que aquellas que no se molieron, o que las que se molieron solamente con mortero. En general, el tamaño de partículas para todas muestras fue $< 2 \mu\text{m}$.

En la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis elemental obtenido mediante EDS de ZnO, ZnO M, ZnO:Cu M1 y ZnO:Cu M2 con TT a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Para todas las muestras, los porcentajes atómicos en peso coinciden con los calculados teóricamente, y se evidencia la presencia de Cu en las muestras dopadas.

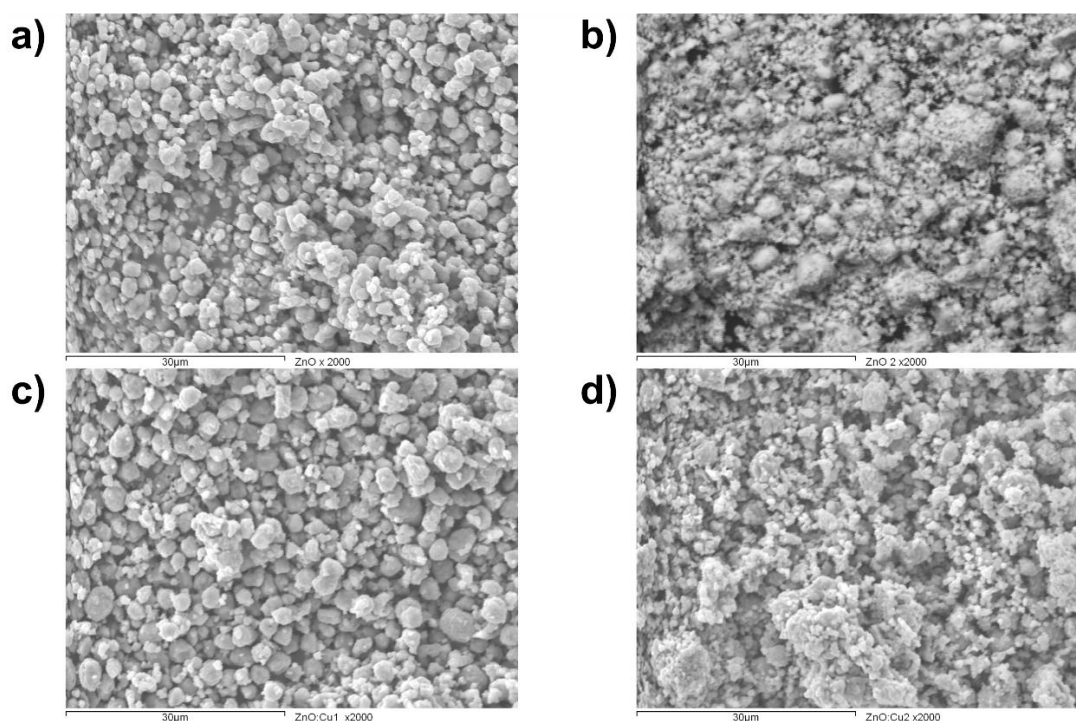


Figura 37. Imágenes de MEB de las muestras de a) ZnO, b) ZnO M, c) ZnO:Cu M1 y ZnO:Cu M2; todas las muestras poseen un TT llevado a cabo a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental por EDS de las muestras de ZnO y ZnO:Cu.

Elemento	Porcentaje en peso					
	EDS - ZnO	EDS - ZnO M	Teórico - ZnO	EDS - ZnO:Cu M1	EDS - ZnO:Cu M2	Teórico - ZnO:Cu 1%
Zn	80	80	80	79	79	79
O	20	20	20	20	20	20
Cu	-	-	-	1	1	1
Total	100	100	100	100	100	100

4.1.4 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 38 se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras ZnO M y ZnO:Cu M2; ambas poseen molienda antes del TT que consistió en 10 min de molienda en un mortero de ágata previos a 6 min de molienda en un molino planetario, el subsecuente TT para ambas muestras se llevó a cabo a 900 °C por 24 h en atmósfera de aire. Se puede observar que, en ambas muestras, los picos corresponden a los de la fase zincita del ZnO (ICDD No. 36-1451). La muestra de ZnO:Cu M2 no presentó picos adicionales a los de zincita, descartando la presencia de otros materiales mezclados, tales como CuO.

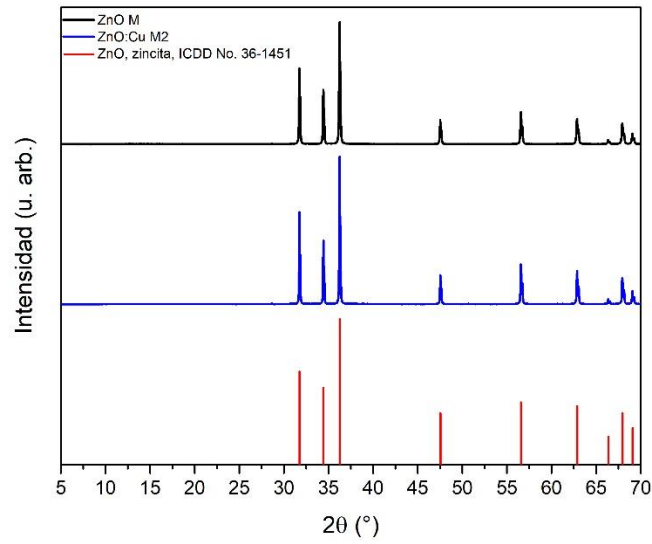


Figura 38. Patrones de DRX de polvos de ZnO M y ZnO:Cu M2, correspondientes a muestras sometidas a molienda en mortero de ágata por 10 min y molino planetario por 6 min y a un TT de 900 °C por 24 h; se comparan los difractogramas con la referencia del ZnO en fase zincita (ICDD No. 36-1451).

4.1.5 Caracterización Fotoluminiscente

La Figura 39 muestra los espectros de fotoluminiscencia del ZnO y del ZnO:Cu M2. Las dos muestras se sometieron a TT de 900 °C por 24 horas en atmósfera de aire. Las mediciones se llevaron a cabo a una longitud de onda de excitación de 360 nm.

El espectro de fotoluminiscencia para el ZnO muestra una banda ancha centrada a ~510 nm en la región verde del espectro visible. La banda puede ser atribuida a la recombinación de electrones en vacancias de oxígeno con huecos foto-excitados en la banda de valencia (Vanheusden *et ál.*, 1996b), esto debido a que se ha encontrado una buena correlación entre la concentración de portadores libres, la densidad de vacancias de oxígeno ionizadas individualmente (singly ionized) y la emisión verde del ZnO comercial en polvo con diferentes tamaños de partícula (Vanheusden, Seager, Warren, Tallant, y Voigt, 1996a); otra explicación es que la banda se debe a una transición electrónica entre un nivel donador de zinc intersticial debajo de la banda de conducción con un nivel aceptor causado por una vacancia de zinc sobre la banda de valencia (Reddy *et ál.*, 2011).

El espectro de fotoluminiscencia de ZnO:Cu M2, comparado con el de ZnO, muestra un desplazamiento de la señal hacia el UV, observándose un máximo alrededor de los 493 nm, y un apagamiento de la intensidad de la banda.

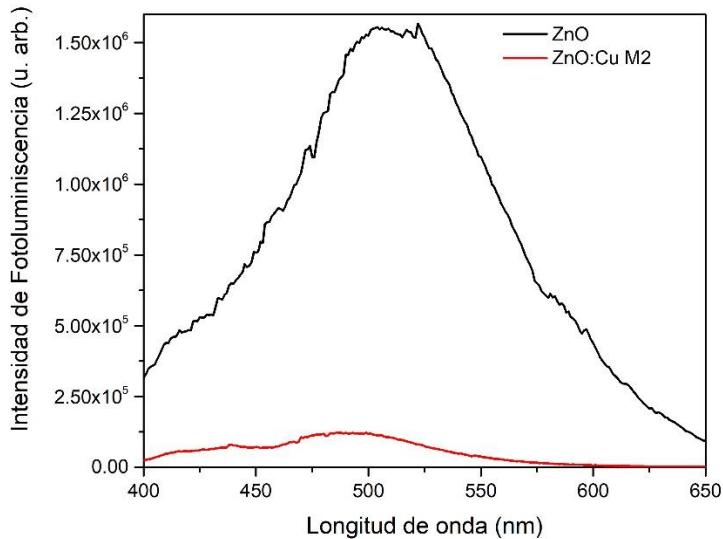


Figura 39. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO comparado con el de ZnO:Cu M2 dopado con molienda de 10 min en mortero de ágata seguida de 6 min en molino planetario.

Los resultados anteriores concuerdan con los reportados en la literatura, en la cual se reporta un apagamiento de la señal fotoluminiscente en el verde al dopar con Cu (Elilarassi y Chandrasekaran, 2010; Koao, Dejene y Swart, 2014; Yu, Lai, Cheng, Zheng, y Chen, 2015; Ilves, Zuev, Murzakaev y Sokovnin, 2019).

Vinitha *et ál.* (2021) atribuyen la disminución de la intensidad de la señal fotoluminiscente en ZnO:Cu a la dispersión de la radiación de excitación por mecanismos de recombinación no radiativos, y reportaron que los átomos de Cu adsorbidos en la superficie causan la disminución en la intensidad de fotoluminiscencia en el visible conforme se aumenta el contenido de Cu. Adicionalmente, Koao *et ál.* (2014) reportaron que la disminución de la intensidad de la banda ancha en el verde puede indicar una reducción en los estados de los defectos de superficie como resultado del dopaje y un incremento de las

recombinaciones no radiativas, y que una existencia de aglomerados Cu-Cu en la red del ZnO puede causar la disminución de la intensidad luminiscente.

Los resultados anteriores indican que el cobre está incorporándose como dopante en la matriz de ZnO obtenido en el presente trabajo.

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos de ZnO y ZnO:Cu mediante un método químico de precipitación controlada con diferentes condiciones de molienda y con TT en atmósfera de aire, con estructura cristalina que coincide con la de ZnO en fase zincita. Las muestras que fueron molidas en molino planetario presentaron un tamaño de partícula menor y un mejor sinterizado. El apagamiento de la señal de fotoluminiscencia en el espectro de emisión indica que el Cu se incorporó como dopante en la matriz de ZnO. Este resultado está respaldado por el análisis químico obtenido por EDS.

Las curvas de brillo más intensas para el ZnO sintetizado mediante el método de precipitación controlada se obtuvieron aplicando TT a una temperatura de 900 °C en comparación a las obtenidas a 700 °C.

Las curvas de brillo de las muestras de ZnO:Cu M2 presentaron una reproducibilidad mayor que las de ZnO:Cu M1.

Tanto las muestras de ZnO como las de ZnO:Cu presentaron máximos situados alrededor de ~150 °C, ~290 °C y ~340 °C.

El dopaje de ZnO con Cu aumenta considerablemente el rango de respuesta lineal a la dosis (64 a 256 Gy para ZnO, y 64 a 4096 Gy para ZnO:Cu). Así, el ZnO:Cu M2 se perfila como un candidato para dosímetro de radiación de altas dosis, área en la que existe la mayor carencia de dosímetros comerciales.

El rango de linealidad que presenta el ZnO:Cu sintetizado en este trabajo permitiría su uso como dosímetro en las áreas de radioterapia, tratamiento de alimentos con radiación y procesos de irradiación industriales.

Las mediciones de irradiación-lectura para estimar la reproducibilidad del material indicaron una buena estabilidad tanto para ZnO M como para ZnO:Cu M2 con una dosis mínima detectable de 0.068 Gy para ZnO M y 0.536 Gy para ZnO:Cu M2.

Las curvas de brillo de las muestras de ZnO y de ZnO:Cu no presentan disminución de la TL a temperaturas mayores que 225 °C después de 48 horas después de haber sido irradiadas, lo que sugiere que ese rango de temperaturas es adecuado para dosimetría.

ZnO M y ZnO:Cu M2 conservaron el 76 % y el 72 % de la TLI, respectivamente, otra característica que los perfila como buenos candidatos para dosimetría de radiaciones.

5.2 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar la respuesta de TL del ZnO:Cu usando porcentajes que sean $< 1\%$ de Cu.
- Llevar a cabo la deconvolución de las curvas de brillo para el ZnO:Cu con el fin de estudiar los máximos que componen a la curva y sus parámetros cinéticos, teniendo así un mejor entendimiento del fenómeno de TL.

REFERENCIAS

- Askeland, D. R. & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. D.F., México: Cengage Learning.
- Atkins, P. & de Paula, J. (2010). *Physical chemistry*. Nueva York, E.U.A.: W. H. Freeman and Company.
- Avilés-Monreal, R., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., & Brown, F. (2018). Thermoluminescence of ZnO: Na phosphors exposed to beta particle irradiation. *Optical Materials*, 83, 78-81.
- Azorin, J. (2014). Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, 187-191.
- Ball, D. W. (2004). *Fisicoquímica*. D.F., México: Cengage Learning.
- Baur, G., v. Freydorf, E., & Koschel, W. H. (1974). Luminescent transitions and conductivity in zinc oxide. *physica status solidi (a)*, 21(1), 247-251.
- Bedir, M., Öztas, M., Yazici, A. N., & Kafadar, E. V. (2006). Characterization of undoped and Cu-doped ZnO thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis. *Chinese Physics Letters*, 23(4), 939.
- Borbón-Nuñez, H. A., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Kitis, G., Furetta, C., & Castaño, V. M. (2014). Thermoluminescence properties of sintered ZnO. *Optical Materials*, 37, 398-403.
- BurrueI-Ibarra, S. E., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Martínez-Castelo, J. R., García Haro, A. R., & Orante-Barrón, V. R. (2013). Synthesis and thermoluminescent properties of new ZnO phosphors. In *Materials Science Forum* (Vol. 755, pp. 139-144). Trans Tech Publications Ltd.
- Brown, P. D. (2017) Structural Characterization. En: S. Kasap y P. Capper (eds), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. (pp. 385-412). Springer. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_38.
- Chang, R. (2010). *Química*. D.F., México: McGraw-Hill.
- Chang, R. & Thoman, J. W. Jr. (2014). *Physical chemistry for the chemical sciences*. Canadá: University Science Books.

- Cruz-Vázquez, C., Borbón-Nuñez, H. A., Bernal, R., Gaspar-Armenta, J. A., & Castaño, V. M. (2014). Thermally stimulated luminescence of Mg-doped ZnO Nanophosphors. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 169(5), 380-387.
- Cruz-Vázquez, C., Borbón-Nuñez, H. A., Orante-Barrón, V. R., Burruel-Ibarra, S. E., Castaño, V. M., & Bernal, R. (2010). Synthesis and thermoluminescence of new ZnO phosphors. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1278.
- Cruz-Vázquez, C., Burruel-Ibarra, S. E., Grijalva-Monteverde, H., Barbosa-Flores, M., & Bernal, R. (2004). Dosimetría Termoluminiscente de nuevos Fósforos de ZnO Expuestos a la Radiación Beta. In *Memorias del XVII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, Edit. por Innovación Editorial Lagares* (pp. 67-72).
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. E. U. A.: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- De Muer, D., & Maenhout-Van der Vorst, W. (1968). Thermoluminescence of ZnO powder. *Physica*, 39(1), 123-132.
- Edgar, A. (2017) Luminescent Materials. En: S. Kasap y P. Capper (eds), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. (pp. 997-1012). Springer. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_38.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2010). Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(11), 1168-1173.
- Fujimoto, Y., Yanagida, T., Miyamoto, M., Sekiwa, H., & Chani, V. (2014). Scintillation and dosimetric properties of Cu-doped zinc oxide thin films. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 12, 275-278.
- Furetta, C. (2003). *Handbook of Thermoluminescence*. Nueva Jersey, E. U. A.: World Scientific Publishing.
- Garlick, G. F. J., & Wilkins, M. H. F. (1945). Short period phosphorescence and electron traps. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 184(999), 408-433.

- Hodes, G. (2003). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Nueva York, E. U. A.: Marcel Dekker, Inc.
- Ilves, V. G., Zuev, M. G., Murzakaev, A. M., & Sokovnin, S. Y. (2019). Investigation of structural, magnetic and luminescent properties of weakly-doped ZnOCu nanopowders, produced by the pulsed electron beam evaporation. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 200-212.
- International Atomic Energy Agency. (2002). *Dosimetry for Food Irradiation*. Vienna, Austria: Autor.
- Iriqui Razcón, J. L., Vázquez, C. C., Bernal, R., Borbón Nuñez, H. A., & Castaño, V. M. (2017). Novel ZnO: Li phosphors for electronics and dosimetry applications. *Electronic Materials Letters*, 13(1), 25-28.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. E.U.A.: John Wiley & Sons.
- Koao, L. F., Dejene, B. F., & Swart, H. C. (2014). The effect of Cu²⁺ on structure, morphology and optical properties of flower-like ZnO synthesized using the chemical bath deposition method. *Physica B: Condensed Matter*, 439, 173-176.
- Levine, I. N. (2009). *Physical chemistry*. Nueva York, E. U. A.: McGraw-Hill.
- McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. E.U.A.: Cambridge University Press.
- Miura, N. (2007). Chapter seven - sections one and two Phosphors for X-ray and ionizing radiation [Capítulo siete – secciones uno y dos Fósforos para rayos X y radiación ionizante]. En W. M. Yen, S. Shionoya y H. Yamamoto (Eds.), *Phosphor handbook*, (pp. 619-636). Boca Raton, E.U.A.: Taylor & Francis Group.
- National Institute of Standards and Technology. (2021). *Calibration Services: High-Dose Dosimetry*. Gaithersburg, EUA.: Autor. Recuperado de: <https://www.nist.gov/programs-projects/calibration-services-high-dose-dosimetry#:~:text=The%20high%2Ddose%20dosimetry%20program,is%20traceable%20to%20NIST%20standards>.

- Öztas, M. (2006). Characteristics of annealed ZnO: Cu nanoparticles prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(11), 937-941.
- Pusawale, S. N. (2021) Chapter 1 Progress in Solution-processed Mixed Oxides. En: F. I. Ezema, C. D. Lokhande y R. Jose (eds), *Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films*. (pp. 1-28). Springer.
- Real Academia Española. (2022). Radiación. Recuperado de: <https://dle.rae.es/radiaci%C3%B3n>.
- Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Chakradhar, R. P. S., Shivakumara, C., Rao, J. L., & Nagabhushana, B. M. (2011). Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5349-5355.
- Serway, R. A. y Jewett, J. W. Jr. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con Física Moderna. Volumen 2*. México: Cengage Learning.
- Shackelford, J. F. (2005). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Madrid, España: Pearson Education.
- Shionoya, S. (2007a). Chapter One Introduction to the handbook [Capítulo Uno Introducción al manual]. En W. M. Yen, S.Shionoya y H. Yamamoto (Eds.), *Phosphor handbook*, (pp. 3-8). Boca Raton, E.U.A.: Taylor & Francis Group.
- Shionoya, S. (2007b). Chapter three – section seven Principal phosphor materials and their optical properties [Capítulo tres – sección siete Materiales fósforos principales y sus propiedades ópticas]. En W. M. Yen, S.Shionoya y H. Yamamoto (Eds.), *Phosphor handbook*, (pp. 247-274). Boca Raton, E.U.A.: Taylor & Francis Group.
- Spratt, D. E., Zumsteg, Z. S., Ghadjar, P., Kollmeier, M. A., Pei, X., Cohen, G., ... & Zelefsky, M. J. (2014). Comparison of high-dose (86.4 Gy) IMRT vs combined brachytherapy plus IMRT for intermediate-risk prostate cancer. *BJU international*, 114(3), 360-367.

- Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. T., Tallant, D. R., & Voigt, J. A. (1996a). Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied physics letters*, 68(3), 403-405.
- Vanheusden, K., Warren, W. L., Seager, C. H., Tallant, D. R., Voigt, J. A., & Gnade, B. E. (1996b). Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, 79(10), 7983-7990.
- Vinitha, V., Preeyanghaa, M., Vinesh, V., Dhanalakshmi, R., Neppolian, B., & Sivamurugan, V. (2021). Two is better than one: catalytic, sensing and optical applications of doped zinc oxide nanostructures. *Emergent Materials*, 4(5), 1093-1124.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons.
- Yu, J. L., Lai, Y. F., Cheng, S. Y., Zheng, Q., & Chen, Y. H. (2015). Temperature-dependent photoluminescence and Raman investigation of Cu-incorporated ZnO nanorods. *Journal of Luminescence*, 161, 330-334.

ANEXOS



Anexo 1. Constancia por participar en el “4th International Forum on Advances in Radiation Physics” con el trabajo titulado “ZnO:Cu as a high dosage thermoluminescence dosimeter”.