



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



*CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA UNIDAD LEGARIA*

*Desarrollo y caracterización del $TiO_2:Mn$ para ser
empleado como dosímetro TL en aplicaciones médicas de
las radiaciones ionizantes*

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

JUAN CARLOS AZORÍN VEGA

DIRECTORES

DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS

DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

México D. F. de 2007



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

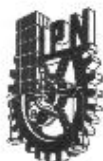
CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 12 del mes de diciembre del año 2007, el (la) que suscribe Juan Carlos Azorín Vega alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro gg, adscrito a CICATA-LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Antonio Calderón Arenas y cede los derechos del trabajo intitulado DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL TiO2 PARA SER UTILIZADO COMO DOSÍMETRO EN APLICACIONES MEDICAS DE LAS RADIACIONES IONIZANTES, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección aspran@prodigy.net.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



JUAN CARLOS AZORIN VEGA
Nombre y firma



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 28 del mes de noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: "**Desarrollo y caracterización del TiO₂:Mg para ser utilizado como dosímetro en aplicaciones médicas de las radiaciones ionizantes.**"

Presentada por el alumna:

AZORÍN
Apellido paterno

VEGA
materno

JUAN CARLOS
nombre(s)

Con registro:

A	0	4	0	1	4	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

El Director de Tesis

Dr. José Antonio Calderón Arenas

El Director de Tesis

Dr. Manuel García Hipólito

Dr. Juan Azorín Nieto

Dr. Juan Azorín Nieto

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. José Guzmán Mendoza

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Gongora
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN

ÍNDICE

GLOSARIO

TÍTULO Y RESUMEN

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

JUSTIFICACIÓN

OBJETIVO

MATERIALES Y MÉTODOS

- A. Preparación de las muestras
- B. Caracterización estructural
 - Técnicas de caracterización
 - B1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - B2. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)
 - B3. Difracción de rayos-X
- C. Determinación de las propiedades termoluminiscentes
 - E1. Curva de brillo
 - E2. Orden de la cinética
 - E3. Energía de activación y factor de frecuencia
 - E4. Respuesta en función de la dosis
 - E5. Desvanecimiento
 - E6. Reproducibilidad
- D. Consideraciones teóricas sobre el fenómeno de termoluminiscencia
 - F1. Luminiscencia
 - F2. Determinación de parámetros cinéticos

RESULTADOS Y ANÁLISIS

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

“Obtención y caracterización del $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ para ser utilizado como dosímetro en aplicaciones médicas de las radiaciones ionizantes”

Resumen

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos del desarrollo y caracterización de dosímetros termoluminiscentes basados en TiO_2 para ser usados en exposiciones clínicas de rayos-X, en estudios de mamografía, densitometría ósea, y radiología dental.

Se utilizó este material debido a que es ópticamente inerte, es barato y de fácil fabricación. Este material resultó ser bastante sensible a radiación ionizante de bajas energías, debido a que su gap es de 2.2 eV; lo cual también lo hace también sensible a la radiación ultravioleta.

Se obtuvieron muestras de $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ mediante el método de co-precipitación, obteniendo cristales recocidos a distintas temperaturas, los cuales mostraron diferentes características de sensibilidad a la radiación.

La respuesta de los materiales obtenidos varía en función de la concentración del dopante, así como de las diferentes condiciones de tratamiento térmico, el cual se controló mediante una parrilla de baño de estaño.

El material que presentó mejor respuesta TL al ser irradiado con radiación gamma de ^{137}Cs fue aquel cuya concentración de dopante fue del 10 %. La respuesta en función de la dosis de este material resultó lineal en el intervalo de dosis de 5 a 100 Gy.

“Obtention and characterization of TiO_2 : Mn to be used as a dosimeter in the medical applications of ionizing radiation”

Abstract

This work presents the results obtained of the development and characterization of TiO_2 based thermoluminescent dosimeters to be used for X-rays clinical exposures in mammography, bone densitometry and dental radiology.

We used this material due that it is optically inactive, economical and easy preparation. This material resulted sensitive to low energy ionizing radiation due that it has a gap of 2.2 eV. This characteristic made it sensitive to UV radiation too.

Samples of TiO_2 :Mn were obtained by means of the co-precipitation method obtaining crystals which were annealed at different temperatures exhibiting different sensitivity characteristics to radiation.

The TL response of the obtained materials varies as a function of the dopant concentration, as well as the different thermal treatments which were controlled by means of a tin bath hot plate.

The material which presented the best TL response to ^{137}Cs gamma radiation was that doped at 10%. The TL response of this material as a function of dose was linear in the dose range of 5 to 100 Gy.

GLOSARIO

ACTIVADOR. Ion de distinta especie a los componentes de la matriz que propicia o genera la emisión de radiación, principalmente visible, después de una excitación previa.

ALARA. Acrónimo anglosajón de las palabras AS LOW AS REASONABLE ACHIEVABLE; concepto empleado en protección radiológica que se refiere a que las dosis justificables deben mantenerse tan bajas como razonablemente pueda lograrse.

ANODO. Dispositivo metálico polarizado positivamente hacia el cual son acelerados electrones para generar rayos – X por frenado.

BREMSSTRAHLUNG. Palabra de origen alemán que significa frenado y se utiliza para describir a la radiación electromagnética producida al acelerar electrones hacia la vecindad de un campo Coulombiano alrededor del núcleo.

CAPA HEMIRREDUCTORA (CHR). Espesor de un material que al interponerse entre un haz útil de rayos X atenúa la intensidad de la radiación al 50 % de su valor inicial. El valor de la capa hemirreductora es característico para cada material y cada tensión aplicada al tubo de rayos X. Se excluye la contribución de toda la radiación dispersa que no sea la que se encuentra presente desde el inicio en el haz bajo estudio.

CENTROS DE RECOMBINACIÓN Y TRAMPAS. Al excitar algún material luminiscente, los portadores de carga producidos (electrones y agujeros) pueden llegar a ser atrapados en determinados sitios o niveles electrónicos, por cierto tiempo. Si después de la captura de un portador de determinado tipo (electrón o agujero) la probabilidad de que se vuelva a excitar es mayor que la captura de un portador de tipo opuesto, entonces el sitio es

una trampa. Si por el contrario, la captura de un portador de un tipo es seguida por la captura de un portador del tipo opuesto entonces el sitio es predominantemente un centro de recombinación. En el centro de recombinación se aniquilan el electrón y el agujero, dando lugar a la emisión de un fotón. Dicho de otra manera, para una trampa, la sección eficaz de captura de un tipo de portador es mucho mayor que aquella para el tipo opuesto, mientras que un centro de recombinación tiene una sección eficaz de captura grande para ambos tipos de portadores.

DOSIS ABSORBIDA. Es el valor esperado de la energía impartida por unidad de masa de un volumen infinitesimal. La dosis absorbida es una magnitud válida para partículas de todo tipo. Está definida como el cociente de $d\varepsilon$ por dm donde $d\varepsilon$ es la energía media impartida por la radiación ionizante en un material de masa dm .

DOSÍMETRO TERMOLUMINISCENTE. Cristal compuesto por un material sensible a la radiación, que al recibir calor emite luz, la cual es proporcional a la radiación recibida.

ELECTRÓN. Partícula subatómica de carga negativa, se localiza en orbitales alrededor del núcleo atómico cuya carga es positiva.

ESPECTRO DE EXCITACIÓN. Gráfica que muestra la intensidad relativa de la emisión de luz de un material luminiscente como función de la longitud de onda de excitación. En algunos casos, la información proporcionada por un espectro de excitación es semejante a aquella proporcionada por el espectro de absorción correspondiente.

ESPECTRO DE EMISIÓN. Una vez que un material luminiscente ha sido excitado, se observa luz proveniente de la “relajación” del material. A la gráfica de la intensidad de la

luz emitida en función de la relajación de las longitudes de onda de dicha luz, se les conoce como espectro de emisión.

ESTADO BASE. Estado cuántico de más baja energía.

ESTADO EXCITADO. Cuando un material luminiscente absorbe energía de algún tipo, se observa que algunos electrones sufren transiciones a niveles energéticos superiores al nivel fundamental (estado base). Al conjunto de dichos niveles de mayor energía se le llama estados excitados.

ESTRUCTURA CRISTALINA. Disposición de los elementos constitutivos de un material que, en general, se apilan con un patrón regular y repetitivo.

FLUORESCENCIA. Proceso subsecuente al proceso de absorción de la radiación o alguna otra forma de energía por un material y que consiste en la emisión de luz dentro de los límites de 10^{-8} segundos después de retirar la fuente de excitación.

FOSFORESCENCIA. Es aquel proceso de absorción de energía por un material luminiscente y la subsecuente emisión de luz que persiste mas allá de 10^{-8} segundos, pudiendo incluso llegar a minutos o aún horas después de la excitación.

FOTOLUMINISCENCIA. Fenómeno posterior al de absorción de fotones (ultravioleta, o visible) por un material y que consiste en la emisión de luz de longitudes de onda mayores respecto a aquellas de la radiación absorbida.

FOTÓN. Cuanto (o quantum) de radiación electromagnética con una determinada longitud de onda. Dependiendo de su energía pueden corresponder a radiaciones ultravioleta, rayos – X, visible, etc.

IMPUREZAS. Átomos o cúmulos de éstos que se incorporan intencionalmente o no a una determinada red y que pueden modificar sus características originales.

ION. Especie química con carga, debida a la adición o remoción de uno o más electrones a un átomo neutro.

LEY DE BRAGG. Si se dirige un haz de rayos – X de longitud de onda λ a un material de planos cristalinos paralelos que disten d entre si, los rayos – X reflejados en cada plano experimentan interferencia. Hay interferencia constructiva a ángulos θ tales que se satisface la relación.

$$n\lambda = 2 \text{ sen } \theta$$

Donde $n = 1,2,3\dots$ etc. y θ el ángulo entre los planos del cristal y el haz incidente. Esta expresión es conocida como Ley de Bragg.

Dicha ley se emplea en la determinación de la estructura cristalina de un material tomando como base la interferencia producida por rayos – X monocromáticos. Esta expresión puede establecerse gracias a que la longitud de onda de los rayos – X y los espaciamientos atómicos son del mismo orden, de esta manera es posible la difracción.

Mediante un difractómetro que hacen uso de la ley de Bragg, es posible determinar la estructura cristalina de los materiales de una forma relativamente sencilla. Esto se hace analizando los espectros de difracción de rayos – X que son obtenidos, y comparados con estándares ya establecidos.

LUMINISCENCIA. Emisión de radiación electromagnética (generalmente en la porción cercana al ultravioleta, visible y cercana al infrarrojo); a partir de un material luminiscente que ha sido previamente excitado.

LUZ. Radiación electromagnética en la región visible del espectro. La longitud de onda de esta radiación se encuentra aproximadamente entre 400 y 700 nm. Esta radiación es detectada por el ojo humano.

MATERIAL LUMINISCENTE. Generalmente formado por una red cristalina o amorfa (matriz) y una o varias impurezas (activadores y coactivadores de la luminiscencia). Algunos ejemplos son LiF,Mg,Cu: P, donde el LiF es la matriz y el Mg, el Cu y el P son los activadores.

MATRIZ. Es la red (sea cristalina o no) que aloja a los activadores y coactivadores de la luminiscencia.

NÚMEROS CUÁNTICOS. Es el conjunto de cuatro números necesarios para caracterizar cada electrón en un átomo. Éstos son el número cuántico principal n , el número cuántico secundario l , el número cuántico magnético m_l y el número cuántico de spin m_s .

RADIACIÓN. Propagación de la energía a través del espacio capaz de producir ionización. (rayos X, gamma, o radiación corpuscular como electrones, protones, neutrones, partículas pesadas).

RAYOS X. Radiación electromagnética de la energía usualmente por encima de 1 keV. Los rayos X se generan al acelerar partículas cargadas como los electrones hacia un material de alto número atómico.

TERMOLUMINISCENCIA. Después de la excitación mediante algún tipo de radiación, un material con niveles electrónicos adecuados (trampas) captura a los portadores de carga (electrones y agujeros) móviles que se han generado. Los portadores atrapados pueden ser liberados si se suministra energía térmica, ésta estimula a los portadores a cruzar la barrera

de potencial de esas trampas y, en el proceso, les permite dirigirse a los centros de recombinación adecuados (activadores de la luminiscencia) que contienen un electrón o un agujero (cualquiera que sea el caso), produciéndose así la emisión de luz. Este proceso de emisión de luz estimulada térmicamente es llamado “termoluminiscencia” o más correctamente “luminiscencia estimulada térmicamente”.

TOMOGRAFÍA COMPUTADA. Técnica que emplea haces de rayos X para generar imágenes de cualquier parte del cuerpo en dos y tres dimensiones.

TRANSICIÓN RADIATIVA. Transición electrónica entre un nivel excitado y el estado base de un determinado átomo, mediante la cual se produce la emisión de un fotón con una energía equivalente a la diferencia entre los niveles electrónicos mencionados.

INTRODUCCIÓN
ANTECEDENTES
JUSTIFICACIÓN
y
OBJETIVO

INTRODUCCIÓN

El uso de la radiación en diferentes campos es cada día mayor; es por ello que día a día surge la necesidad de buscar nuevas alternativas para el monitoreo de estas radiaciones y así lograr un ambiente laboral seguro y una aplicación óptima de las radiaciones ionizantes; es por esto que Actualmente se están llevando a cabo en todo el mundo estudios tendientes al desarrollo de nuevos materiales así como su caracterización para su uso en la dosimetría de la radiación ionizante; una característica que se desea que presenten estos materiales es que cubran un amplio intervalo de dosis de radiación, así como diferentes tipos de radiación.

Existen diferentes técnicas dosimétricas, sin embargo una de las más utilizadas es la luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL), esta técnica es muy eficiente para aplicaciones dosimétricas, la TL tiene lugar cuando un material previamente irradiado es calentado, emitiendo luz como consecuencia de la estimulación térmica.

En la actualidad hay numerosos materiales que exhiben notables propiedades TL como es el caso de cristales y polvos de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como: LiF , CaF_2 , CaSO_4 , dopados con impurezas que actúan como activadores [1], (comúnmente metales de transición o tierras raras). Para investigar ampliamente la posibilidad de utilizar diversos materiales para la dosimetría de la radiación ionizante y no ionizante, se han dividido las investigaciones en diferentes líneas dependiendo del área de interés, tales son:

- Investigaciones que se ocupan de la necesidad de entender los efectos de la radiación que ocurren a temperatura ambiente, causados por la radiación ionizante o no ionizante, así como los mecanismos de atrapamiento y recombinación relacionados con la TL y con la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).
- Investigaciones que se centran en la aplicación de nuevos materiales en la dosimetría termoluminiscente (DTL) de las radiaciones.
- Investigaciones sobre la interacción de las radiaciones en materiales puros y dopados con diferentes tipos y concentraciones de dopantes.

La dosimetría termoluminiscente se ha desarrollado en la actualidad a tal punto que representa un técnica clave para determinación de dosis absorbida. En particular, su uso es muy importante en dosimetría clínica, personal, y ambiental. Debido al creciente interés en DTL de radiaciones, a la fecha se encuentran en progreso serios esfuerzos para producir nuevos materiales dosimétricos de alto rendimiento.

Entre estos nuevos materiales, los óxidos metálicos dopados con tierras raras son de los más populares, por lo que se pretende desarrollar un nuevo dosímetro termoluminiscente en base a TiO_2 dopado con diferentes elementos que sea de

ANTECEDENTES

En la constante búsqueda de nuevos materiales que sean útiles como dosímetros de radiación ionizante tales que presenten alta sensibilidad a radiaciones ionizantes y no ionizantes de baja energía, últimamente se han destacado los óxidos metálicos dopados con metales de transición o con tierras raras.

Es dentro de este marco de referencia, que en años anteriores se han llevado a cabo investigaciones sistemáticas sobre materiales TL basados en diversos óxidos metálicos y más específicamente sobre óxido de circonio (ZrO_2). Durante los años anteriores, este material, dopado con diferentes impurezas ha sido producido, estudiado, y los resultados han sido reportados [2–9]. Sin embargo, aunque las propiedades TL que han sido reportadas sobre este material resultan muy atractivas para algunas aplicaciones dosimétricas, es necesario buscar un material con mejores características especialmente para radiaciones de muy baja energía.

El óxido de titanio (TiO_2) ha atraído la atención en la ciencia y la tecnología debido a sus notables propiedades tales como: conductividad térmica baja, temperatura de fusión alta, alto índice de refracción, alta dureza, constante dieléctrica alta, banda prohibida amplia, conductividad iónica alta a altas temperaturas, etc. Lo que lo hace adecuado para una amplia gama de aplicaciones.

Sin embargo los estudios acerca de las propiedades luminiscentes de este material son escasos y aún más escasos son los trabajos sobre las propiedades termoluminiscentes de este material, por lo que resulta conveniente preparar TiO_2 dopado con diferentes elementos y estudiar sus propiedades TL y su posible aplicación en la dosimetría de la radiación ionizante, tomando en consideración algunos agentes externos tales como: método de preparación, concentración del dopante, tratamientos térmicos de recocido, tratamientos térmicos de borrado, etc.

Los elementos lantánidos (tierras raras) han sido reconocidos como los activadores del fenómeno de termoluminiscencia con mayor potencial para obtener una emisión en la región visible del espectro electromagnético. Los iones de las tierras raras tienen emisiones visibles en forma eficiente originados en la capa electrónica $4f$, la cual es relativamente insensible a la influencia del ambiente circundante del ion debido al efecto de apantallamiento por los orbitales externos $5s$ y $5p$ [10]. Sin embargo, la influencia del campo cristalino es lo que da origen a

las transiciones radiativas en estos elementos, lo que se manifiesta como radiación visible.

El ion manganeso en su configuración $3d^5$ participa activamente en la formación de centros luminiscentes en una considerable cantidad de matrices. Las emisiones de este activador provienen de transiciones $d-d$ y dependen fuertemente de la naturaleza de la matriz y de los posibles co-activadores [24](#)

Con base en lo anterior, los iones de tierras raras y el ion Mn^{2+} deben ser considerados como unos de los más eficientes y promisorios activadores del fenómeno de TL en diversos materiales y en especial en TiO_2 .

JUSTIFICACIÓN

Como ya mencionó, El TiO_2 es un material muy importante e interesante desde los aspectos básicos y tecnológicos. Sus propiedades de estabilidad térmica y su inercia química además de su brecha óptica amplia lo hacen un buen candidato como matriz para obtener materiales termoluminiscentes de buena calidad. La técnica de precipitación que se empleará para la preparación de los materiales propuestos presenta ventajas notables, sobre otras técnicas, tales como: facilidad de operación; versatilidad para la preparación de una gran variedad de materiales en forma de polvo policristalino, especialmente óxidos a costos relativamente bajos.

En los últimos 40 años, se realizado un progreso considerable en la aplicación del fenómeno de TL con propósitos prácticos. La aplicación más extensamente desarrollada, sin embargo, se refiere a su uso en dosimetría de radiaciones ionizantes y no ionizantes en campos como física médica, ciencias biomédicas, y protección y control radiológico. Un crecimiento igualmente impresionante de la técnica de TL puede encontrarse en su aplicación para fechamiento de muestras arqueológicas y geológicas. Una reciente aplicación de la TL concierne al fechamiento de dunas de arena, lo cual tiene sus aplicaciones en el estudio de sus movimientos y algunos otros aspectos del medio ambiente desértico. Este tipo de estudios ofrece la interesante posibilidad de investigar los mecanismos de dispersión de áreas desérticas en el pasado y buscar relaciones para predecir distribuciones de patrones desérticos en el futuro.

La termoluminiscencia ha sido efectivamente usada como una herramienta experimental en el área de la dosimetría personal. Este campo concierne principalmente con el monitoreo de radiación para personal ocupacionalmente expuesto (POE), como quienes trabajan con reactores y aceleradores en establecimientos nucleares y también a trabajadores de laboratorios radiológicos en que utilizan una variedad de fuentes de radiación.

El creciente nivel de radiactividad en el ambiente debido a pruebas y al uso de armas nucleares, así como a la proliferación en los países desarrollados, de instalaciones nucleares. Otra fuente de radiación es la luz ultravioleta proveniente del Sol, que puede llegar a causar daños que incluyen hasta mutaciones genéticas en organismos vivos. Debido a lo anterior, el monitoreo permanente de la radiación ambiental es actualmente una preocupación mayor para las naciones industrializadas.

Los campos más importantes donde la dosimetría termoluminiscente (DTL) ha encontrado una aplicación son el radiodiagnóstico, la radioterapia y la medicina nuclear donde estas medidas son requeridas. El razonable grado de precisión de estos dosímetros proporciona rendimientos para ser utilizados bajo condiciones prevalecientes en hospitales. En aplicaciones clínicas se utilizan diferentes tipos de radiaciones, por lo que suelen ser necesarios distintos materiales dosimétricos.

En radiografías dentales y evaluaciones, para determinar el factor beneficio-riesgo en el uso de las radiaciones, es necesario determinar la dosis de radiación recibida no sólo en el sitio de interés clínico sino también en el tejido circundante.

La DTL en agricultura se relaciona principalmente con la irradiación de alimentos para aumentar la vida de almacenamiento y para la eliminación de plagas que los atacan.

La TL también tiene una aplicación importante en las ciencias forenses donde involucra la identificación, evaluación e interpretación de materiales recolectados en un área que ha sido escena de un crimen, tales como piezas de vidrio, sólidos, uñas, cabello, marcas de pintalabios etc.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente podemos decir que toda investigación que se lleve a cabo para el desarrollo de nuevos materiales termoluminiscentes o para el mejoramiento de los ya existentes, esta plenamente justificada.

Además de que este material no ha sido estudiado ni caracterizado para su uso como un dosímetro TL. Con la incorporación de iones de tierras raras (Eu) y elementos de transición (Mn) se logrará la emisión TL para su posible aplicación en la dosimetría de la radiación ionizante y no ionizante de baja energía. Además, de acuerdo a nuestro conocimiento, los resultados de la investigación planteada serían los primeros en la literatura sobre el tema, lo que garantiza la originalidad del trabajo y la contribución a la generación de nuevos conocimientos tanto básicos como de aplicación inmediata.

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es desarrollar y caracterizar un dosímetro termoluminiscente en base al $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ para ser utilizado en aplicaciones médicas de las radiaciones ionizantes de bajas energías, tales como mastografía, densitometría ósea y panorámica dental; así como para el monitoreo de la luz ultravioleta ambiental.

MATERIALES

y

MÉTODOS

A. Preparación de las muestras

El método de preparación utilizado para producir polvo de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ fue el de coprecipitación a partir del complejo Oxisulfato de Titanio con ácido sulfúrico ($\text{TiOSO}_4 \times \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) y cloruro de manganeso (II) hexahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Se seleccionó este método de preparación por su bajo costo y porque nos permite controlar el contenido químico y la concentración de los dopantes a partir de diferentes disoluciones.

Para estudiar la trayectoria de cristalización, las muestras recién preparadas fueron sometidas a tratamientos térmicos en aire a temperaturas en el intervalo de 100 a 1000 °C.

B. Caracterización estructural

Los polvos de TiO_2 obtenidos fueron caracterizados usando Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) y difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Siemens D-5000, usando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1548 \text{ nm}$) a 40 kV y 30 mA con intervalos de 0.03° en el intervalo de $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, usando un tiempo de integración de 0.3 seg para cada punto.

Técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de Energía (EDS).

El microscopio electrónico de barrido, (SEM), es un instrumento diseñado principalmente para estudiar la superficie de los sólidos a alta amplificación. Desde este enfoque, el SEM puede ser comparado con el microscopio óptico, (MO).

Las ventajas que presenta el SEM son no sólo una mayor resolución y profundidad de campo, sino también beneficios adicionales en la formación de imágenes. Esto es debido a que la interacción de los electrones con los sólidos es más diversa que la interacción con fotones [11].

Las imágenes en el SEM son formadas por un mecanismo muy distinto al que se utiliza en el MO. Las imágenes son construidas punto por punto, de una manera muy similar a la usada en una pantalla de televisión. Un haz muy fino de electrones de alta energía es enfocado en un punto sobre la muestra. Esto ocasiona la emisión de electrones (con una dispersión amplia de energía) de ese punto de la superficie. Estos electrones emitidos son colectados y amplificados para dar una señal eléctrica. Si esta señal eléctrica es usada para modular la intensidad de un haz de electrones en la pantalla del tubo de rayos catódicos, (TRC), un punto de la imagen es formada sobre la pantalla del TRC. Para construir la imagen completa, el haz electrónico en el SEM es barrido sobre un área de la superficie de la muestra, mientras que el haz en la pantalla del TRC es barrido sobre un patrón geométrico similar. La imagen sobre la pantalla del TRC es entonces un mapa de las intensidades de las emisiones electrónicas provenientes de la superficie de la muestra.

La resolución es la cantidad más importante para cualquier microscopio, y con una muestra ideal es a lo más igual al diámetro del haz electrónico en el lugar donde incide sobre la superficie de la muestra. En el mejor de los casos, el diámetro del haz puede ser de 5 nm, comparado con la resolución de alrededor 300 nm para un MO. Sin embargo, la resolución en el SEM depende

críticamente de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento. Una resolución de unos 15 nm es típica en el SEM. La amplificación está dada simplemente por la razón de las longitudes de los lados de la pantalla a los del patrón geométrico del barrido. Esta es normalmente variable, desde 20X hasta valores superiores a 10^5 X.

Uno de los muchos méritos con los que cuenta el SEM es la facilidad con la cual las muestras pueden ser preparadas para su observación, especialmente para materiales conductores. Sin embargo, la dificultad que se tiene es con materiales aislantes, ya que en ellos puede existir acumulación de carga proveniente del haz electrónico primario. Esta carga acumulada desvía tanto al haz incidente y a las trayectorias de los electrones colectados, dando lugar a imágenes distorsionadas.

En este caso las muestras pueden examinarse a un voltaje de aceleración reducido, donde la emisión de electrones desde la superficie de la muestra puede balancear la rapidez de arribo de electrones en el haz, o bien, cubriendo a la muestra con una capa delgada de material conductor.

Los componentes esenciales del microscopio son

- 1.- Un cañón electrónico, para producir un haz estrecho de electrones, acelerados a través de una diferencia de potencial de hasta 50kV.
2. Dos o tres lentes para enfocar el haz electrónico tan finamente como sea posible.
3. Un sistema para flexionar el haz sobre el patrón geométrico sobre la muestra.

4. Un sujetador de muestras que permita movimiento, inclinación y rotación de la muestra.

5. Un método para coleccionar y amplificar los electrones emitidos.

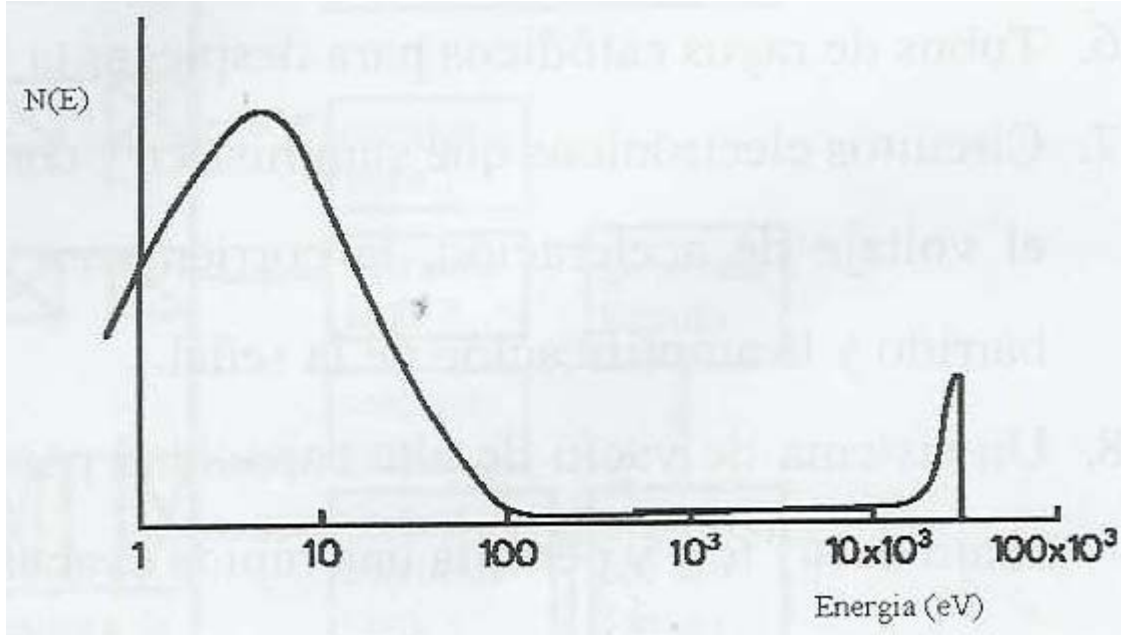
6. Tubos de rayos catódicos para desplegar la imagen.

7. Circuitos electrónicos que suministren y controlen el cañón electrónico, el voltaje de aceleración, la corriente en las lentes, el generador de barrido y la amplificación de la señal.

8. Un sistema de vacío de alta capacidad para mantener una presión por debajo de 10^{-5} Torr y permita una rápida evacuación después de cambiar la muestra.

El contraste de las imágenes obtenidas en SEM puede ser explicado en términos de la emisión de electrones y de fotones debido al bombardeo electrónico. La dispersión del haz electrónico dentro de la muestra es causada por las colisiones múltiples sufridas por el haz de electrones primario mientras pierde su energía. Cada colisión de suficiente energía puede, en principio, resultar en la emisión de un electrón de la muestra.

La siguiente figura muestra la distribución de energías entre los electrones emitidos.



Distribución de energía de los electrones secundarios emitidos por el bombardeo sobre un espécimen mediante electrones primarios de alta energía.

Algunas de las colisiones son elásticas y en tales casos el haz de electrones primario puede abandonar la muestra sin pérdida significativa de energía. La mayoría de las colisiones son inelásticas y existe por lo tanto un pico pronunciado en la distribución de electrones emitidos a energías entre 0 y 50 e V.

La forma del espectro de electrones secundarios varía poco de material a material. El pico se corre ligeramente a energías más altas para sólidos con funciones de trabajo más bajas; sin embargo, la emisión secundaria total es mayor para materiales con funciones de trabajo más altas. Un pequeño contraste puede entonces esperarse, el que resulta de las diferencias en la función trabajo en diferentes regiones de la muestra.

La cantidad de emisión en la región de los 100 eV a la energía primaria, incrementa linealmente y de manera muy rápida con el número atómico hasta un

valor alrededor de $Z = 45$, después más lentamente para los elementos de número atómico más alto. Si los electrones secundarios son excluidos polarizando la rejilla del colector negativamente, algo de contraste debido a la variación en el número atómico puede obtenerse incluso para muestras muy planas. El contraste debido al número atómico, bajo condiciones óptimas, es suficiente para distinguir elementos con números atómicos adyacentes de hasta $Z \sim 20$. Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial (contraste topográfico) es probable que sobrepase al contraste por número atómico. Esto es debido a que la eficiencia de electrones primarios y secundarios es fuertemente dependiente tanto del ángulo de incidencia del haz electrónico como del ángulo de colección de los electrones emitidos.

Cuando un electrón en una capa interna de un átomo en la muestra es expulsado por un electrón de alta energía (proveniente del haz primario), el átomo puede regresar a su estado base o a algún otro estado de energía más baja, de dos maneras. En cada caso un electrón de una capa más externa cae hacia la vacancia de la capa interna y se libera energía. La liberación de energía es llevada a cabo en un caso por la emisión de un fotón y en el otro por la emisión de otro electrón de capa externa. La emisión del fotón resulta en un espectro de rayos X característicos, mientras que la emisión del electrón es conocida como efecto Auger. Estos efectos son importantes en el análisis microestructural, ya que las energías de los electrones o de los fotones que son emitidos son características de los elementos de los cuales provienen. La medición de estas energías da por lo tanto un análisis químico cualitativo y la medida de las intensidades de emisión da un análisis cuantitativo, la exactitud de la medición depende de que tan bien el proceso es entendido.

La emisión de luz visible por el bombardeo electrónico es denominada catodoluminiscencia; es un efecto menos general que la emisión electrónica. Ya

que la intensidad y la longitud de onda que son emitidos dependen del material, un análisis químico cualitativo puede ser llevado a cabo también por la emisión de luz, midiendo estos parámetros.

Los rayos X característicos pueden ser utilizados también para llevar a cabo la determinación de la composición química de un material. Los rayos X característicos de las líneas $K\alpha$ $K\beta$, $L\alpha$, etc., son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc., de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por electrones de una capa atómica de mayor energía. La diferencia de energía del electrón cayendo hacia un nivel más bajo es compensada por la emisión de un fotón de frecuencia ν apropiada. La frecuencia del fotón es característica del elemento en cuestión y se puede expresar por la ley de Moseley

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C$$

donde Z es el número atómico del elemento y C es una constante para cada tipo de línea característica.

Las mediciones de la longitud de onda, así como de la intensidad del fotón emitido proporcionan un análisis químico cualitativo o al menos semi cuantitativo.

En el SEM este análisis puede ser llevado a cabo a una escala muy pequeña. El haz electrónico puede mantenerse estacionario sobre un punto de interés, analizando los rayos X emitidos. Si el haz es barrido como es usual y la intensidad de emisión de rayos X, que es característica de un elemento particular, se usa para modular una pantalla del TRC, se obtiene una fotografía de la distribución de ese elemento en la muestra.

Los microscopios de barrido convencionales no están equipados con detectores de rayos X, pero se cuenta con dos tipos diferentes como accesorios. En uno de ellos, un cristal de distancia interplanar conocida d es usado. La longitud de onda λ de los rayos X es medida por difracción con estos planos cristalinos, usando la ley de Bragg. El haz difractado es detectado y medido por un contador. Este es llamado el método dispersivo o de longitud de onda dispersiva (WDS), en el que una sola longitud de onda es medida a la vez. Es usual tener 8 ó 9 cristales intercambiables para cubrir la región completa de longitudes de onda.

En el método por dispersión de energía (EDS), la región completa de longitudes de onda es medida y desplegada simultáneamente como un espectro de intensidad contra longitud de onda o energía [12]. Esto es conseguido mediante el uso de un detector de estado sólido, que produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados por una electrónica complicada, cuya salida es desplegada como el espectro final. La señal de cualquiera de los picos espectrales puede ser usada para modular la imagen, dando así una gráfica de la distribución de cualquier elemento.

En el análisis químico usando rayos-X, existe dificultad técnica para la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga, por ejemplo para el carbón $K\alpha(4.5\text{nm})$, esto es debido a que estos rayos-X son fácilmente absorbidos y difíciles de difractar por cristales ordinarios disponibles, además de encontrarse fuera de la región de percepción de algunos detectores de estado sólido. A este respecto, en el análisis de rayos-X de elementos ligeros, el método WDS es muy superior comparado con el EDS, además de que para los rayos-X de los demás elementos el método de WDS más exacto y tiene mayor resolución. Sin embargo, estas ventajas no son concluyentes cuando se usa un espectrómetro como accesorio en un SEM; el microanálisis por

rayos-X puede ser únicamente semi cuantitativo en este instrumento, ya que se imponen restricciones especiales en la óptica electrónica y de los rayos-X y en la muestra si se requiere hacer un análisis exacto. El método de EDS posee una mayor rapidez de análisis, aunado a un funcionamiento adecuado para muchas aplicaciones. Es por estas razones por las cuales el espectrómetro de EDS es comúnmente más utilizado en el SEM.

Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos-X es una técnica muy importante que ha sido usada en las tareas relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos; incluyendo geometría y constantes de red, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales [13].

La región de los rayos-X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada en la región de $10^{-2} - 10$ nm (0.1 -100Å). La producción de estos ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico. Para difracción, cualquier tubo de rayos-X debe contar con

1. Una fuente de electrones
2. Un voltaje y aceleración y
3. Un blanco metálico.

Todos los tubos de rayos-X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico), el cual está normalmente aterrizado y un cátodo, mantenido a un potencial negativo alto, del orden de 30 a 50 kV. Los tubos de rayos-X pueden ser de filamento, el cual es la fuente de electrones, cuando éste se calienta.

Dentro de las propiedades de los rayos-X se encuentra la difracción. La interacción entre la radiación X, al igual que con los otros tipos de radiación

electromagnética, da lugar al fenómeno de la dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de esto es la difracción. Para que ocurra difracción de rayos-X es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación (0.01- 0.1 nm) y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular.

W. L. Bragg estudió la difracción de rayos-X por monocristales. La figura muestra un haz estrecho de radiación incidiendo sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ . La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y C. Si la distancia $AP + PC$ es igual a $m\lambda$, donde m es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

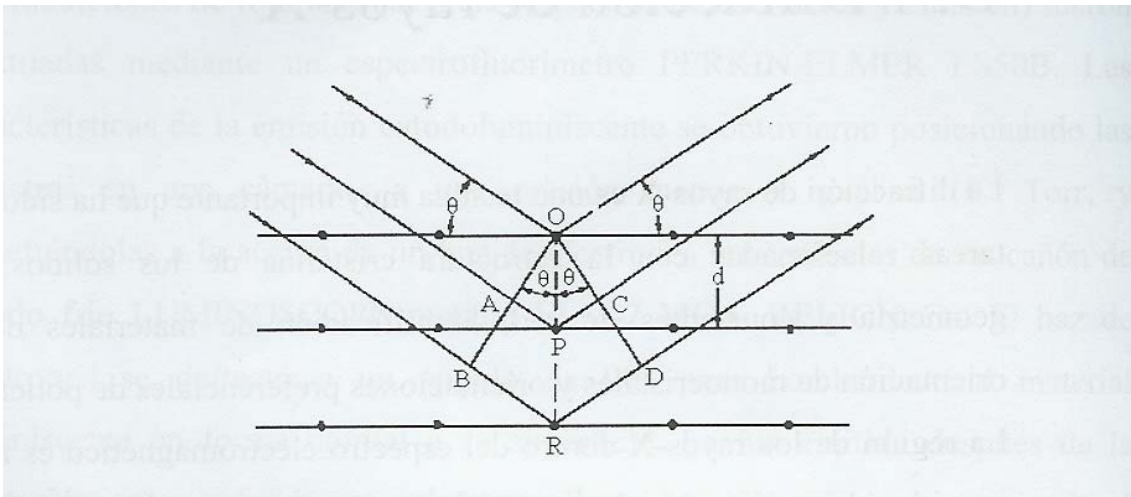


Diagrama esquemático para la difracción de rayos X.

De la figura anterior:

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (1)$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. La condición para interferencia constructiva del haz con ángulo θ

$$m\lambda = 2 d \sin\theta \quad (2)$$

esta es la llamada ecuación de Bragg.

Así la difracción puede ocurrir siempre que se satisfaga la ley de Bragg, (Ec. 2). Esta ecuación pone condiciones muy rigurosas en λ y θ para cualquier cristal.

Con radiación monocromática, cualquier colocación arbitraria de un monocristal en un haz de rayos-X no producirá en general algún haz difractado. Alguna forma de satisfacer la ley debe de ser planeada, y esto se puede hacer si continuamente se varía λ y θ durante el experimento. Las formas en que estas cantidades son variadas distinguen los tres modos de difracción principal [45].

1. **El método de Laue.** En el método de Laue un haz de radiación se hace incidir sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg es por lo tanto fijo para cada conjunto de planos en el cristal y cada conjunto selecciona y difracta esa longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de d y θ involucrados. Cada haz difractado tiene por lo tanto una longitud de onda diferente.
2. **El método del cristal rotante.** En el método del cristal rotante un cristal es montado con uno de sus ejes, normal al haz de rayos-X monocromático. Una película cilíndrica es colocada a su alrededor y el cristal se rota alrededor de la dirección fija. A medida que el cristal rota, un conjunto

particular de planos de la red tendrá, por un instante dado, el ángulo de Bragg correcto para la reflexión del haz incidente monocromático, y en ese instante se formará el haz difractado. Los haces difractados están localizados sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación. El resultado es que los puntos sobre la película se encuentran sobre líneas imaginarias horizontales. Debido a que el cristal es rotado alrededor de un solo eje, el ángulo de Bragg no toma todos los posibles valores entre 0° y 99° para cada conjunto de planos, sino que cada conjunto es capaz de producir haces difractados.

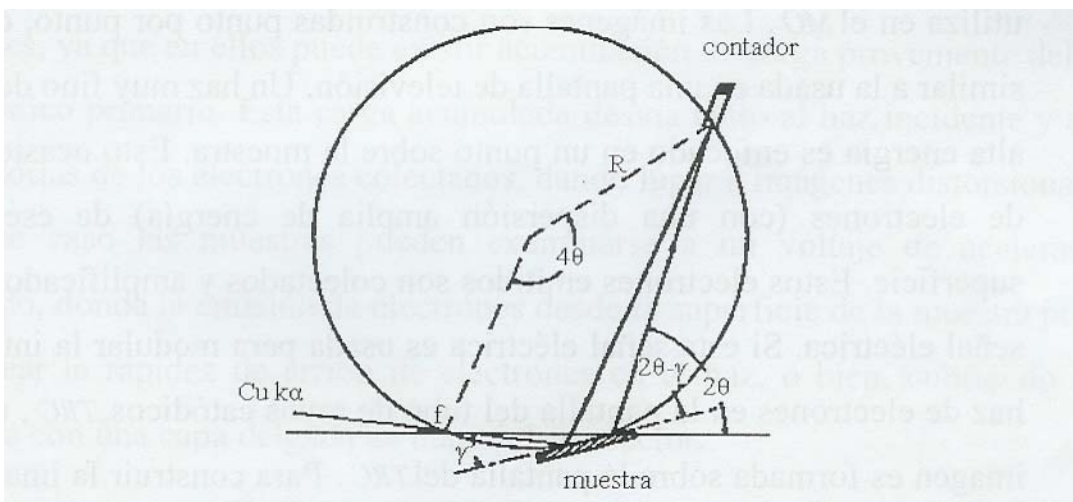
- 3. El método de polvos.** En el método de polvos, el cristal a ser examinado es reducido a un polvo muy fino y es colocado en un haz monocromático de rayos-X. Cada partícula en el polvo es un pequeño cristal orientado de una manera aleatoria con respecto al haz incidente. Sólo por accidente, algunos de los cristales están orientados correctamente, de modo que sus planos (100) por ejemplo, pueden difractar el haz incidente. Otros cristales estarán orientados en la dirección (110), y así sucesivamente. El resultado es que cada conjunto de planos será capaz de producir la difracción.

En un difractograma de rayos-X, la curva de intensidad dispersada vs. 2θ para un sólido cristalino es casi cero en todos lados excepto a ciertos ángulos donde aparecen máximos agudos y altos; estos son los haces difractados. En materiales amorfos, teniendo estructuras caracterizadas por una falta completa de periodicidad, la curva de intensidad vs. 2θ se caracterizará por no tener más que uno o dos máximos muy anchos.

La extensión de los métodos de difracción de rayos-X a películas delgadas no ha sido llevada a cabo con mucha efectividad por dos razones principales:

Primero por el gran poder de penetración de los rayos-X, lo cual significa que ángulos de incidencia típicos, su longitud la trayectoria a través de las películas es tan corta como para poder producir haces difractados de suficiente intensidad. Bajo tales condiciones, el substrato, en lugar de la película, domina la señal dispersada de los rayos-X; de este modo, los picos de difracción de películas requieren de tiempos largos de conteo. Segundo, el microscopio de transmisión proporciona información de difracción similar con la capacidad adicional de llevar a cabo análisis sobre áreas selectas muy pequeñas. Sin embargo, los métodos de difracción de rayos-X tienen ventajas porque son métodos no destructivos y no se requiere de una preparación muy elaborada de la muestra o un removimiento de la película de substrato.

Para esto, lo que se requiere hacer, es tener una forma de hacer que la película aparezca lo más gruesa posible al haz. Esto se puede llevar a cabo empleando un ángulo de incidencia γ razante como se muestran la Figura siguiente.



la geometría de difracción de Seeman-Bohlin: f = localización efectiva de la fuente de rayos X γ = ángulo de incidencia; θ = ángulo de Bragg.

Sí $\gamma = 5^\circ$ la película presenta un espesor efectivo doce veces mayor. La geometría de difracción de Seeman-Bohlin es empleada con el punto focal de la fuente de rayos-X, la película y la rejilla del detector colocados sobre la circunferencia de un gran círculo. Cada uno de los picos difractados (a diferentes ángulos) son secuencialmente barridos a medida que el detector de rayos-X se mueve a lo largo de la circunferencia. En esta operación, un servomotor rota el detector para mantenerlo dirigido a la muestra y preservar la geometría de enfoque global [14].

C. Determinación de las propiedades termoluminiscentes

Las propiedades termoluminiscentes (TL) del $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ fueron determinadas usando un analizador TL Harshaw 3500 conectado a una PC para registrar y procesar los datos experimentales. La señal TL fue integrada desde la temperatura ambiente (aprox. 20°C hasta 350°C) usando una rapidez de calentamiento de 10°C/s . Con el propósito de reducir las señales espúreas resultantes del calentamiento de la plancheta del lector TL, todas las lecturas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno.

Previamente a la determinación de las propiedades TL, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico consistente en calentarlas a 120°C durante 2 horas, efectuando una lectura TL inmediatamente para determinar la señal de fondo.

Las propiedades dosimétricas estudiadas fueron: curva de brillo (curva TL), sensibilidad, respuesta en función de la dosis, desvanecimiento y repetibilidad. Cada punto experimental corresponde al promedio de al menos 10 mediciones.

Con el propósito de estudiar la curva TL y otras propiedades TL del $\text{TiO}_2:\text{Mn}$, las muestras fueron expuestas a rayos gamma de ^{137}Cs . La sensibilidad

se determinó irradiando muestras del $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ en polvo junto con muestras de la misma masa de LiF:Mg,Ti (TLD - 100) con radiación gamma de ^{137}Cs a una dosis absorbida de 10 mGy. Para determinar la respuesta TL en función de la dosis absorbida las muestras fueron expuestas a radiación gamma de ^{137}Cs variando la dosis absorbida. La repetibilidad fue determinada exponiendo repetidamente un conjunto de muestras de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ en polvo a la misma dosis de 10 mGy de radiación gamma de ^{137}Cs repitiendo hasta en diez ocasiones el ciclo irradiación – lectura – borrado.

El desvanecimiento fue determinado irradiando las muestras a una dosis de 10 mGy y almacenándolas a temperatura ambiente protegidas de la luz efectuando lecturas a diferentes intervalos de tiempo después de la irradiación.

D. Consideraciones teóricas sobre el fenómeno de Termoluminiscencia. (TL)

Luminiscencia

Los sólidos pueden clasificarse como cristalinos o amorfos de acuerdo al ordenamiento espacial de sus elementos constituyentes. Un sólido cristalino es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas. Estos sólidos suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí. Las pilas ordenadas de partículas que producen estas caras también son la causa de que tengan formas muy regulares.

Un sólido amorfo es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura ordenada. Estos sólidos carecen de formas y caras bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de moléculas que no se pueden apilar bien. Otros se componen de moléculas grandes y complejas [15].

Un concepto fundamental en la descripción de cualquier sólido cristalino es el de *red de Bravais*, el cual especifica como es el arreglo periódico en el que están acomodadas las unidades básicas que se repiten en un cristal. Las unidades

pueden ser átomos simples, grupos de átomos, moléculas, iones, etc., pero la red de Bravais resume solamente la simetría de la estructura periódica, sin considerar qué son realmente éstas unidades. Se pueden enunciar dos definiciones equivalentes de una red de Bravais:

- Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos con un arreglo y orientación que parece *exactamente* el mismo, desde cualquiera de los puntos desde el que se vea el arreglo.
- Una red tridimensional de Bravais está constituida por todos los puntos con vectores de posición \mathbf{R} de la forma
-

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3,$$

donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , y \mathbf{a}_3 , son cualquier trío de vectores no coplanares, y n_1 , n_2 y n_3 pueden tomar cualquier valor entero. El punto $\sum n_i\mathbf{a}_i$ es alcanzado moviéndose n_i pasos de longitud a_i en la dirección de \mathbf{a}_i para $i = 1, 2, \text{ y } 3$. Los vectores \mathbf{a}_i que aparecen en la definición (b) de la red de Bravais son llamados vectores primitivos y se dice que generan o expanden la red. Aunque en primera instancia pudiera no ser evidente, es importante notar que las dos definiciones anteriores son equivalentes. La celda definida por los vectores primitivos que definen una red de Bravais se llama celda primitiva [16].

En la Figura 1 se muestra una parte de una red de Bravais, llamada cúbica simple. Claramente la definición (a) se satisface, y los vectores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 requeridos por (b) se indican en la misma.. Esta red debe su especial estructura al hecho de que puede generarse por tres vectores primitivos perpendiculares de longitudes iguales [16].

En la Figura 2 se muestran los 14 tipos posibles de redes de Bravais, que se agrupan en siete sistemas cristalinos.

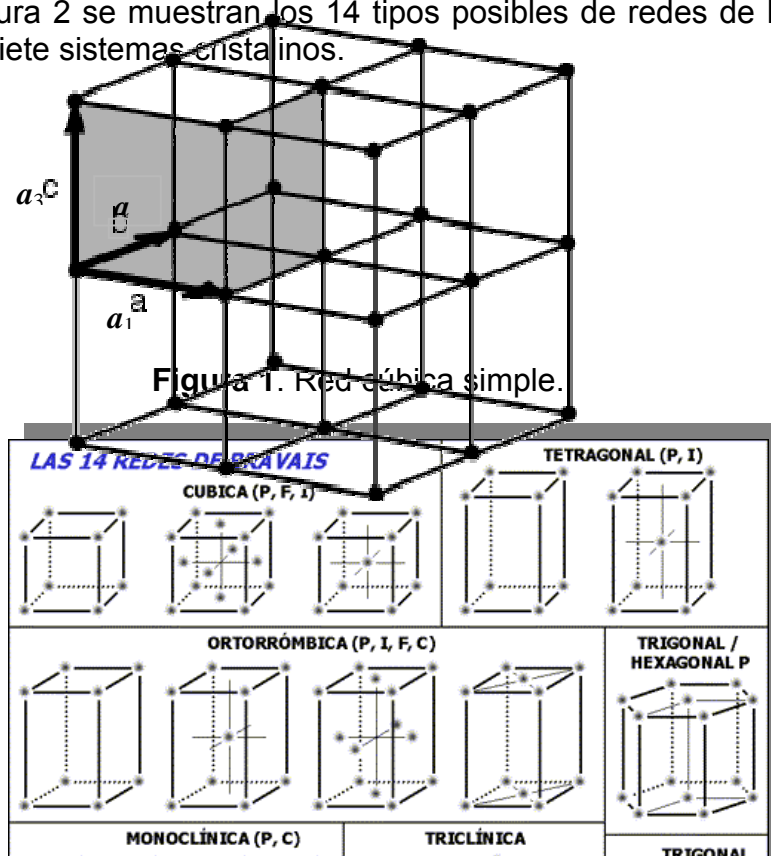


Figura 2: Los 14 tipos posibles redes de Bravais.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, un sólido cristalino, o cristal, puede definirse especificando su red de Bravais, junto con la descripción del arreglo de átomos, moléculas o iones (base), asociado a los puntos de la misma. Para remarcar la diferencia entre el patrón abstracto de puntos que constituyen la red de Bravais y el cristal real se utiliza el término *estructura cristalina*. Una estructura cristalina consiste de copias idénticas de la misma unidad física, que es llamada *base*, asociada a todos los puntos de la red de Bravais. Conceptualmente, se tiene que [16].

Red cristalina = red de Bravais + base.

En la naturaleza no existen los cristales perfectos, así que hay que tener en cuenta que siempre están presentes en el sólido desviaciones de la periodicidad perfecta que tendría un cristal ideal. Estas alteraciones, que se conocen como imperfecciones o defectos, modifican las propiedades de los materiales y son responsables de algunos de los fenómenos por los cuales algunos de ellos pueden ser utilizados para aplicaciones específicas [17, 18].

Hay dos causas inevitables que dan lugar a imperfecciones en cristales reales: una son las vibraciones térmicas por las cuales los átomos que constituyen el sólido no permanecen en posiciones fijas en el espacio sino que permanecen oscilando alrededor de las posiciones que tendrían en un cristal ideal; la otra causa es el tamaño finito del cristal, lo cual rompe la simetría de traslación y por lo tanto la posibilidad de periodicidad espacial infinita [18].

Algunos tipos de imperfecciones muy comunes y de gran influencia sobre las propiedades de los materiales son las llamadas vacancias, que son la ausencia de un átomo o ion de un lugar que debería estar ocupando. Este defecto, que se muestra en la Figura 3a, recibe también el nombre de defecto de Schottky.

Otro tipo de defecto ocurre cuando un átomo o ion ocupa una posición intersticial; es decir, una posición que normalmente no estaría ocupada. Este defecto, ilustrado en la Figura 3b, también es conocido como defecto de Frenkel [19] (Neamen, 2003).

Cuando se incorporan átomos extraños al material,
ocurren los llamados defectos extrínsecos generados por

impurezas, que pueden ser sustitutivas, si los átomos de impurezas ocupan el lugar que debería estar ocupando un átomo que sí es componente del material, o intersticial si se incorpora ocupando un sitio intersticial [17 – 19]. Estos dos tipos de defectos se ilustran en la figura 4.

Centros de Color

Los centros de color son centros de absorción óptica causados por la presencia de uno o más defectos en un sólido. El centro de color más estudiado es el centro F, el cual está constituido por una vacancia aniónica que ha atrapado un electrón. Los centros F se pueden producir, por ejemplo, por irradiación, durante la cual un electrón es removido de su posición normal, para posteriormente ser atrapado por una vacancia de anión [20].

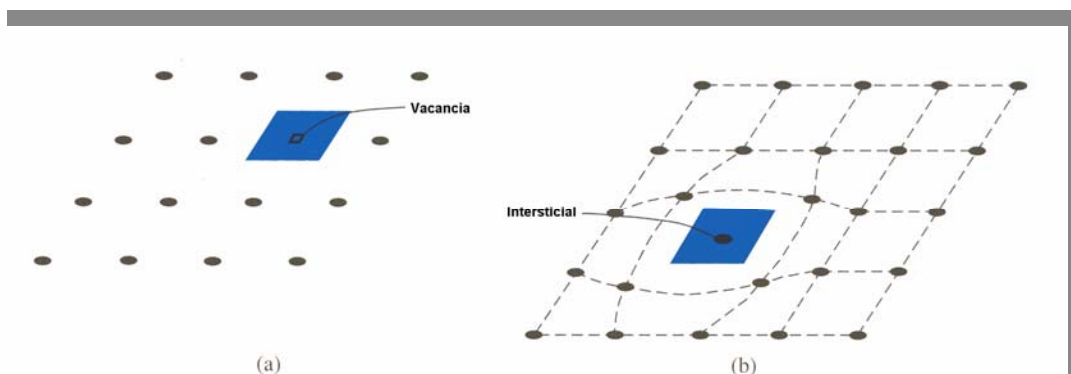
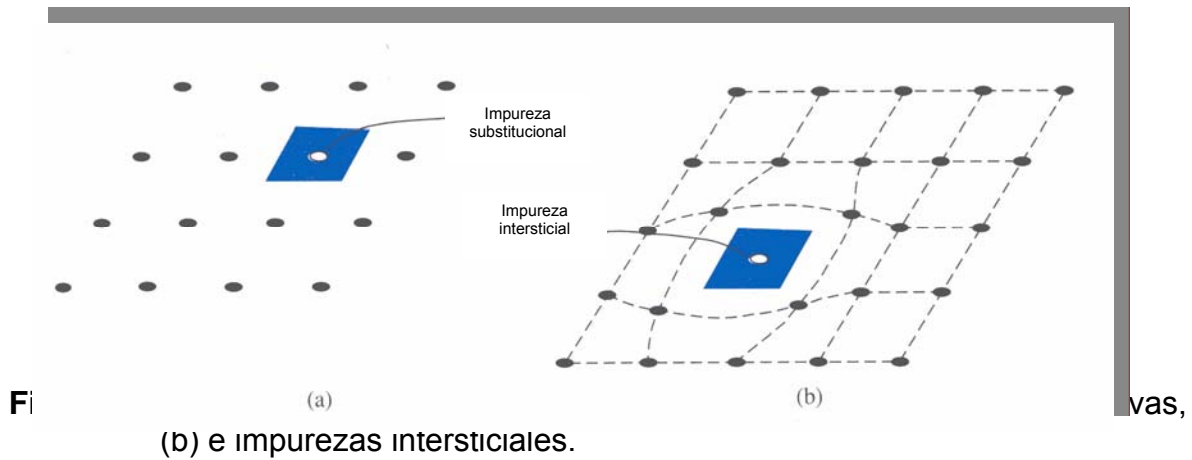


Figura 3. Algunos defectos comunes en sólidos son (a) las vacancias (defectos de Schottky), y (b) defectos creados por intersticiales (defectos de Frenkel).



Otros centros de color que ocurren en cristales son los centros M los cuales consisten en dos Centros F contiguos, el centro R, que consiste de tres centros F adyacentes, y el centro N, constituido por cuatro centros F [21]. Estos y otros centros de color se muestran en la tabla I y en la figura 4.

Tabla I. Principales tipos de centros de color [21].

Centro	Descripción
F^+	Una vacancia de ion halógeno.
F	Una vacancia de ion halógeno con un electrón atrapado.
F_A, F_B	Centros F asociados con una o dos impurezas vecinas.
F_z	Una variante del centro F con un ion divalente de metal vecino.
$F^- (F')$	Una vacancia de ion halógeno con dos electrones atrapados
$F_2 (M)$	Un par de centros F adyacentes.
$F_3 (R)$	Un arreglo triangular de tres centros F.
$F_4 (N)$	Cuatro centros F asociados.
$F_2^- (M')$	Por analogía con el centro F los centros F_2 , F_3 , o F_4 pueden atrapar un electrón adicional.
$F_3^- (R')$	
$F_4^- (N')$	
V_k	Un agujero atrapado por un par de iones negativos.
V	Una vacancia de ion positivo que atrapa a un agujero.
I	Ion halógeno intersticial, X^- .

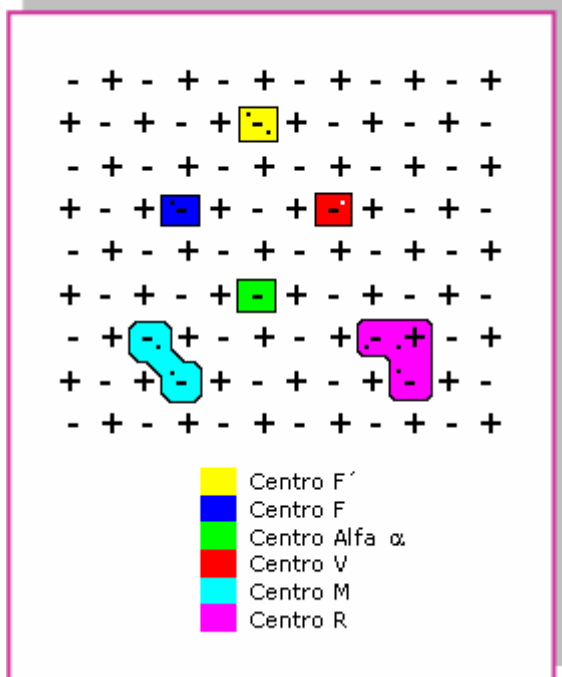


Figura 5. Diversos centros de color en una red cristalina.

Bandas de Energía

Cuando los átomos se encuentran aislados unos de otros, como es el caso de los átomos que constituyen un gas, en el que cada uno de ellos ejerce y recibe poca influencia de los otros, los niveles de energía electrónicos posibles son los mismos para cada uno. Sin embargo, los átomos que son parte de un sólido cristalino, son constituyentes del mismo sistema, por lo que no pueden considerarse como átomos independientes, sino como componentes con influencia recíproca. Las fuerzas que mantienen unidos a estos átomos modifican de manera importante el comportamiento de los electrones de los niveles más externos. Una consecuencia de la interacción entre los átomos en un sólido, es que los niveles de energía electrónicos de un átomo individual se dividen y forman lo que se conoce como bandas de energía. En el sólido, todavía existen niveles de energía dentro de esas bandas, pero están muy cercanos entre sí y hay tantos como el número de átomos en el sólido. La figura 6 ilustra la diferencia en la distribución de los niveles de energía entre un átomo aislado y los que se generan cuando los átomos son parte de un sólido. Nótese que el átomo aislado tiene (igual que los átomos en un gas) los niveles energéticos de átomo individual, mientras que en un sólido existen niveles de energía agrupados en *bandas de energía*.

La banda superior de niveles de energía en la figura 6b se llama *banda de conducción* por que los electrones que ocupan los niveles en esta banda pueden moverse a través del sólido.

Por debajo de la banda de conducción está la llamada *banda prohibida*, o *gap*. El nombre se debe a que no hay niveles permitidos en esta banda, por lo cual no puede haber electrones con energías dentro del gap. El esquema de bandas de la figura 6 corresponde a un sólido cristalino perfecto; en materiales reales, la presencia de imperfecciones da lugar a niveles localizados en la banda prohibida [22].

La banda de valencia está constituida por una serie de niveles de energía que contienen a los electrones de valencia. Los electrones en esta banda están más fuertemente ligados a los átomos individuales que los electrones en la banda de conducción. Sin embargo, pueden moverse hacia la banda de conducción mediante la aplicación de energía. Hay otras bandas por debajo de la banda de valencia, pero son irrelevantes para los fines de la presente tesis.

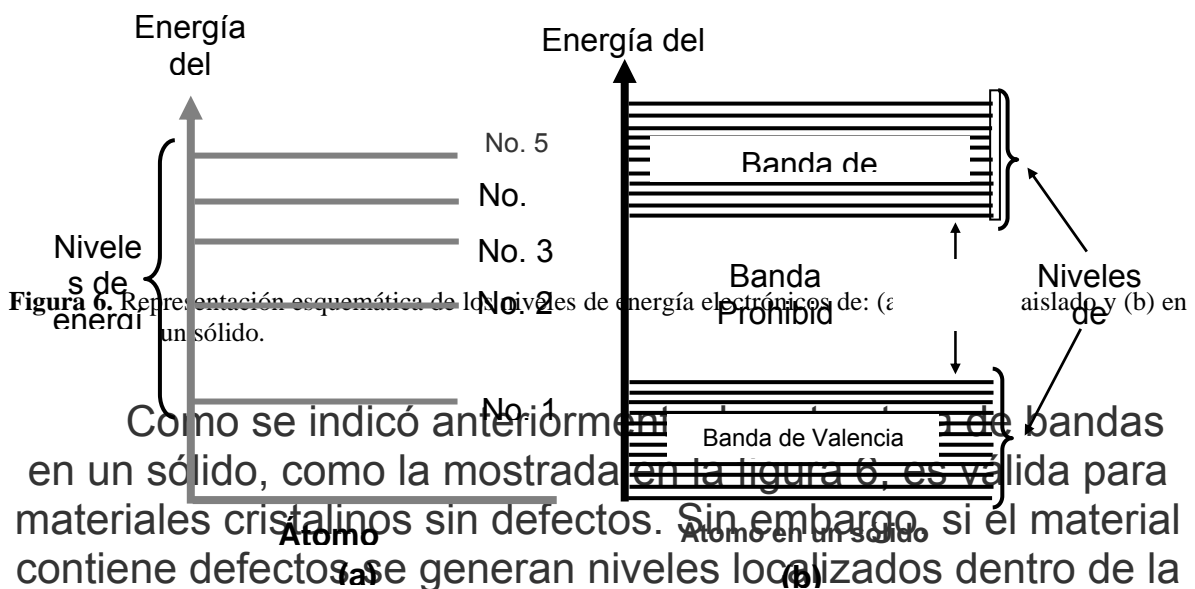


Figura 6. Representación esquemática de los niveles de energía electrónicos de: (a) un átomo aislado y (b) en un sólido. Como se indicó anteriormente, el esquema de bandas en un sólido, como la mostrada en la figura 6, es válida para materiales cristalinos sin defectos. Sin embargo, si el material contiene defectos se generan niveles localizados dentro de la banda prohibida que pueden ser ocupados por electrones. Como se explicará posteriormente, estos niveles localizados desempeñan un papel fundamental en el fenómeno de termoluminiscencia.

Radiación

Es energía que se propaga en el vacío o en otro medio en forma de ondas o partículas emitidas por una fuente.

Se habla de radiación corpuscular cuando la energía está asociada a partículas materiales; son de este tipo las emisiones radiactivas como la radiación alfa y la radiación beta. Pero la emisión y la propagación de energía también pueden estar asociadas a un movimiento ondulatorio, como sucede en el caso de las radiaciones acústicas y electromagnéticas. La radiación acústica comprende el sonido propiamente considerado como tal, así como los infrasonidos y los ultrasonidos.

Radiactividad

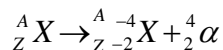
Es el fenómeno caracterizado por la transformación espontánea de un núcleo atómico en otro, acompañada de la emisión de partículas y radiaciones electromagnéticas [23].

El fenómeno de la radiactividad fue descubierto casualmente por Becquerel en 1896 al observar que una sal de uranio emitía rayos análogos a los rayos X. Dos años más tarde los esposos Curie lograron aislar de la peblenda un nuevo elemento, el radio, que emitía radiaciones análogas a las descubiertas por Becquerel, pero con una intensidad un millón de veces superior. El fenómeno, que se producía espontáneamente en ciertos elementos existentes en la naturaleza, recibió el nombre de radiactividad natural.

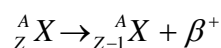
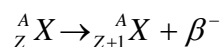
En 1934, Joliot y Curie, al bombardear con partículas alfa núcleos de elementos ligeros, descubrieron que los núclidos resultantes eran en ocasiones radiactivos (radionúclidos) lo que parecía poner de manifiesto que los fenómenos radiactivos podían ser inducidos artificialmente mediante el bombardeo con partículas de elevada energía. Este tipo de fenómeno se denominó radiactividad artificial.

Tanto los radionúclidos naturales como los artificiales poseen propiedades que son independientes del proceso seguido para su formación, y se conocen distintos modos de desintegración, cada uno de ellos caracterizado por el peculiar tipo de radiación o partícula que se emite en el proceso.

En la desintegración alfa (α), se emite una partícula alfa, formada por dos protones y dos neutrones (igual que un núcleo de Helio) que puede ser desviada por campos eléctricos y magnéticos. Debido a su gran masa tiene un escaso poder penetrante, basta una delgada lámina de aluminio para absorberla, y su emisión va acompañada de la emisión de radiación electromagnética, radiación gamma (γ). El núcleo resultante de una desintegración alfa posee un número másico inferior en cuatro unidades al núcleo de partida, mientras que su número atómico es dos unidades menor. La desintegración puede simbolizarse mediante la siguiente reacción:



En la desintegración beta (β), el radionúclido emite una partícula beta (electrón o positrón dotados de una elevada energía cinética), y según se trate de un electrón o de un positrón la desintegración recibe el nombre de desintegración beta menos (β^-) o desintegración beta más (β^+). En estos casos va acompañada de la emisión de un antineutrino, en la β^- o un neutrino, en la β^+ . Como resultado de la desintegración, el número másico no varía, mientras que el número atómico aumenta en una unidad en el caso de la desintegración β^- , o disminuye en una unidad si la desintegración es β^+ . Ambos tipos de desintegración pueden simbolizarse mediante el par de reacciones:



Las partículas β requieren de varias hojas de aluminio o varios metros de aire para ser detenidas por completo, y tiene una capacidad de ionización intermedia entre las partículas α y la radiación γ .

En la transición isomérica, posterior a una desintegración α o β , se emite radiación γ , que consiste de fotones (radiación electromagnética), que por carecer de carga y masa no suponen una variación en el número másico ni en el número atómico del núclido resultante. La radiación γ es fuertemente penetrante y puede atravesar placas de plomo hasta atenuarse a una intensidad determinada.

Luminiscencia

Los materiales que tienen la propiedad de emitir luz, son llamados luminiscentes. A este fenómeno de emisión se le conoce como luminiscencia, y no es un fenómeno espontáneo, sino que requiere la previa absorción de energía.

El fenómeno de luminiscencia ha sido conocido desde tiempos antiguos. La existencia de organismos luminosos como las bacterias en el mar y en materia orgánica en descomposición, así como gusanos luminosos y luciérnagas, han asombrado al hombre desde tiempos inmemorables. El primer antecedente de luminiscencia nocturna documentada, es el de la legendaria piedra de Bologna (hoy se sabe que es sulfato de bario), encontrada alrededor de 1603 por el alquimista italiano, Vincenzo Cascariolo de Bologna, Italia. Lagalla escribió acerca

de esta piedra y la luz que emite en su libro *De Phaenomenis in Orbe Lunae*. Se han dado muchos nombres a la piedra de Bologna hasta llegar a su nombre moderno: “fósforo”, que se usa para designar a esta piedra y, subsecuentemente, a todo material sólido o líquido luminiscente (Mehesh *et al.*, 1989).

El estudio científico sistemático del fenómeno de luminiscencia, sin embargo, es de origen reciente, data aproximadamente de mediados del siglo XIX. Las aplicaciones de la luminiscencia en diversos campos son aún más recientes. Las investigaciones dirigidas a distintas aplicaciones se han desarrollado en las últimas cinco décadas.

En 1852, el físico inglés G. G. Stokes identificó el fenómeno y formuló la ley de luminiscencia (hoy conocida como ley de Stokes) que establece que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la longitud de onda de la radiación de excitación. En 1888, Weidemann introdujo el término *Luminiscencia*, para la emisión observada sobre el fondo de radiación térmica. Las técnicas experimentales para el estudio del espectro de emisión, la eficiencia de la excitación, y la duración de la luminiscencia persistente, fueron iniciadas por A. E. Becquerel.

En los primeros experimentos con fósforos, se utilizaba la luz solar como fuente de excitación, y la calidad del material como fósforo se evaluaba en dependencia de la emisión que presentara cuando se observaba su brillo en la oscuridad después de ser expuesto a la luz del Sol. A la propiedad que se observó en algunos materiales de seguir emitiendo luz persistentemente se le denominó *fosforescencia*.

N. Zucchi mostró en 1652 que el color de la luz de la luminiscencia de un material era el mismo si la muestra se excitaba con luz blanca o con luz de cualquier otro color.

Clasificación de la luminiscencia

Los diferentes tipos de fenómenos luminiscentes reciben sus nombres dependiendo del tipo de energía utilizada para excitar su emisión. Así, se tiene *fotoluminiscencia* (si la excitación es por luz visible o luz ultravioleta), *radioluminiscencia* (excitación por radiaciones ionizantes como rayos- γ , partículas- β , o rayos-X) y *catodoluminiscencia* (por haz de electrones). Además de la excitación por radiación, la luminiscencia puede ser generada por energía química (*quimioluminiscencia*), energía mecánica (*piezoluminiscencia* o *triboluminiscencia*), energía eléctrica (*electroluminiscencia*), energía bioquímica (*bioluminiscencia*) y por ondas de sonido (*sonoluminiscencia*).

La emisión de luz ocurre en tiempos característicos T_c después de la absorción de energía, y este parámetro permite la subclasificación de los procesos de luminiscencia, como se ilustra en el diagrama de la figura 7, en la que puede distinguirse entre fluorescencia, donde $T_c < 10^{-8}$ s y fosforescencia, cuando $T_c > 10^{-8}$ s [24].

El valor de $T_c < 10^{-8}$ s proporciona una definición para los procesos esencialmente espontáneos de la emisión fluorescente. De esta manera, en la figura 8, la emisión de fluorescencia se representa tomando en cuenta que ocurre simultáneamente con la absorción de radiación deteniéndose cuando la radiación cesa.

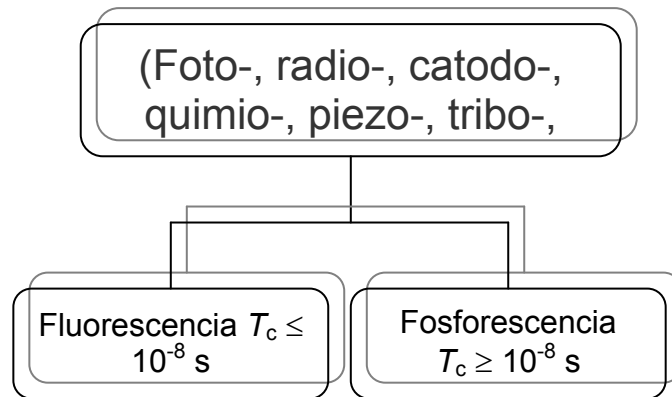


Figura 7. Diagrama de clasificación del fenómeno de luminiscencia.



Por otro lado, la fosforescencia es caracterizada por un retardo entre la absorción de radiación y el tiempo t_{max} para alcanzar la intensidad completa. La fosforescencia se observa por algún tiempo después de que la excitación ha sido removida. Claramente, cuando el tiempo de retardo T_c es del orden de 1 s, es fácil clasificar la luminiscencia como fosforescencia. Sin embargo, para retardos de tiempos muy cortos es más difícil de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. Debido a esto, resulta conveniente subdividirla en dos tipos que son: de período corto ($T_c < 10^{-4}$ s) y de período largo ($T_c > 10^{-4}$ s).

Desde un punto de vista práctico, la única forma clara de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia es analizando el efecto de la temperatura sobre el decaimiento de la luminiscencia. La fluorescencia es independiente de la

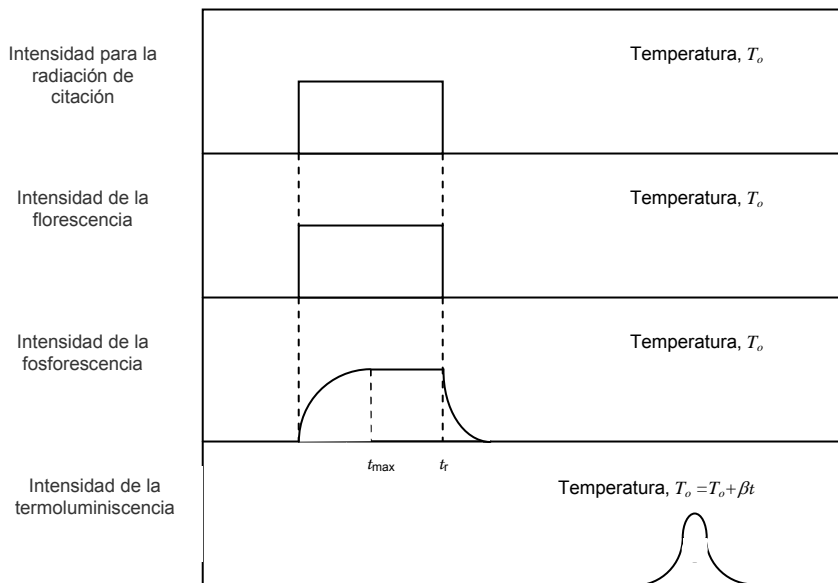
temperatura, el decaimiento de la fosforescencia presenta una fuerte dependencia con la misma.

En general, la emisión de la luminiscencia se explica por la transferencia de energía de radiación a los electrones del sólido, excitando de esta forma electrones de un estado base g a un estado excitado e (transiciones (i) en la figura 9). La emisión de un fotón luminiscente tiene lugar cuando un electrón excitado regresa a un estado base (transición (ii) en la figura 9). Para la fluorescencia, el retardo entre las transiciones (i) y (ii) es menor que 10^{-8} s y este proceso es independiente de la temperatura.

Fig

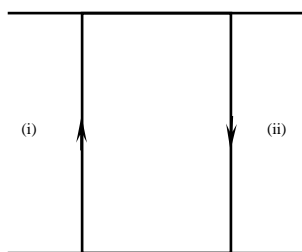
nive
aho
ene

El retardo observado en la fosforescencia corresponde al tiempo en que el electrón permanece en la trampa m [25].

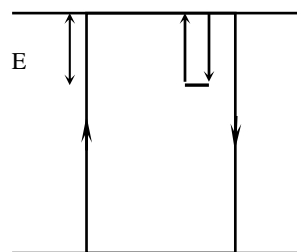


emisión de

la presencia de
citado de g a e
iona suficiente
nte emisión de



(a)



(b)

Figura 9. Transiciones energéticas involucradas en la producción de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia.
Procesos Térmicamente Estimulados

Los procesos térmicamente estimulados (TSP) constituyen un grupo de fenómenos físicos en los que se investiga el comportamiento de alguna propiedad de una muestra bajo estudio como función de la temperatura. Usualmente la propiedad de interés se ve modificada de su configuración estable mediante alguna excitación externa, y en una etapa posterior se induce a regresar al equilibrio mediante estimulación térmica. Típicamente, los valores de la(s) propiedad(es) de interés se miden durante el calentamiento de la muestra. Algunas veces, la perturbación inicial ocurre cuando el material que está siendo investigado es sometido a procesos de excitación a temperaturas consideradas bajas en comparación a su punto de incandescencia, normalmente a temperatura ambiente. Una forma de provocar la perturbación inicial es, por ejemplo, exponer el material a algún tipo de radiación ionizante.

En la mayoría de los casos la razón de calentamiento de las muestras es una función lineal del tiempo; es decir, que la temperatura se incrementa a una rapidez constante. El resultado de la medición proporciona una curva de emisión, ó termograma, que representa los resultados de la medición de la propiedad de interés en función de la temperatura; en general, el termograma está constituido de uno o más picos, y su forma depende de la perturbación inicial a la que haya sido sometida la muestra. Por ejemplo, cuando una material se irradia con una fuente de radiación determinada, las intensidades de los picos del termograma dependen de una u otra forma de la dosis absorbida. Si la dosis se incrementa de manera gradual, la evolución de los distintos picos pueden depender de la dosis en formas distintas, por lo que la estructura del termograma completo depende de la dosis. En particular, nuevos picos pueden aparecer solo a partir de ciertas dosis, algunos picos de la curva pueden alcanzar la saturación mientras otros continúan creciendo e, incluso, pueden superponerse. En ciertos casos algunos picos pueden alcanzar su intensidad

máxima en función de la dosis y después de eso empezar a decrecer si son aplicadas dosis mayores. También es posible la interacción entre diferentes partes de la curva, lo que implica la ocurrencia de procesos que pueden ser muy complicados.

Algunos de los TSP's tales como la termoluminiscencia (TL), la conductividad térmicamente estimulada (TSC) y la emisión de electrones térmicamente estimulada (TSEE) pueden medirse de manera complementaria, ya que medir dos o más fenómenos térmicamente estimulados en un mismo material puede dar una información más completa sobre la muestra bajo estudio que la que se obtendría si se midiera solo un TSP por separado [18].

Termoluminiscencia

El TSP más ampliamente investigado, y el más utilizado, es la TL, fenómeno que consiste en la emisión de luz durante el calentamiento de una muestra sólida previamente expuesta a alguna excitación inicial.

El fenómeno de TL puede ser descrito de la siguiente forma: una muestra es excitada, típicamente por radiación ionizante, a cierta temperatura por debajo de la temperatura de incandescencia. Esto puede llevarse a cabo en el laboratorio o, en algunas aplicaciones, como es el caso de dosimetría personal, en el ambiente de interés. También puede suceder que la excitación ocurra en el ambiente natural del material bajo estudio. En algunos experimentos de TL, la excitación se realiza a temperaturas por debajo de la

ambiental, para lo cual requieren condiciones de alto vacío. Después de la etapa de excitación, la muestra se coloca en una plancheta metálica en la que pueda calentarse de manera controlada [18].

En la etapa de calentamiento, que es también la etapa de lectura, mientras la temperatura se incrementa gradualmente a una razón de calentamiento predeterminada, se registra la emisión de luz de la muestra como función de la temperatura (o del tiempo). La gráfica de esta emisión de luz registrada como variable dependiente de la temperatura se llama curva TL o curva de brillo, y su forma puede presentar varios picos los cuales con frecuencia se superponen. La forma del termograma depende de la manera en que se lleve a cabo el calentamiento de la muestra y también de la respuesta espectral del detector. Se observan variaciones si se colocan distintos filtros entre la muestra luminiscente y el detector [26].

Las características de la curva de emisión tales como el número y la forma de los picos así como sus características espectrales dependen del tipo de excitación inicial a que es expuesta la muestra; es decir, si se excita con luz UV o radiación α , β , γ o rayos X. Además, para el mismo tipo de radiación, se pueden obtener resultados distintos si se utilizan diferentes energías e intensidades de excitación.

Una propiedad importante y en la que se basan las aplicaciones en la dosimetría TL, es la dependencia de la emisión termoluminiscente con la dosis absorbida.

El estudio de la TL es el estudio de las imperfecciones en la red cristalina. De acuerdo a lo expuesto, un cristal perfecto no tiene defectos y no se espera que exhiba señal de TL. La TL es un fenómeno muy sensible para detectar imperfecciones existentes en concentraciones muy pequeñas en el cristal, y en los últimos años ha sido el proceso térmicamente estimulado más utilizado para la detección de este tipo de imperfecciones, obteniéndose resultados muy confiables.

Los modelos típicos explican la ocurrencia de los picos en la curva TL basándose en la suposición de que el material TL tiene en su estructura de bandas niveles metaestables de energía en la banda prohibida. La TL que se ha observado en materiales no cristalinos ha sido explicada solo en términos muy generales [18].

Para explicar la ocurrencia de un pico de la señal TL, se tiene que asumir la existencia de dos tipos de imperfecciones existentes en el cristal. Durante la excitación inicial, una de estas captura electrones y la otra captura agujeros; los electrones y los agujeros son producidos en pares por la radiación aplicada. Las energías de estos portadores atrapados se relacionan con los estados de atrapamiento asociados con las imperfecciones, y las energías están dentro de la banda prohibida del cristal. Estos estados son metaestables, y normalmente, a temperaturas de excitación bajas, tienen un tiempo de vida muy largo. Comúnmente, se considera que los estados de atrapamiento de los electrones están más cerca de la banda de conducción, que los estados de atrapamiento de los agujeros a la banda de valencia. En este modelo, mientras la muestra es calentada, los electrones son liberados térmicamente hacia la banda de conducción, y después pueden recombinarse con agujeros atrapados, produciéndose la emisión de fotones. En esta situación, el estado de atrapamiento del agujero es llamado *centro luminiscente* o *centro de recombinación* y el estado de atrapamiento del electrón es simplemente llamado

trampa. También puede suceder, sin embargo, que un estado de atrapamiento de agujero esté más cerca de la banda de valencia que el estado de atrapamiento del electrón de la banda de conducción. En este caso, durante el calentamiento los agujeros son liberados hacia la banda de valencia para posteriormente recombinarse con los electrones atrapados. En este caso, se puede hablar de trampas de agujeros y centros de recombinación de electrones. Nótese que en la literatura no muy reciente, el término *activador* es usado para referirse a los centros luminiscentes y *co-activador* para las trampas.

En la literatura, hay pocos trabajos donde se mencione la posibilidad de que tanto electrones como agujeros sean liberados dentro de las bandas de conducción y de valencia respectivamente, en el mismo intervalo de temperatura; en tal caso ciertos estados de atrapamiento pueden servir ya sea como trampa o como centro de recombinación [18].

Modelo de Randall-Wilkins

Los dos niveles que se muestran en la figura 10 representan una trampa de electrones y una de agujeros. En este modelo simple, se asume que al final de la excitación, los electrones están acumulados en las trampas, y la misma concentración de agujeros en los centros luminiscentes. A una temperatura T (en K), la rapidez con que se liberan los electrones de las trampas es proporcional a la función de Boltzmann $e^{-E_t/kT}$, donde E_t es la *energía de activación* (en eV) o profundidad de la trampa y k es la constante de Boltzmann (en eV/K). Cuando la temperatura se incrementa, esta función crece rápidamente. El número de electrones que escapa por unidad de tiempo es también proporcional a la concentración instantánea total de electrones atrapados. En esta descripción simplificada de los mecanismos de producción de la termoluminiscencia, se considera que una vez que el electrón es estimulado térmicamente para salir de la trampa a la banda de conducción, inmediatamente se recombina con un agujero atrapado en un centro luminiscente, produciéndose en el

proceso la emisión de luz, proceso que se ilustra detalladamente en la figura 10.

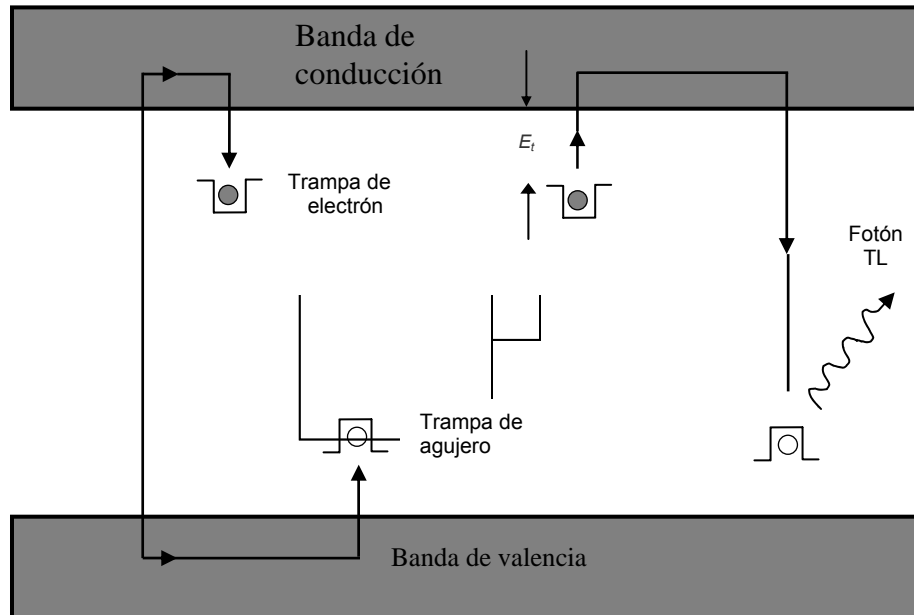


Figura 10. Procesos involucrados en la emisión termoluminiscente.

En el modelo de Randall y Wilkins para describir el proceso de la TL, se supone una cinética de primer orden, es decir, que no se toma en cuenta la posibilidad de que algunos electrones que escapan de las trampas a la banda de conducción pueden ser reatrapados en vez de recombinarse.

En este modelo la razón de fotones emitidos es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sne^{-E_t/kT}$$

(1)

donde s es una constante característica de la trampa en cuestión, conocida como factor de frecuencia, y tiene dimensiones de s^{-1} . En esta ecuación, $I(t)$ da el número de fotones emitidos por unidad de volumen por unidad de tiempo ($m^{-3}s^{-1}$). La ecuación (1) es el producto de dos factores: el primer término disminuye muy lentamente hasta $T \approx T_0$ y luego decrece de manera significativa para valores de T mayores, debido a que entre más electrones hallan sido liberados quedan menos disponibles para recombinarse y emitir fotones en el proceso. El segundo representa la probabilidad de escape de los electrones atrapados, y por eso aumenta con la temperatura. El tiempo t y la temperatura T están relacionados por la función lineal β que especifica la razón de calentamiento de la muestra:

$$T = T_0 + \beta t$$

La solución para la ecuación diferencial (1) es:

$$n(t) = n_0 e^{\left[-s \int_{T_0}^T e^{-E_t/kT} dt' \right]}, \quad (2)$$

que es una función que decrece con el tiempo. Si la función de calentamiento es lineal, se obtiene que:

$$n(T) = n_0 e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_t/kT} d\theta \right]}, \quad (3)$$

donde θ representa la variable temperatura. Sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (1) se tiene que:

$$I(T) = sn_0 e^{-E_t/kT} e^{\left[\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_t/k\theta} d\theta \right]} .$$

(4)

El modelo de Randall-Wilkins es una simplificación de los procesos involucrados en la TL ya que supone la existencia de un solo tipo de trampas y una sola clase de centros de recombinación, además de que no toma en consideración la posibilidad del reatrapamiento de electrones liberados hacia la banda de conducción antes de recombinarse en un centro luminiscente. Sin embargo, describe adecuadamente las características principales de los picos de emisión TL.

Derivando la ecuación (4) e igualándola a cero puede encontrarse una relación entre la razón de calentamiento β (suponiendo una razón de calentamiento lineal), s y E_t :

$$\beta E_t / (kT_m^2) = s e^{-E_t/Kt_m} ,$$

(5)

donde T_m es la temperatura a la que ocurre la máxima emisión de TL (pico TL), y β se establece experimentalmente [18].

Dosimetría de la Radiación

La dosimetría de las radiaciones ha sido definida como la ciencia que mide la energía de radiación absorbida en un material particular ya sea conocida o desconocida la fuente de radiación. El campo de la dosimetría de radiaciones incluye generalmente cualquier medición de radiación por cualquier técnica.

En la dosimetría termoluminiscente, se aprovecha la propiedad que tienen algunos materiales irradiados de presentar una señal TL proporcional a la dosis absorbida, es decir, a la energía absorbida por unidad de masa. Con una calibración adecuada, podemos medir niveles de radiación a los que se haya expuesto un material TL. Experimentalmente, es conveniente que la integral bajo la curva de TL, o TL integrada, sea directamente proporcional a la dosis recibida. De esta manera, si la intensidad de la radiación es constante, se espera que la TL integrada como función de la dosis se comporte de manera lineal. Por supuesto, dependiendo del material, a partir de cierta dosis, ocurre la saturación y ya no puede seguir absorbiendo más radiación. Diferentes materiales pueden necesitar más tiempo de exposición para exhibir una señal de TL apreciable. Lo que implica que diversos materiales pueden ser útiles como dosímetros para diferentes intervalos de energía de algún o algunos tipos de radiación [24].

Aplicaciones de la termoluminiscencia

En los últimos 40 años, se ha realizado un progreso considerable en la aplicación de la TL con propósitos prácticos. La aplicación más extensamente desarrollada, sin embargo, se refiere a su uso en dosimetría de radiaciones en campos como física médica, ciencias biomédicas, y protección y radiológica.

La termoluminiscencia ha sido efectivamente usada como una herramienta experimental en la dosimetría de la radiación ionizante. Este campo concierne principalmente con el monitoreo de radiación para personal ocupacionalmente expuesto (POE), como quienes trabajan con reactores y aceleradores en instalaciones nucleares o en hospitales y también a trabajadores de laboratorios radiológicos en que utilizan una variedad de fuentes radiactivas.

Por otro lado, el creciente nivel de radiactividad en el ambiente debido a pruebas y al uso de armas nucleares, así como a la proliferación en los países desarrollados, de instalaciones nucleares. Otra fuente de radiación es la radiación cósmica proveniente del Sol y del espacio exterior, la cual puede llegar a causar daños que incluyen hasta mutaciones genéticas en organismos vivos. Debido a lo anterior, el monitoreo permanente de la radiación ambiental es actualmente una preocupación mayor para las naciones industrializadas. Así mismo, La DTL ha encontrado una aplicación en el radiodiagnóstico y la radioterapia donde estas medidas son requeridas. El razonable grado de exactitud de estos dosímetros proporciona rendimientos para ser utilizado bajo condiciones prevalecientes en hospitales. En aplicaciones clínicas se utilizan diferentes tipos de radiaciones, por lo que suelen ser necesarios distintos materiales dosimétricos.

En radiografías dentales y evaluaciones, para determinar el factor beneficio-riesgo en el uso de las radiaciones en odontología, es necesario determinar la dosis de radiación recibida no sólo en el sitio de interés clínico sino también en el tejido circundante. En agricultura, la DTL se relaciona principalmente con la irradiación de granos y semillas para aumentar la vida de almacenamiento y para la eliminación de plagas que atacan a las cosechas, así como en la irradiación de alimentos para su preservación.

Teoría de la curva TL

Las suposiciones para la descripción del fenómeno de TL son:

1. No se incluyen transiciones directas, todas pasan a través de bandas deslocalizadas.
2. Se definen a los estados atrapantes como aquellos en los cuales la probabilidad de excitación térmica desde el nivel dentro de la respectiva

banda deslocalizada es más grande que la probabilidad de recombinación de que la carga quede atrapada con una carga libre de signo opuesto. también se define un centro de recombinación como un centro en el cual la probabilidad de recombinación con una carga de signo opuesto es más grande que la de excitación térmica del portador atrapado. Se define también una demarcación de nivel de energía en el cual las probabilidades anteriores son iguales. Por lo que se tiene un nivel de demarcación para electrones E_{Dn} y otro para agujeros E_{Dp} .

3. Las transiciones de electrones desde la banda de conducción a través de las trampas de electrones de energía E , para las cuales $E_c > E > E_{Dn}$, son no radiativas, emitiendo fonones. Similarmente, la transición de agujeros desde $E \leq E_v$ a trampas de agujeros donde $E_{Dp} > E > E_v$ son también no radiativas.
4. Las transiciones de electrones libres desde $E \geq E_c$ a sitios de recombinación donde $E_f > E > E_{Dp}$ o agujeros libres desde $E \leq E_v$ a centros de recombinación en $E_{Dn} > E > E_f$ son radiativas, emitiendo fotones.
5. Una vez que una trampa esta vacía, los portadores liberados y las trampas son indistinguibles entre ellas.
6. Únicamente electrones atrapados son térmicamente liberados durante la estimulación térmica, lo que significa que la emisión TL es estimulada por la liberación de electrones atrapados. así que se puede tomar que $n_v = 0$, por lo que la concentración de agujeros en la banda de valencia es cero así que los agujeros fueron térmicamente inestables portadores de carga.
7. La más importante de las suposiciones es la del cuasi equilibrio (QE)

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right|$$

donde n es la concentración de electrones atrapados, $m = n_c + n$, es la concentración de estados disponibles para recombinación en los estados metaestables y n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción. Se exige que la concentración de electrones libres en la banda de conducción n_c sea cuasi estacionaria, con lo que la concentración inicial de portadores de carga es pequeña; es decir, $n_{c0} \approx 0$. Esto significa que la carga libre nunca se acumula en la banda de conducción durante la estimulación térmica. Así que $n \cong m$ y por lo tanto:

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \cong -\frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Si todas recombinaciones producen fotones y todos los fotones son detectados entonces $\eta=1$. Así tomando:

$$-\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2)$$

$$\frac{dn}{dt} = -s n \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} + n_c (N - n) A \quad (3)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (4)$$

se tiene:

$$I_{TL} = \frac{1}{\frac{(N-n)\sigma_n}{m\sigma_{mn}} + 1} n s e^{-\frac{E_t}{kT}}$$

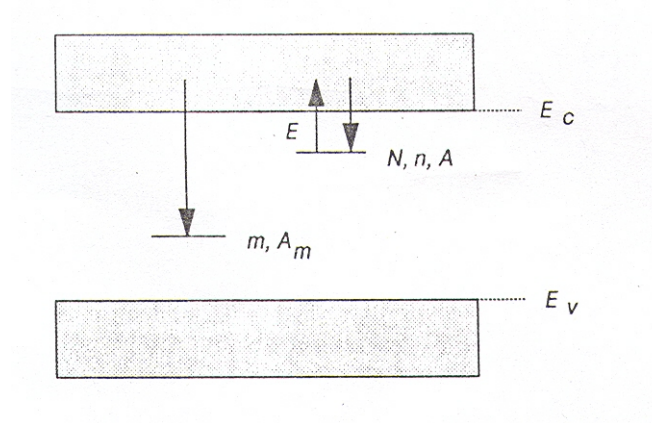
o

$$I_{TL} = n s e^{-\frac{E_t}{kT}} \cdot \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \right]$$

A esta expresión I_{TL} se le conoce como intensidad TL general para una única trampa (GOT), donde el término $1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}}$ corresponde a la probabilidad total de que se presente una recombinación desde el estado excitado al estado base previa una estimulación térmica (sin reatrapamiento), que es uno menos la probabilidad de presentarse una recombinación a un estado metaestable en un reatrapamiento y luego el paso al estado base.

En la figura 1 se observa que posteriormente a la excitación del material la concentración de electrones atrapados en estado metaestable n con probabilidad

de atrapamiento A . Después del calentamiento a una razón lineal se ve la concentración de estados metaestables de recombinación m, con probabilidad A_m .

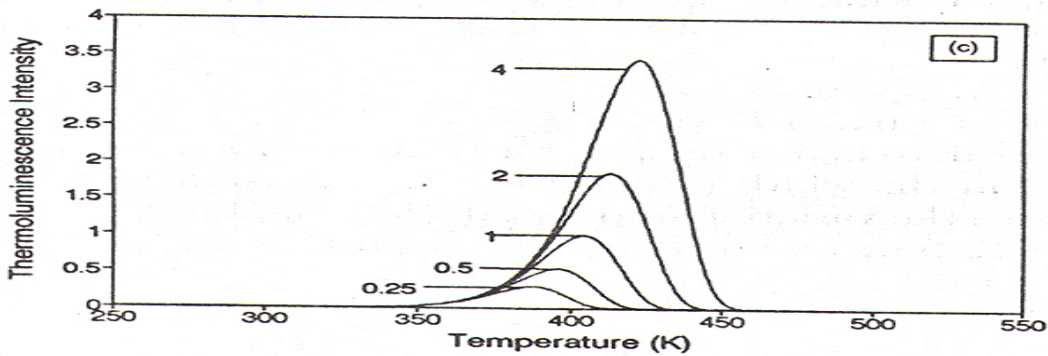
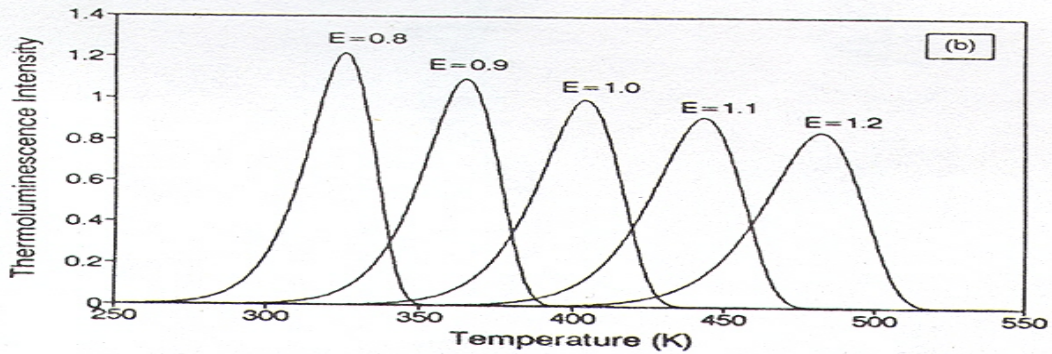
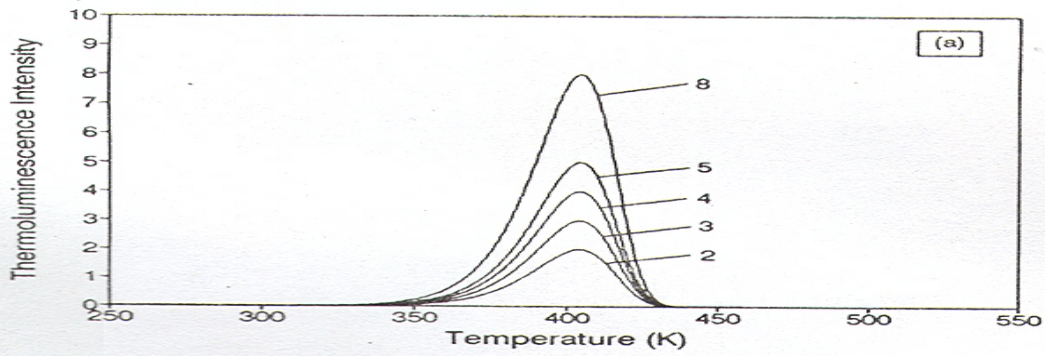


Como primera aproximación (primer orden cinético de la emisión TL) Randall y Wilkins , asumieron un reatrapamiento despreciable (reatrapamiento bajo) durante el tiempo de estimulación térmica, por lo que $(N - n)\sigma_n \ll m\sigma_m$; así que, tomando además que $-dn/dt \propto n$, integrándolo desde 0 a t y usando una rapidez de calentamiento constante β se obtiene

$$I_{TL} = n_0 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\}$$

que es conocida como la ecuación de Randall y Wilkins para la intensidad TL a primer orden.

Las propiedades de esta expresión pueden ser deducidas de la observación de las gráficas mostradas en la figura 2, de las cuales se deduce lo siguiente



P

ara el inciso (a) se observa el comportamiento de la ecuación de

Randall-Wilkins para la intensidad de la emisión termoluminiscente contra la temperatura al cambiar la concentración inicial de electrones atrapados n_0 aumentándola progresivamente y manteniendo la razón de calentamiento (β) constante. Se observa que la posición del máximo se mantiene al aumentar n_0 ya que β es constante, se observa que la intensidad de la emisión TL crece, lo que es coincidente con el aumento aparente de la concentración de electrones recombinados que se ve de la curva, además la profundidad aparente de las trampas crece.

Para el inciso (b) la profundidad de la trampa crece progresivamente. Manteniendo β constante se observa que la posición del máximo de la curva TL se mueve hacia temperaturas mayores, pues cada trampa se estimula a una temperatura diferente pero la intensidad disminuye aunque el área bajo la curva parece mantenerse constante lo que indica que la concentración de electrones de recombinación es constante e igual a n_0 .

Para el inciso (c) se observa que la curva mantiene la temperatura mínima para la intensidad TL ($I=0$) pero la posición del máximo de la curva TL se corre hacia temperaturas mayores, aumentando de manera progresiva la intensidad TL y el área bajo la curva, lo que indica que la concentración de electrones recombinados es mayor ya que la razón de calentamiento β se aumentó, aunque n_0 sea constante. Además se puede ver que la profundidad de las trampas aumenta.

Ahora considerando que el reatrapamiento deja de ser despreciable (reatrapamiento alto) entonces $(N - n)\sigma_n \gg m\sigma_{mn}$, con $N \gg n$ y $n = m$, se tiene:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N\sigma_{mn}} \right) n^2 \exp\left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\}, \text{ pero } \frac{dn}{dt} \propto n^2$$

por lo que:

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N} \right) s \exp\left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N} \right) \int_{T_0}^T \exp\left\{ \frac{E_t}{k\theta} \right\} d\theta \right]^{-2}$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Garlick y Gibson para la intensidad TL para segundo orden cinético.

Las propiedades de esta expresión pueden ser deducidas de las gráficas mostradas en la figura 3, de las cuales se deduce lo siguiente:

Para el inciso(a) se disminuye la concentración inicial de electrones atrapados manteniendo la razón de calentamiento β constante. Se ve que la posición del máximo de la intensidad de la emisión TL se corre a la izquierda hacia temperaturas menores conforme n_0 aumenta, además se ve que la intensidad de la emisión TL disminuye conforme n_0 disminuye, lo que indica que la concentración de electrones recombinados disminuye y la profundidad de las trampas también.

Para el inciso (b) se mantiene n_0 y β constantes, cambiando la profundidad de la trampa. Se aumenta la profundidad de la trampa observándose que la posición del máximo de la emisión TL se corre a la derecha a temperaturas mayores, lo que indica que cada trampa se estimula a diferente temperatura, pero la intensidad de la emisión TL disminuye conforme la profundidad de las trampas aumenta, aunque manteniendo constante el área aparente bajo la curva, lo que

indica que la concentración de electrones recombinados es constante e igual a n_0 . Además se ve una mayor simetría en la forma de las gráficas.

Para el inciso (c) se mantiene n_0 constante, pero se aumenta β . Se observa que el mínimo de emisión TL se mantiene constante conforme se aumenta β , pero la posición del máximo de emisión TL se corre a la derecha a mayores temperaturas, aumentando la intensidad de la emisión TL , lo que indica que la concentración de electrones recombinados crece conforme la intensidad aumenta. Además se ve que la profundidad de las trampas crece conforme aumenta β .

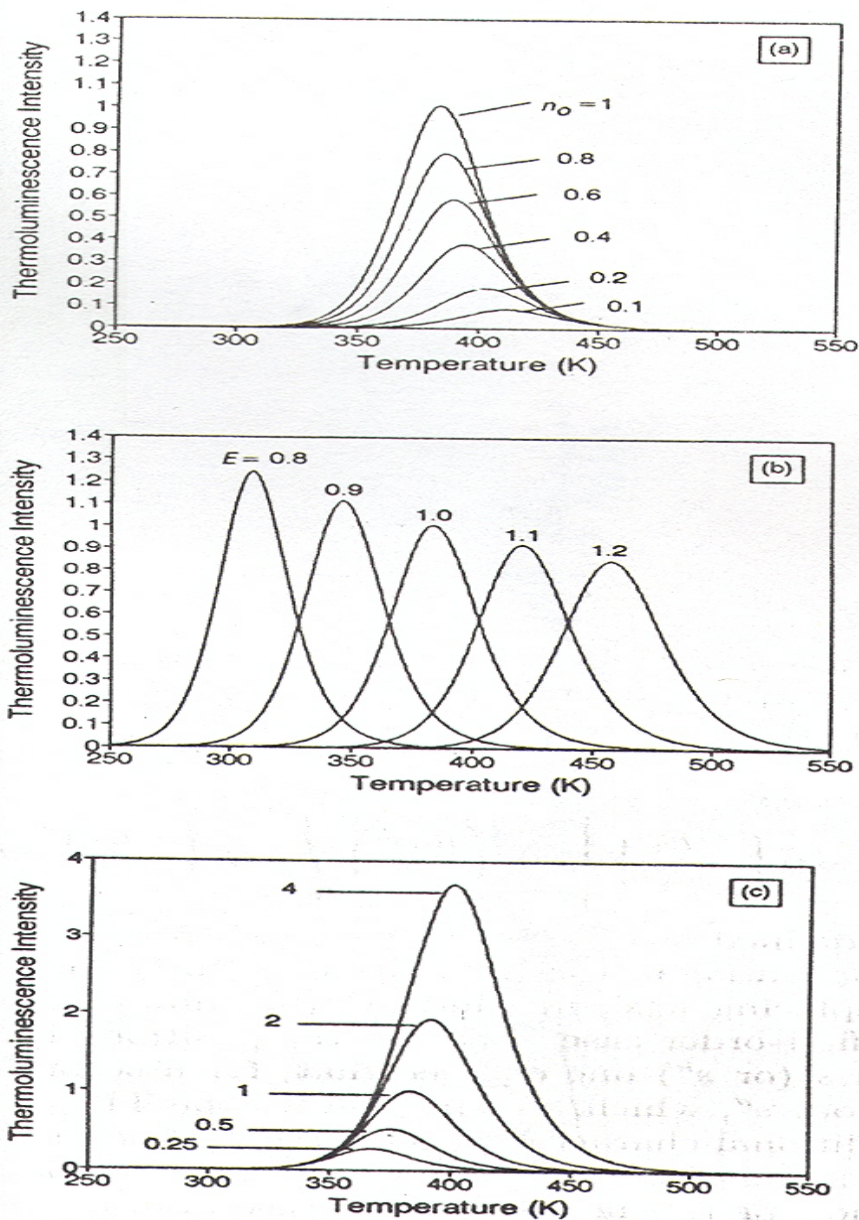


Fig. 3. Propiedades de la ecuación de segundo orden cinético de Garlick y Gibson. a) $\beta = \text{cte}$, n_0 disminuye, b) $\beta = \text{cte}$, E_t creciente y c) β creciente, $n_0 = \text{cte}$.

Las formas de la ecuaciones de Randall-Wilkins y Garlick-Gibson han sido derivadas con el uso de suposiciones específicas concernientes a las

probabilidades de recombinación y atrapamiento. May y Partridge (1964) escribieron una expresión empírica de orden cinético general para la emisión TL:

$$I_{TL} = n^b s' \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\}$$

donde s' tiene dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ y b está definido como el parámetro de orden general y no necesariamente 1 o 2.

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}}\right) s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\}$$

la cual se reduce a la forma de la ecuación de segundo orden cinético con $b = 2$; así:

$$I_{TL} = n_0^b s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} N^{(1-b)} \left[1 + \frac{s(b-1) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta \right]^{\frac{b}{b-1}} .$$

Para el caso de una concentración n de electrones atrapados y dos niveles de centros de recombinación con concentraciones m_1 y m_2 y probabilidades de recombinación A_{mn1} y A_{mn2} , así que $n = m_1 + m_2$.

Remplazando $m A_m$ con $m_1 A_{mn1} + m_2 A_{mn2}$, se tiene que la GOT cambia a:

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} (m_1 \sigma_{mn1} + m_2 \sigma_{mn2})}{[(N-n)\sigma_n + (m_1 \sigma_{mn1} + m_2 \sigma_{mn2})]}$$

Haciendo $(m_1 \sigma_{mn1} + m_2 \sigma_{mn2}) \gg (N-n)\sigma_n$, lo que implica que el reatrapamiento es despreciable (aproximación de Randall y Wilkins) se tiene la expresión para primer orden cinético. Ahora cuando $(m_1 \sigma_{mn1} + m_2 \sigma_{mn2}) \ll (N-n)\sigma_n$ implica que el reatrapamiento deja ser despreciable (aproximación de Garlick y Gibson) y haciendo $N \gg n$, lo que implica que la concentración de electrones no atrapados es mucho mayor que la de electrones atrapados, se tiene [26]:

$$I_{TL} = \frac{s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} (nm_1\sigma_{mn_1} + nm_2\sigma_{mn_2})}{N\sigma_n}$$

Esta ecuación no contiene los términos m o A_{mn} y así la posición de los picos y su forma pueden ser independientes del número de recombinaciones del proceso presente.

Si $m_1\sigma_{mn_1} > m_2\sigma_{mn_2}$ entonces el centro de recombinación #1 (emitiendo luz en λ_1) captura electrones más eficientemente que el centro #2 (emitiendo en λ_2). Así la longitud de onda de la emisión TL puede cambiar conforme las trampas se vacían. Por lo que se podría esperar que λ_1 apareciera a una temperatura menor que la emisión TL en λ_2 .

Por lo tanto, si se tiene un detector que responde eficientemente para fotones con λ_1 y λ_2 , entonces una distorsión puede ser introducida; es decir, el pico de TL será distorsionado, apareciendo como un pico angosto y corrido. Aunque observaciones experimentales de este tipo no son frecuentes.

Los resultados se han interpretado en base a un modelo con una trampa y dos centros de recombinación y una distribución de estados atrapantes, lo que se interpreta como una emisión múltiple en λ . Si el proceso de emisión es múltiple, la recombinación conduce a la excitación de un ion de impureza. En este caso se puede ver la emisión múltiple debido a la desexcitación de la impureza desde varios estados excitados; esto es, se puede tener una reabsorción de la emisión inicial por otra impureza conduciendo a una excitación de una segunda impureza y consecuentemente una emisión múltiple en λ .

La única forma de distinguir si se presenta tal situación es estudiar el espectro de emisión TL como una función de la temperatura. Así que los datos de I_{TL} contra λ contra T mostrarán si el espectro de emisión está variando para todos los picos TL, o si es constante.

Cinética de las curvas TL

En el modelo de Randall-Wilkins hay tres parámetros físicos a evaluar que son: la energía de activación E_t (eV), el factor de frecuencia s (s^{-1}) y la concentración de electrones atrapados inicialmente n_0 (m^{-3}), los cuales se consideran los parámetros cinéticos de un pico de la curva TL.

Existe otra constante importante η la cual conecta la intensidad TL $I(t)$ con la razón de cambio de los portadores de carga atrapados $-dn/dt$, por lo que la

constante puede depender de la longitud de onda del espectro de emisión. Así que manteniendo constante a η con unidades definidas de un conjunto arbitrario de intensidades y manteniendo las características de la curva TL, la información acerca de los otros parámetros puede aún ser extraída.

En el caso de un solo pico de primer orden, el papel de la concentración inicial de portadores de carga atrapados no es más que una constante multiplicativa por lo que puede ser evaluada con η , mientras el resto de la expresión contiene dos constantes físicas más básicas E_t y s que pueden ser evaluadas de la forma del pico o por otros métodos.

Si η es conocida, el valor de n_0 , puede ser encontrado como el área total bajo el pico de la curva TL, para el caso de primer orden cinético, donde n_0 es una constante.

En un modelo más realista existen 8 parámetros independientes: A_m , A , E_t , s , n_0 , n_{c0} , m_0 y N que determinan la forma del pico en la curva TL, por lo que la solución del sistema de ecuaciones sólo se puede realizar numéricamente; pero extraer los 8 parámetros de una única o varias curvas experimentales indistinguibles es incluso más problemático.

Así, teniendo en cuenta esta dificultad, se puede atacar el problema de la evaluación de los 8 parámetros de diferentes formas.

En el caso de una cinética de primer orden es relativamente fácil calcular los parámetros E_t y s . En un caso más general se puede diferenciar entre parámetros "importantes" que tienen una más fuerte influencia sobre la forma de la curva TL (por ejemplo E_t y s), que pueden ser más fáciles de encontrar a partir del pico experimental y los "menos importantes", como puede ser el hecho de que n_{c0} es casi cero a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo la temperatura ambiente) en aislantes.

Así se puede usar la parte de la elevación inicial del pico, ya que el análisis de esta región predice la energía de activación independientemente de los otros parámetros.

En ciertos casos se acepta que algunos parámetros son supuestos, por lo que para un pico descrito con siete parámetros relevantes en un modelo sólo se incluyen tres. Siendo esta la situación usual cuando se evalúan los parámetros E_t , s y b en un pico de orden general.

Este modelo simplificado puede servir para la caracterización del un pico de la curva TL y ayuda a la estimación de la estabilidad del mismo pico a diferentes temperaturas ambientes.

Metodo de analisis de la fosforescencia.

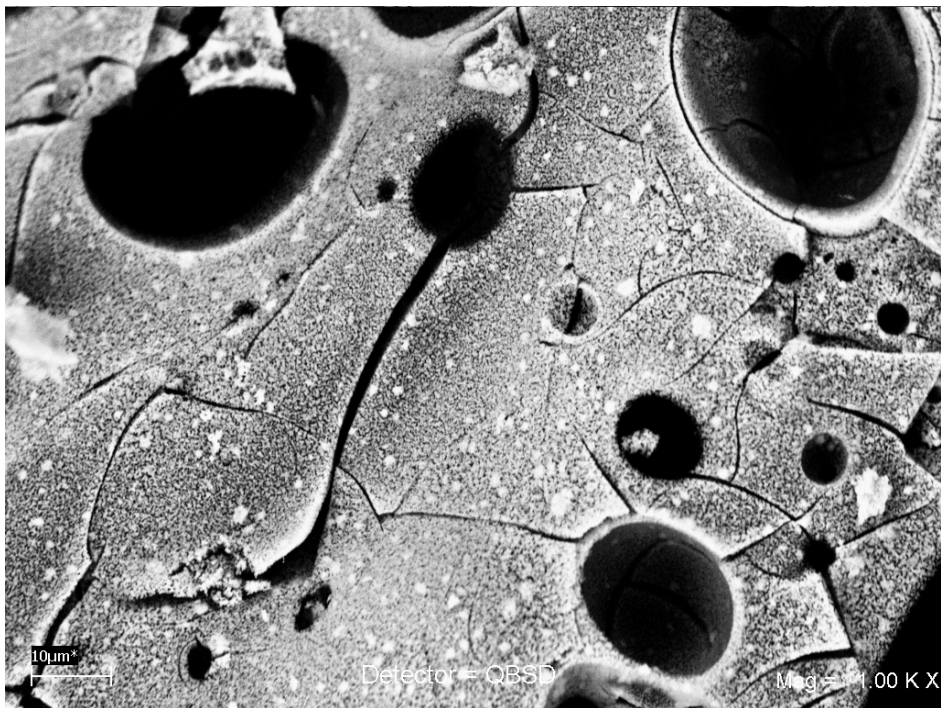
Por definición la fosforescencia es el decaimiento de la luminiscencia térmicamente estimulada como una función del tiempo a una temperatura constante, así que en esencia la fosforescencia puede ser considerada como termoluminiscencia, o más bien como luminiscencia térmicamente estimulada a temperatura constante, la cual se asocia con el atrapamiento de conductores en trampas poco profundas y su subsecuente expulsión térmica y a priori recombinación radiativa. Así pues el hecho de tener trampas poco profundas implica una dependencia mayor respecto de la temperatura y también del parámetro de frecuencia s . Así la profundidad de la trampas importantes a temperatura ambiente oscilará aproximadamente entre 0.4 a 0.5 eV. Si la energía es mucho mayor a la misma temperatura, entonces el número de recombinaciones por segundo es tan pequeña que son prácticamente inmedibles, por lo que el decaimiento fosforescente puede ser confundido con fluorescencia.

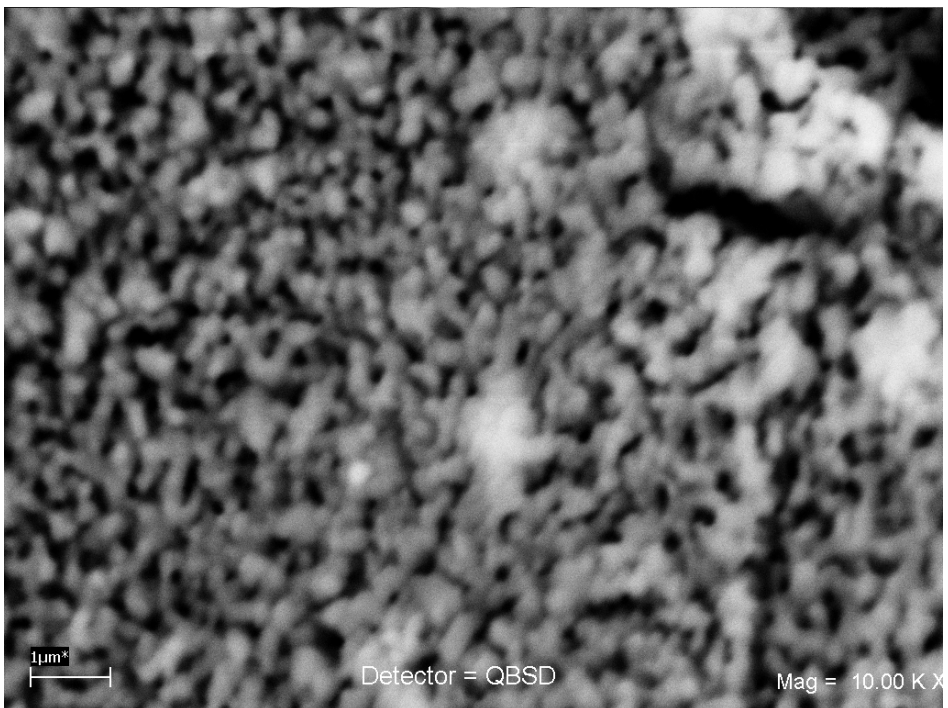
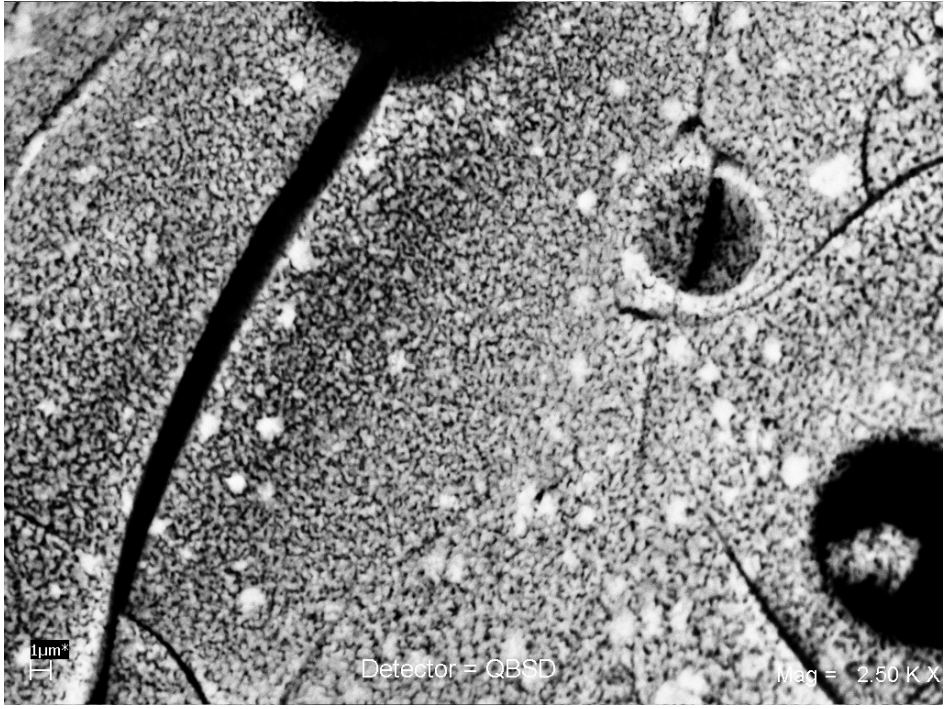
RESULTADOS

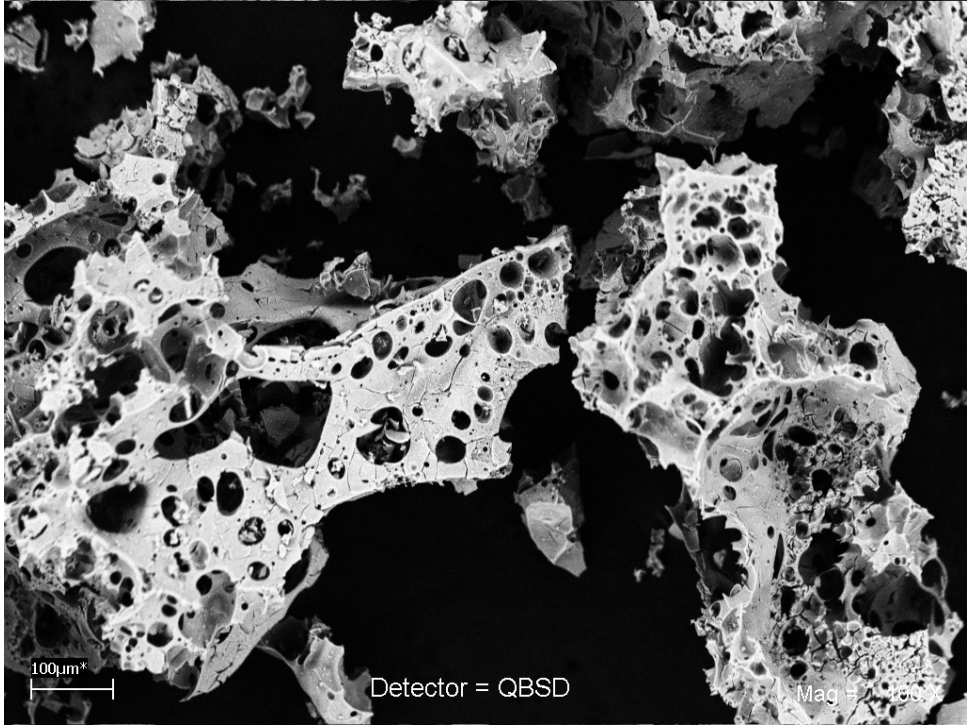
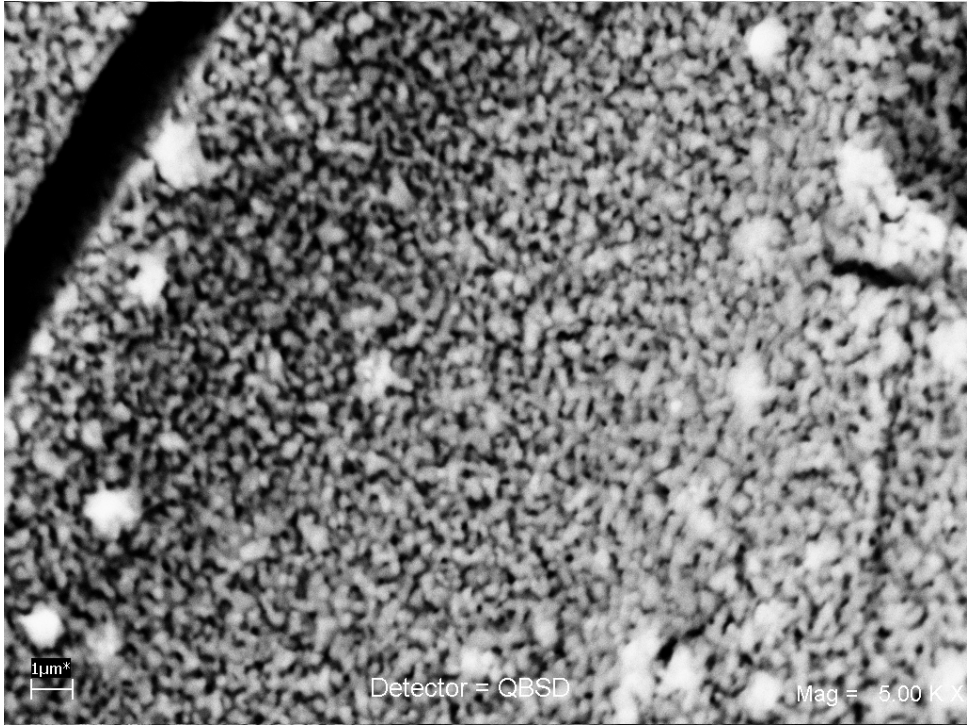
y

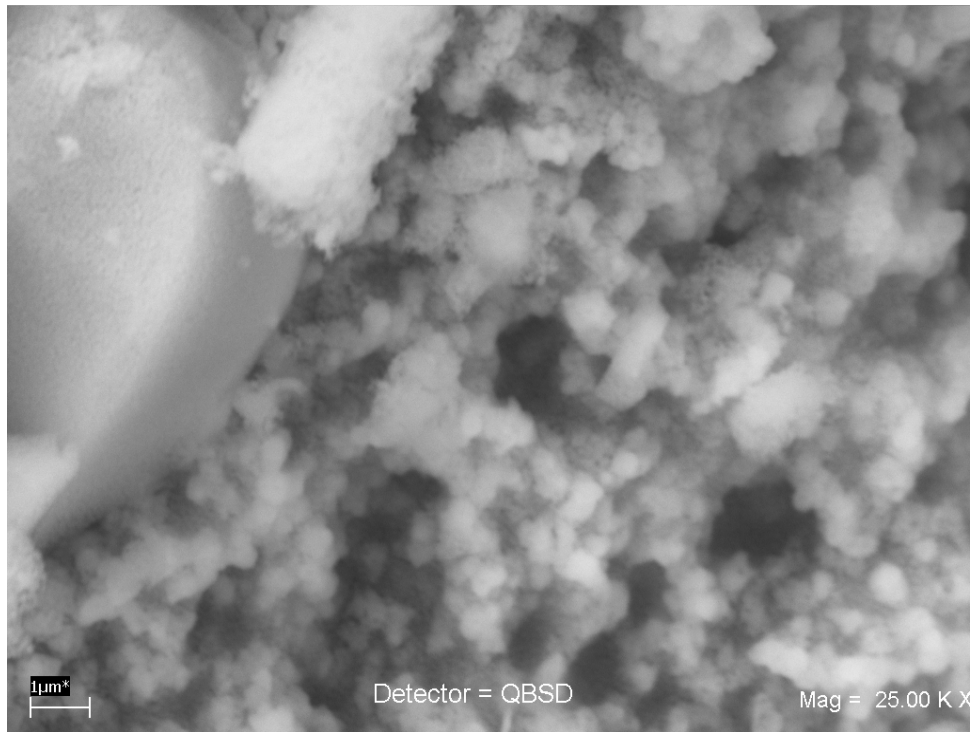
ANÁLISIS

Las figuras siguientes muestran micrografías de polvo de $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ obtenidas por SEM después de calentar las muestras a diferentes temperaturas en aire. En estas micrografías se puede observar la morfología de la superficie de los polvos. En la primera y segunda micrografías se observa un material poroso; mientras que en las restantes se pueden apreciar zonas de granulosidad fina en las regiones sólidas de la muestra.



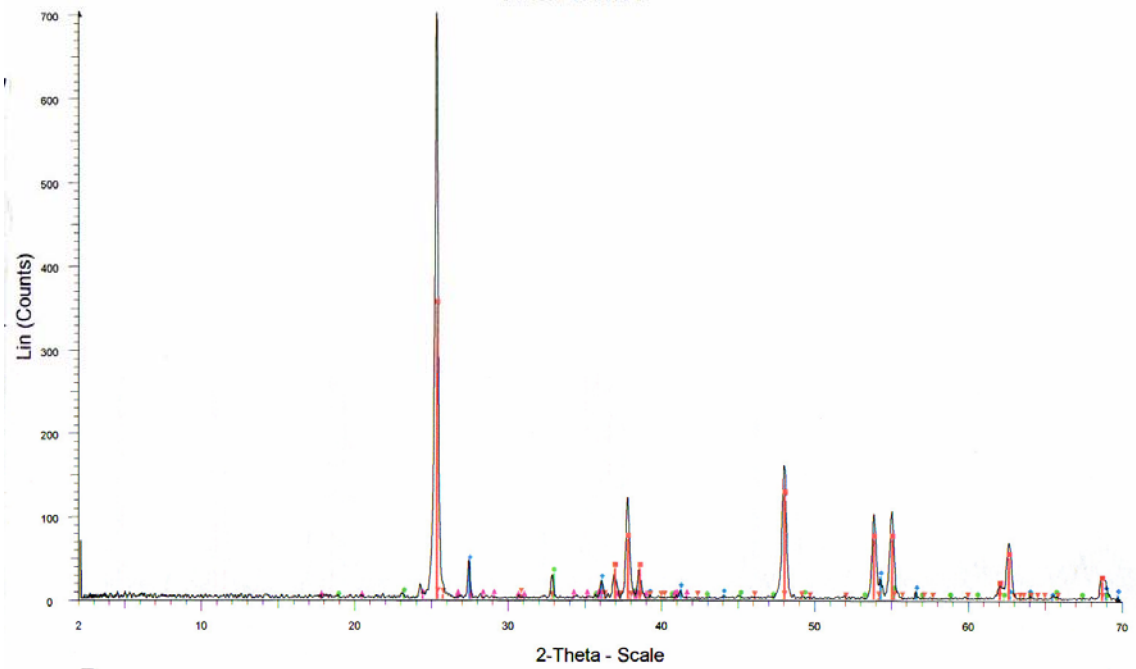






Esto da una indicación de que la morfología del polvo de TiO₂:Mn es básicamente policristalino constituido por partículas que incluyen la fase anatasa con tamaños de grano nanométricos. El tamaño del polvo observado por SEM coincide con el determinado mediante Difracción de rayos X cuyos espectros se muestran a continuación.

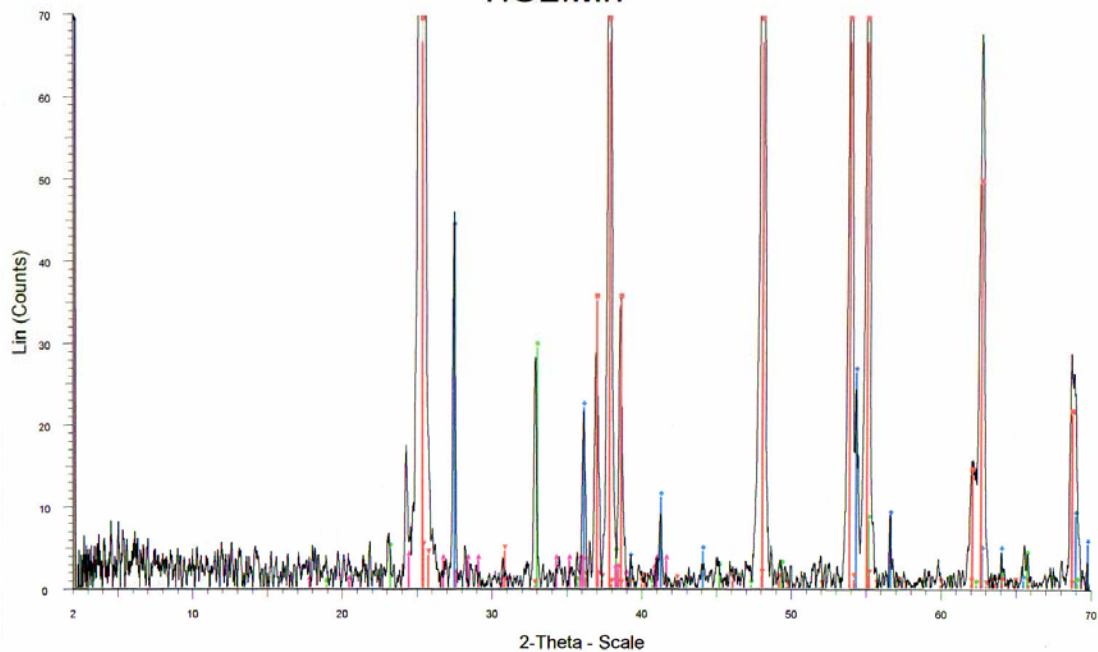
TiO₂:Mn



TiO₂:Mn - File: W-TiO₂:MN RAW - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439
Operations: Background 0.500,0.000 | Smooth 0.100 | Import

- 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - I41/amd (141) - S-Q 79.2 %
- 21-1276 (*) - Rutile, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - P42/mmm (136) - S-Q 9.6 %
- 41-1442 (*) - Bixbyite - ITC RG, syn - Mn₂O₃ - Cubic - a 9.40910 - b 9.40910 - c 9.40910 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Ia-3 (206) - S-Q 4.8 %
- 29-1360 (*) - Brookite - TiO₂ - Orthorhombic - a 5.45580 - b 9.18190 - c 5.14290 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pcab (61) - S-Q 3.6 %
- 18-1405 (N) - Titanium Oxide - TiO₂ - Triclinic - a 5.57000 - b 7.10000 - c 22.15000 - alpha 97.100 - beta 131.000 - gamma 109.800 - P (0) - S-Q 2.7 %

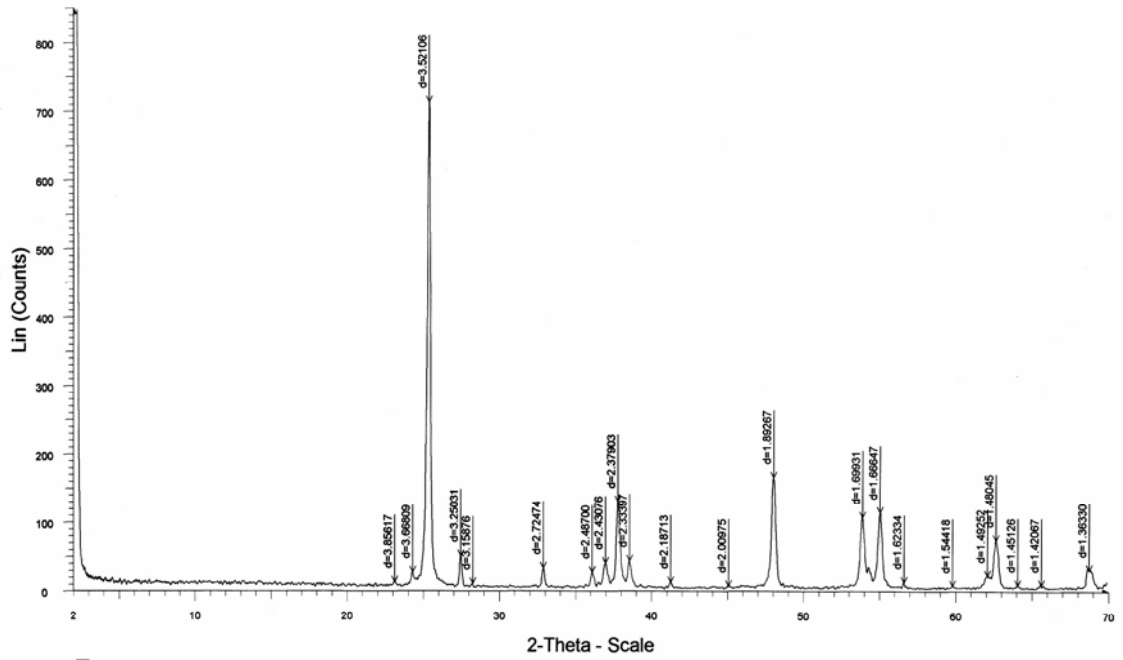
TiO₂:Mn



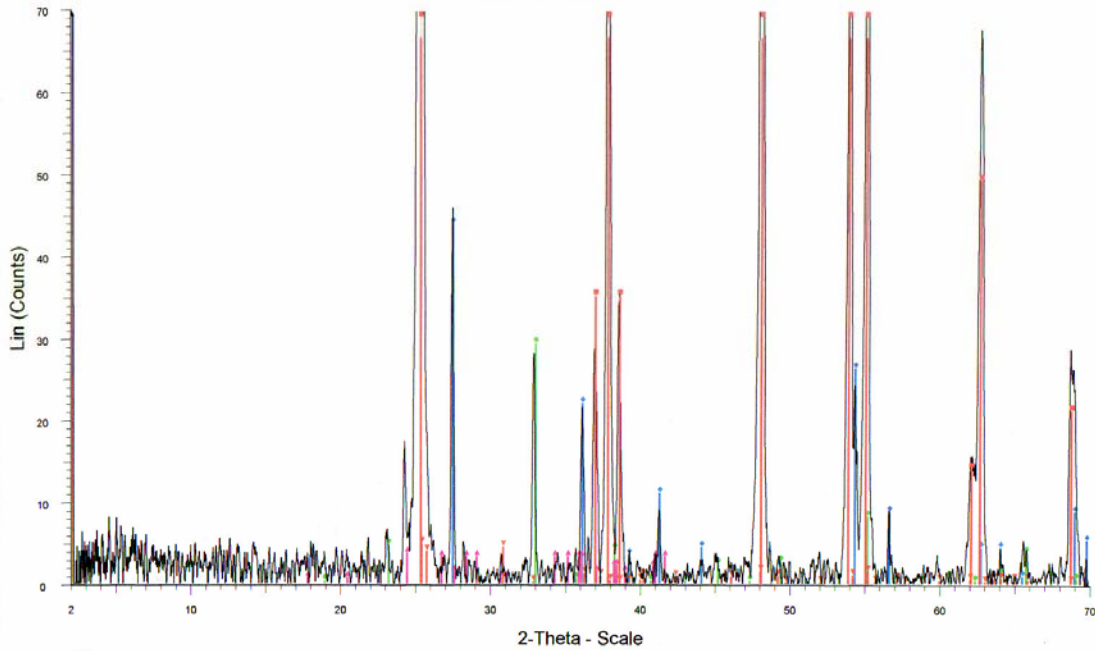
TiO₂:Mn - File: W-TiO2-MN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - VL1: 1.5406 - VL2: 1.54439
Operations: Background 0.500,0.000 | Smooth 0.100 | Import

- 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - I41/amd (141) - S-Q 79.2 %
- 21-1276 (*) - Rutile, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - P42/mnm (136) - S-Q 9.6 %
- 41-1442 (*) - Bixbyite- ITC RG, syn - Mn₂O₃ - Cubic - a 9.40910 - b 9.40910 - c 9.40910 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Ia-3 (206) - S-Q 4.8 %
- 29-1360 (*) - Brookite - TiO₂ - Orthorhombic - a 5.45580 - b 9.18190 - c 5.14290 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pcab (61) - S-Q 3.6 %
- 18-1405 (N) - Titanium Oxide - TiO17 - Triclinic - a 5.57000 - b 7.10000 - c 22.15000 - alpha 97.100 - beta 131.000 - gamma 109.800 - P (0) - S-Q 2.7 %

TiO₂:Mn



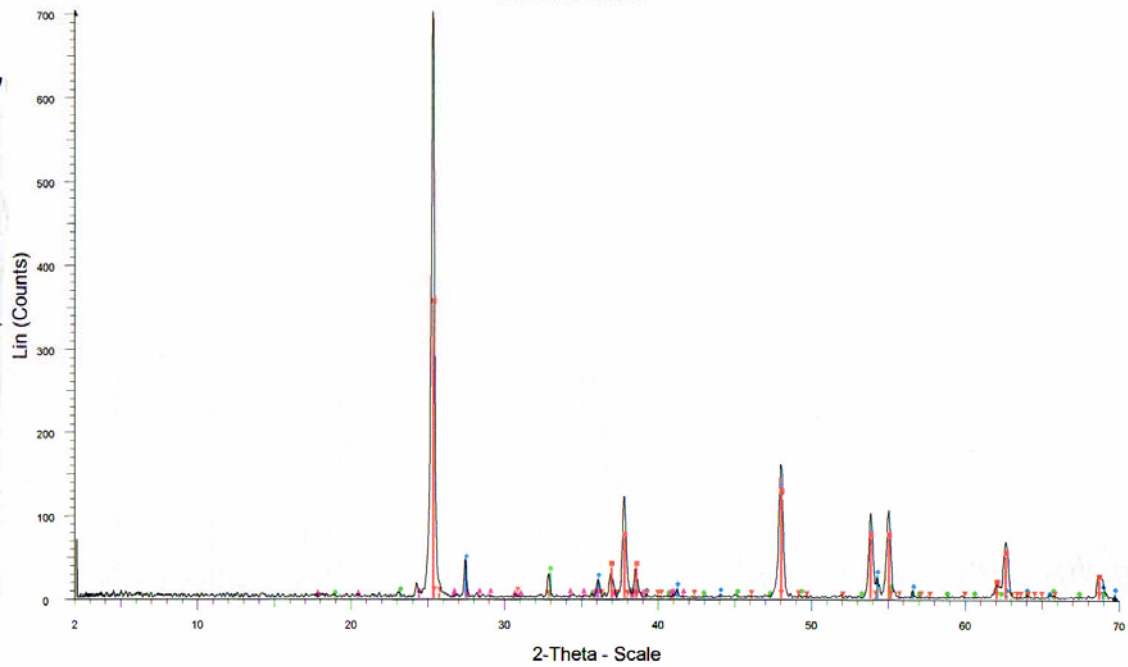
TiO₂:Mn



TiO₂:Mn - File: W-TiO2-MN.RAW - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439
Operations: Background 0.500/0.000 | Smooth 0.100 | Import

- 21-1272 (°) - Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - I41/amd (141) - S-Q 79.2 %
- 21-1276 (°) - Rutile, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - P42/mmm (136) - S-Q 9.6 %
- 41-1442 (°) - Brookite - TiC RG, syn - Mn₂O₃ - Cubic - a 9.40910 - b 9.40910 - c 9.40910 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Ia-3 (206) - S-Q 4.8 %
- 29-1360 (°) - Brookite - TiO₂ - Orthorhombic - a 5.45580 - b 9.18190 - c 5.14290 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pcab (61) - S-Q 3.6 %
- 18-1405 (N) - Titanium Oxide - Ti9O17 - Triclinic - a 5.57000 - b 7.10000 - c 22.15000 - alpha 97.100 - beta 131.000 - gamma 109.800 - P (0) - S-Q 2.7 %

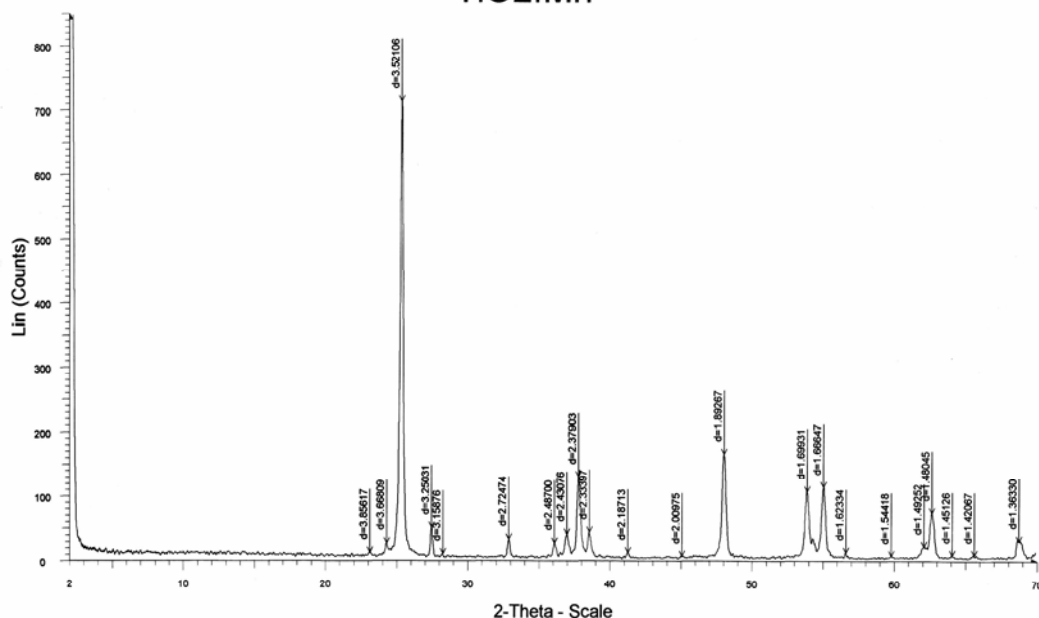
TiO2:Mn



TiO2:Mn - File: W-TiO2-MN.RAW - Type: 2 θ / λ locked - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439
Operations: Background 0.500,0.000 | Smooth 0.100 | Import

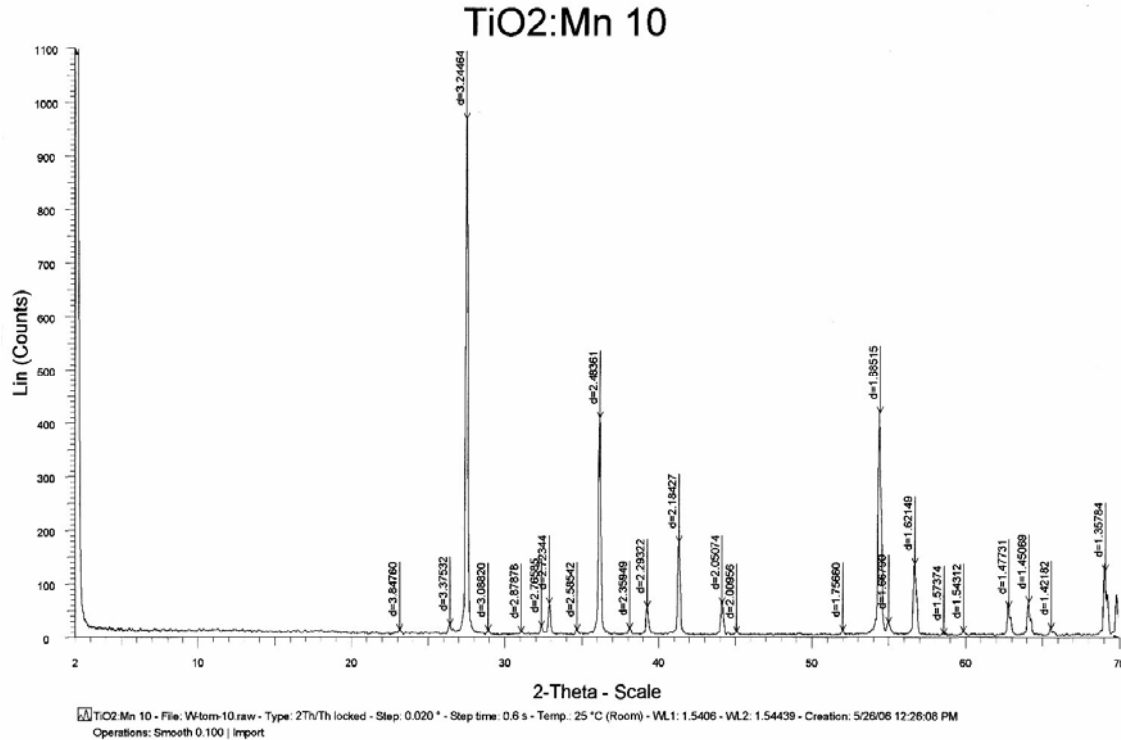
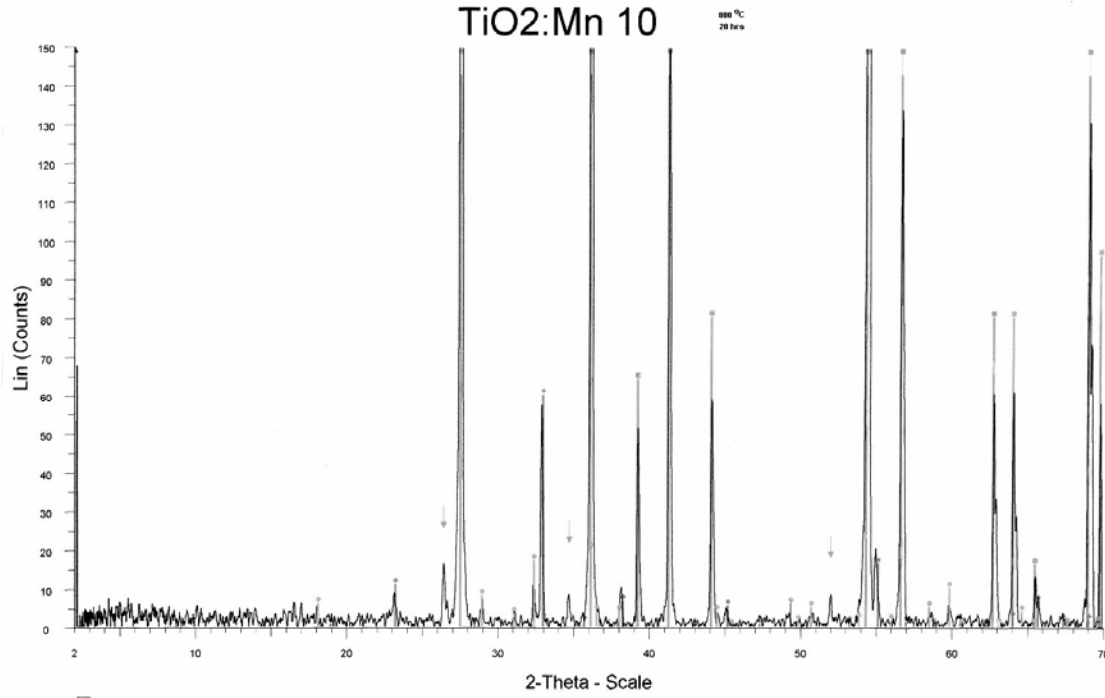
- 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - I41/amd (141) - S-Q 79.2 %
- 21-1276 (*) - Rutile, syn - TiO₂ - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - P42/mmm (136) - S-Q 9.6 %
- 41-1442 (*) - Bixbyite - ITc RG, syn - Mn₂O₃ - Cubic - a 9.40910 - b 9.40910 - c 9.40910 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Ia-3 (206) - S-Q 4.8 %
- 29-1360 (*) - Brookite - TiO₂ - Orthorhombic - a 5.45580 - b 9.18190 - c 5.14290 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pcab (61) - S-Q 3.6 %
- 18-1405 (N) - Titanium Oxide - Ti9O17 - Triclinic - a 5.57000 - b 7.10000 - c 22.15000 - alpha 97.100 - beta 131.000 - gamma 109.800 - P (0) - S-Q 2.7 %

TiO₂:Mn



TiO₂:Mn - File: W-TiO₂:Mn RAW - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439
Operations: Smooth 0.100 | Import

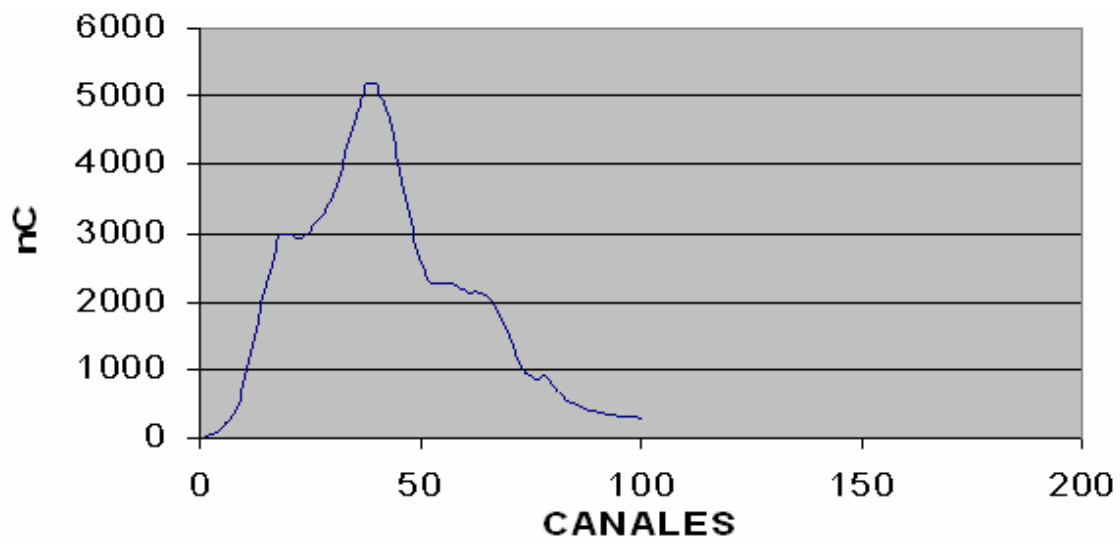
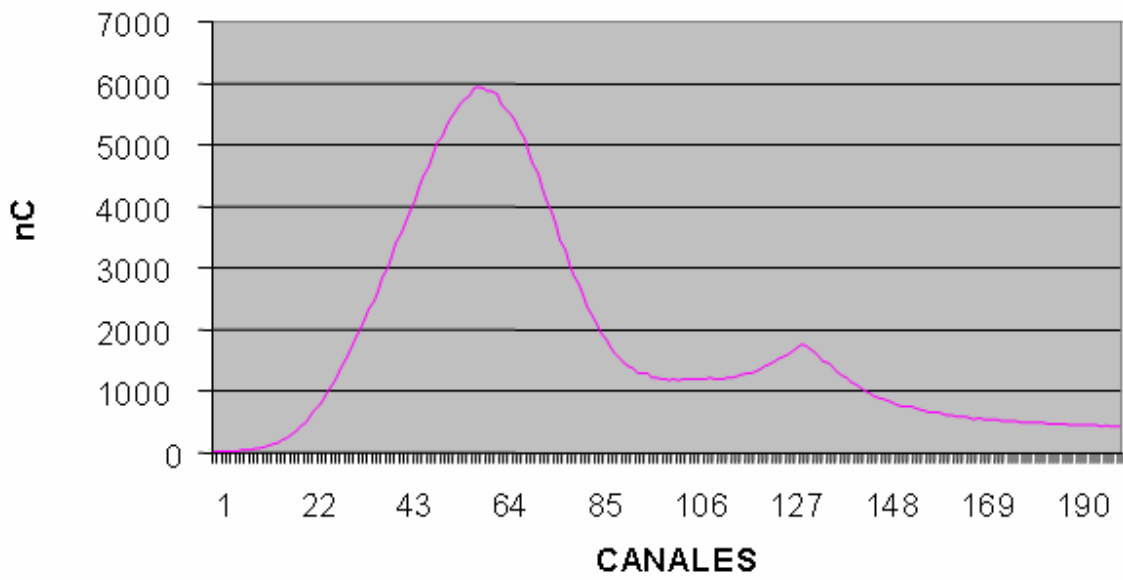
Angle 2-Theta	d value °Angstrom	Intensity	
		Count	%
23.046	3.85617	11.1	1.6
24.245	3.66809	25.4	3.6
25.273	3.52106	715	100.0
27.418	3.25031	49.8	7.0
28.229	3.15876	8.96	1.3
32.844	2.72474	31.1	4.4
36.086	2.48700	25.6	3.6
36.951	2.43076	39.0	5.5
37.784	2.37903	130	18.1
38.542	2.33397	42.1	5.9
41.243	2.18713	10.8	1.5
45.074	2.00975	5.33	0.7
48.032	1.89267	165	23.1
53.911	1.69931	106	14.9
55.063	1.66647	113	15.9
56.655	1.62334	11.1	1.6
59.847	1.54418	5.87	0.8
62.143	1.49252	20.3	2.8
62.707	1.48045	72.4	10.1
64.116	1.45126	7.12	1.0
65.668	1.42067	7.26	1.0
68.808	1.36330	29.0	4.1

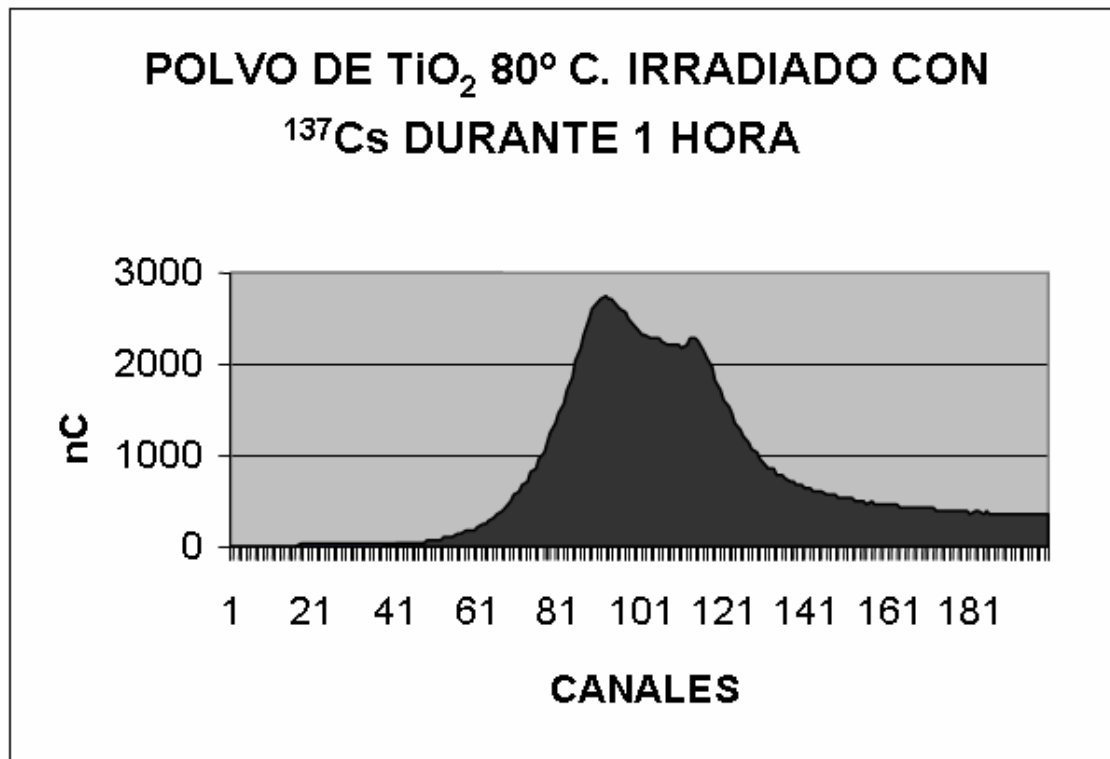
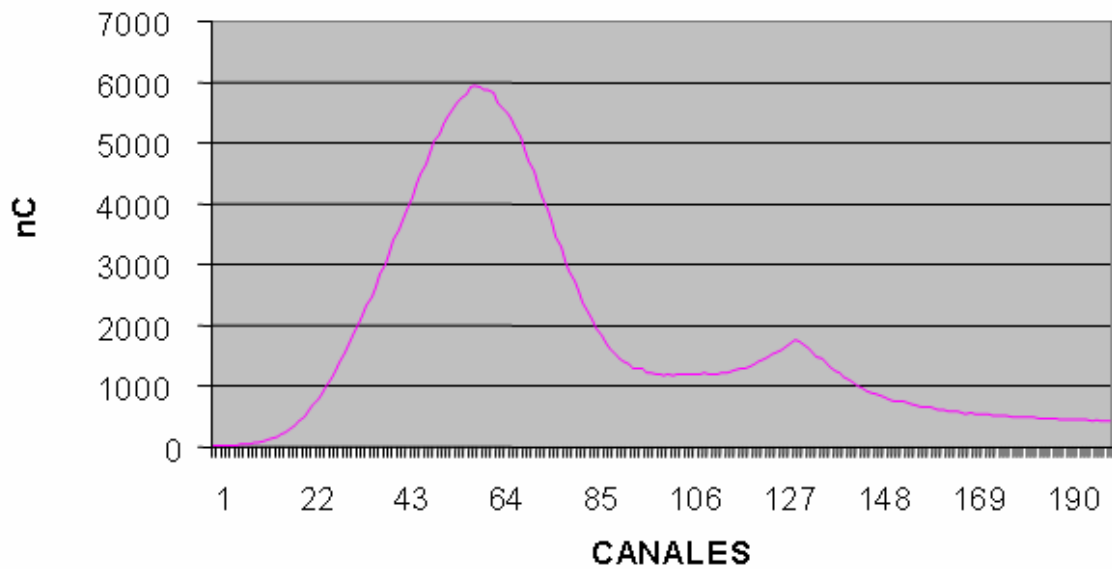


Angle 2-Theta	d value °Angstrom	Intensity	
		Count	%
23.098	3.84760	11.2	1.2
26.384	3.37532	20.9	2.2
27.467	3.24464	970	100.0
28.888	3.08820	9.98	1.0
31.040	2.87878	6.63	0.7
32.342	2.76585	17.2	1.8
32.860	2.72344	60.6	6.2
34.668	2.58542	10.5	1.1
36.137	2.48361	409	42.1
38.109	2.35949	12.8	1.3
39.255	2.29322	53.7	5.5
41.300	2.18427	176	18.1
44.125	2.05074	61.7	6.4
45.079	2.00956	7.09	0.7
52.019	1.75660	10.7	1.1
54.402	1.68515	418	43.1
55.012	1.66790	25.4	2.6
56.726	1.62149	135	14.0
58.612	1.57374	4.69	0.5
59.892	1.54312	8.47	0.9
62.855	1.47731	54.6	5.6
64.144	1.45069	64.5	6.6
65.609	1.42182	14.8	1.5
69.124	1.35784	124	12.7

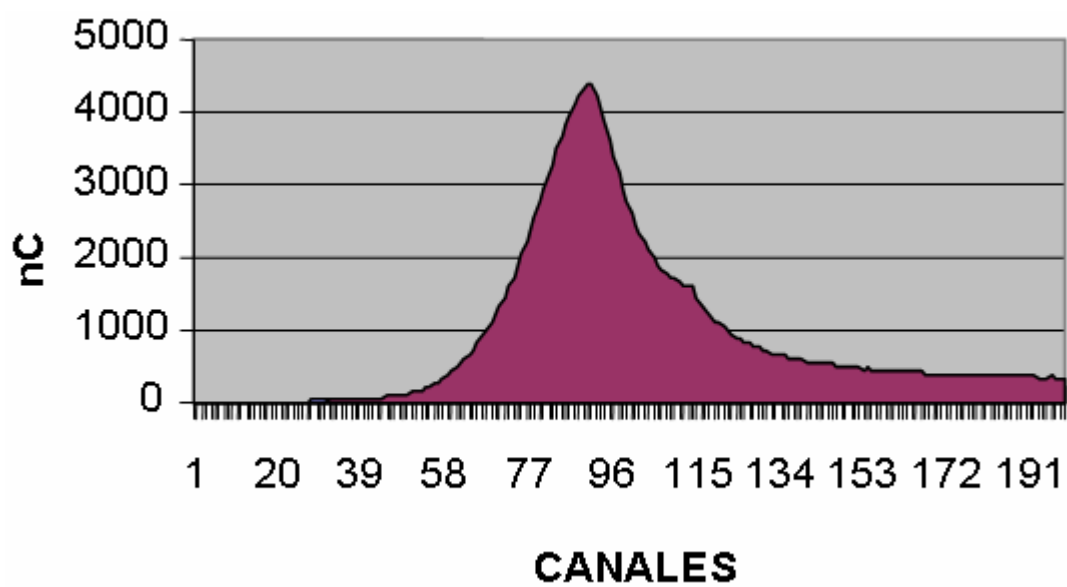
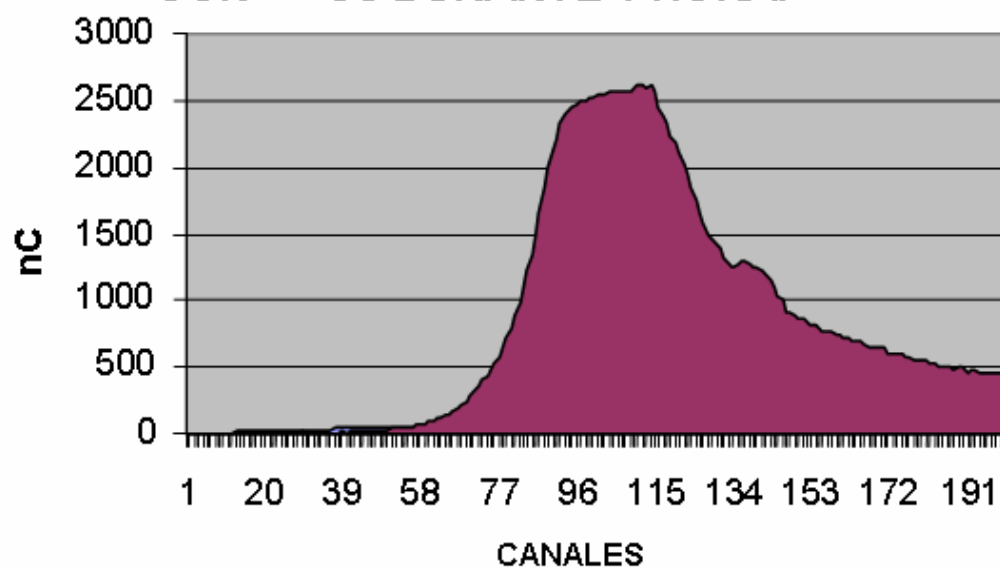
Estos patrones de difracción sugieren una estructura de anatasa para el polvo de $\text{TiO}_2\text{:Mg}$, revelando una orientación preferente (010) del TiO_2 . El ensanchamiento observado en la línea fue utilizado para estimar el tamaño de grano promedio. Suponiendo que las partículas están libres de estrés, se estimó el tamaño de grano a partir de un solo pico de difracción usando la ecuación de Scherrer. El tamaño de los cristales estuvo en el intervalo de los 10 a 20 nm.

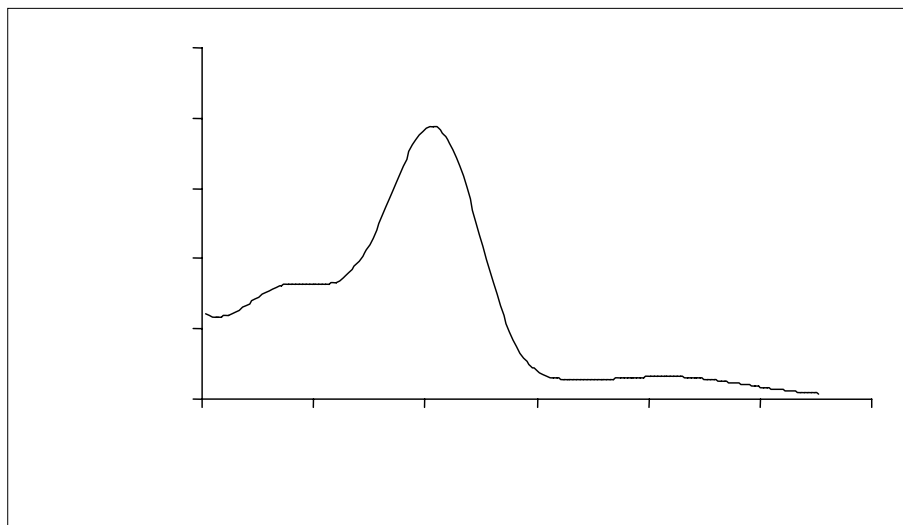
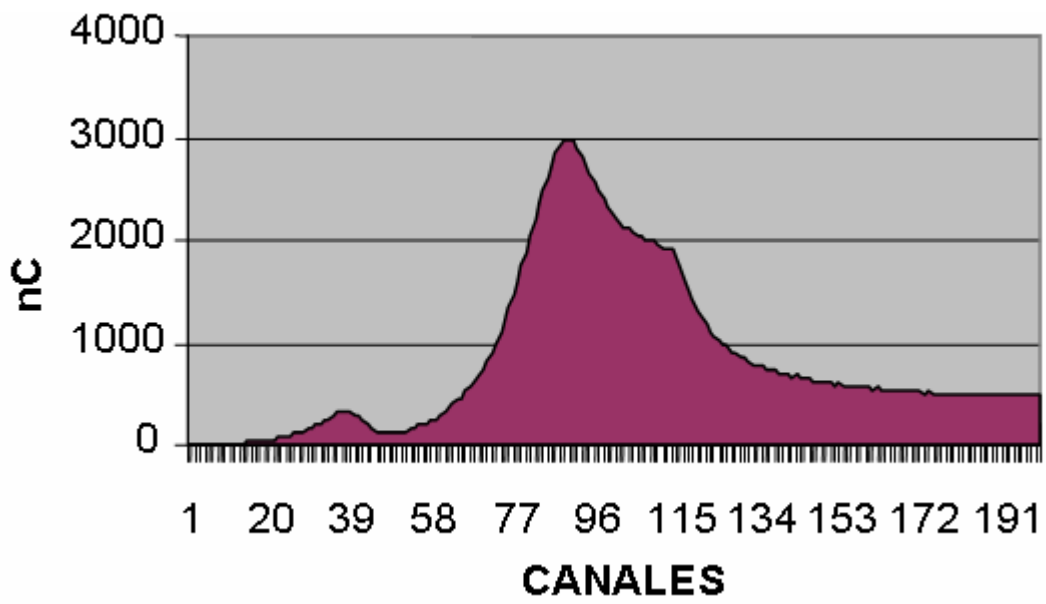
Las siguientes figuras muestran curvas termoluminiscentes de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ expuestas a diferentes dosis de radiación gamma de ^{137}Cs . De las dos últimas se puede observar que la curva TL de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ exhibió un pico principal centrado alrededor de 240°C y dos picos de menor intensidad en aproximadamente 220°C y 258°C . Se observó que la intensidad de los picos aumenta al incrementarse la dosis sin cambiar la forma de la curva TL. También pudo observarse que el pico de baja temperatura (primer pico) desaparece 2 horas después de la irradiación. La primera de estas dos curvas fue obtenida inmediatamente después de la irradiación y la segunda dos horas después de la misma.

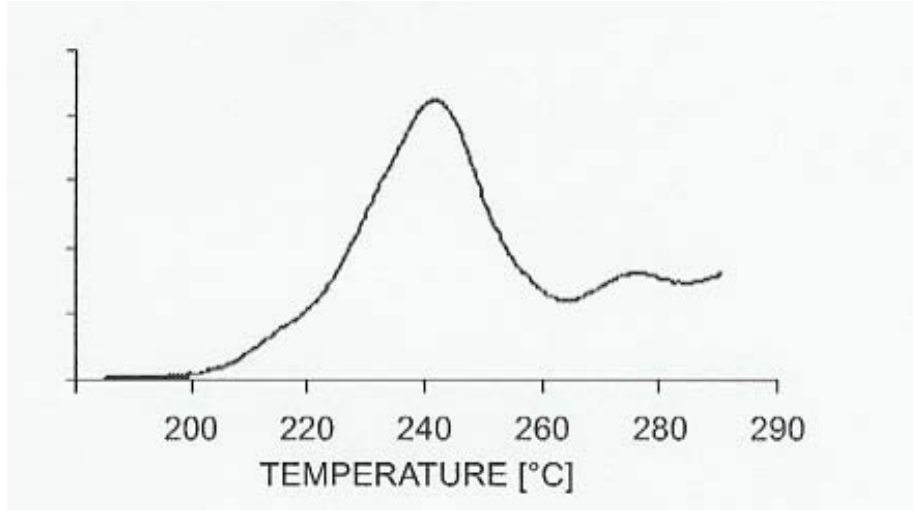




**POLVO DE TiO₂ 200°C IRRADIADO
CON ¹³⁷ Cs DURANTE 1 HORA.**

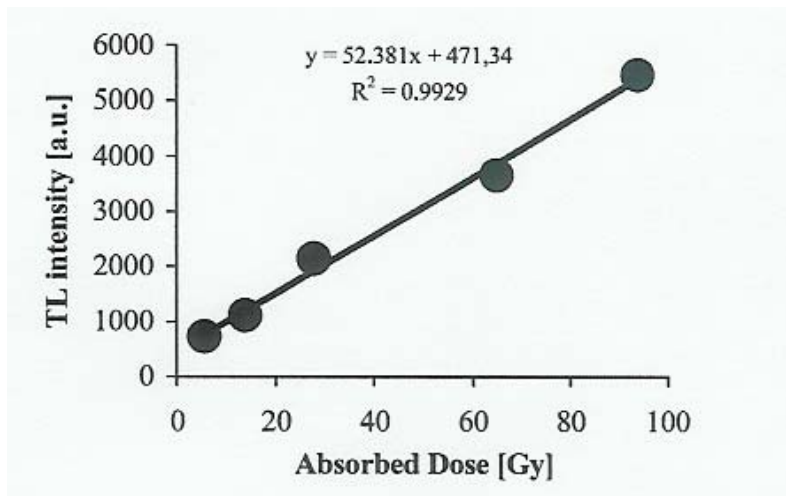






La sensibilidad del $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ frente a radiación gamma de ^{137}Cs resultó de 0.14 nC /mg – mGy (0.5 con respecto al TLD-100).

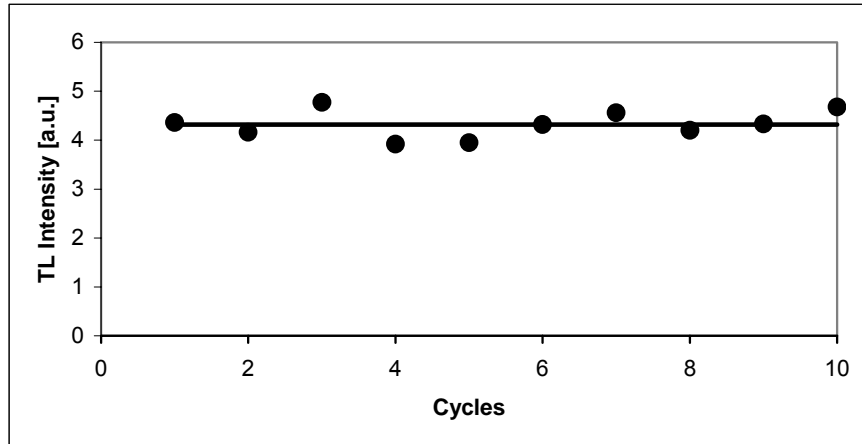
La respuesta TL en función de la dosis absorbida de radiación gamma determinada mediante la amplitud del pico de 240 °C resultó lineal en el intervalo de 5 hasta 100 Gy. como se muestra en la siguiente figura



Respuesta TL de polvo de $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ en función de la dosis de radiación gamma de ^{137}Cs

El desvanecimiento observado para este material irradiado con radiación gamma fue del 20 % en las primeras dos horas y prácticamente despreciable después de éste tiempo. La repetibilidad obtenida para

diferentes muestras de este material fue de $\pm 3\%$ después de 10 ciclos de borrado-irradiación-lectura, como lo muestra la siguiente figura.



CONCLUSIONES

Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden sacar de este trabajo son que el proceso químico para la síntesis del ha sido desarrollado usando el método de coprecipitación del complejo Oxisulfato de Titanio, ácido sulfurico ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y cloruro de manganeso II hexahidratado ($\text{MnCl}_2 (\text{II}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obteniéndose polvo policristalino de constituido por partículas nanocristalinas de las cuales incluyen principalmente TiO_2 en fase anatasa, con tamaños de grano nanométricos.

Se encontró que la intensidad de la curva TL del sinterizado sometido a tratamiento térmico fue mayor que la del $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ amorfo y que esta intensidad aumentaba a medida que la temperatura de cristalización era incrementada. La razón para este incremento en la intensidad podría ser que bajo irradiación los iones cristalinos de $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ en la red del cristal ocasionen defectos que actúen como trampas para capturar los electrones liberados por la radiación.

El intenso desvanecimiento (aprox. 20 %) observado durante las dos primeras horas después de la irradiación pudiera deberse al pico de 220 °C el cual desaparece completamente después de transcurrido este tiempo.

Los resultados obtenidos para las pruebas de linealidad, desvanecimiento y repetibilidad sugieren que el $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ es un buen candidato para ser usado como dosímetro TL en campos de radiación gamma y rayos X.

RECOMENDACIONES

y

SUGERENCIAS

PARA

TRABAJO FUTURO

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.

La investigación realizada en este trabajo es sólo el inicio en la búsqueda de un conocimiento profundo de las propiedades TL de los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos son muy valiosos, sin embargo, para entender mejor el fenómeno de TL y sus aplicaciones se requiere mayor investigación. Se recomienda para un trabajo futuro, considerar:

- Irradiar estos materiales con otro tipo de radiaciones ionizantes, tales como partículas beta, rayos-X de alta y baja energía, electrones acelerados, neutrones, etc. y determinar su posible aplicación en la dosimetría de este tipo de radiaciones.
- Investigar el efecto de tratamientos térmicos posteriores a la precipitación del material, los cuales podrían influir notablemente sobre las características de éste.
- Estudiar la influencia de la adición de co-activadores de la luminiscencia (Sb, Pb, Cu, Ce, etc.).
- Incluir en esta matriz TiO_2 otras impurezas ya sea de tierras raras (Sm, Ce, Pr, Gd, Dy, Nd, etc.) elementos de transición (Cr, Ni, etc.) u otros grupos de elementos (Cu, Bi, Sb, etc.).
- Sería recomendable determinar la respuesta de luminiscencia óptimamente estimulada (OSL) del material y su posible aplicación a la dosimetría de la radiación ionizante usando este fenómeno
- También sería recomendable determinar sus propiedades ópticas de absorción y emisión y a partir de esas propiedades obtener información sobre los tiempos de vida media de los estados excitados; realizar estudios que determinen la posible transferencia de energía entre la matriz y las impurezas; obtener la eficiencia de los procesos luminiscentes del material preparado en términos cuantitativos y efectuar mediciones de la emisión PL y CL a temperaturas bajas (mucho menores a la ambiente), para descartar las influencias fonónicas, sobre las propiedades ópticas, inherentes a los valores relativamente altos de la temperatura ambiente.
- Asimismo realizar estudios que den información sobre la forma precisa en que las impurezas se incorporan en la matriz (substitucional o intersticial). También

- estudios de composición química que permitan dilucidar si la composición elemental es homogénea.

Además, investigar como se realiza la compensación de carga al insertar los activadores y como influyen éstos en la estabilización de las distintas fases cristalinas; presentadas por el TiO_2 a estas temperaturas relativamente bajas). Sin duda alguna, sería recomendable proseguir con la preparación de más muestras que incluyan la variación de la concentración de impurezas y su caracterización en cuanto a las propiedades de emisión CL y TL. El planteamiento y la conciencia del trabajo a futuro esbozado indican que investigación realizada en esta tesis, no es un trabajo aislado ni intrascendente, sino el primer paso de toda una línea de investigación.