



Universidad Autónoma de Querétaro  
 Facultad de Ingeniería  
 Doctorado

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DOSIMÉTRICOS  
 PREPARADOS VIA SOLGEL**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
 Doctor en Ingeniería

Presenta:

M. en C. Demetrio Mendoza Anaya

Dirigido por:

Dr. Victor M. castaño Meneses

**SINODALES**

Dr. Victor M. Castaño Meneses  
 Presidente

Dr. Rogelio Rodríguez Talavera  
 Secretario

Dr. Sergio Jiménez Sandoval  
 Vocal

Dr. Pedro Salas Castillo  
 Suplente

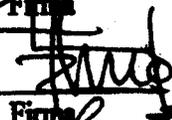
Dr. Juan Bosco Hernández  
 Suplente

Dr. Pedro R. González Martínez  
 Propietario Suplente

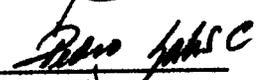
Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
 Propietario Suplente

Ing. Jorge Martínez Castillo  
 Director de la Facultad

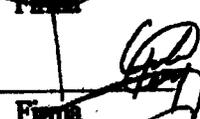
  
 Firma

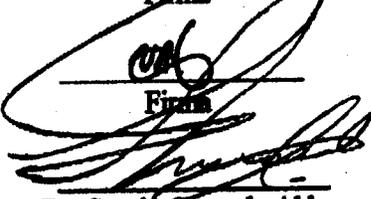
  
 Firma

  
 Firma

  
 Firma

  
 Firma

  
 Firma

  
 Firma

Dr. Sergio Quesada Aldana  
 Director de Investigación y Posgrado

No. Reg. H67141

Cls. 541-345  
M5395

**BIBLIOTECA CENTRAL UAG**  
"ROBERTO RUIZ CARRERA"

## RESUMEN

La preparación por el método sol-gel de materiales de sílice conteniendo impurezas con propiedades ópticas (por ejemplo, metales de transición y tierras raras) se ha convertido en un método simple para la preparación de materiales con propiedades dosimétricas para aplicaciones en física de radiaciones. Las principales ventajas de la preparación por este método son las excelentes propiedades mecánicas que estos materiales presentan, además de su resistencia a los solventes, estabilidad dimensional y transparencia. En esta tesis se describe el método de preparación de materiales dosimétricos a través del método sol-gel, así como la caracterización de éstos por microscopía electrónica de transmisión y un estudio de la termoluminiscencia, cuando son expuestos a la radiación gamma. La preparación de la muestra de sílice se realizó por el método sol-gel, utilizándose tetraetil ortosilicato (TEOS), como precursor, etanol como policondensador y HCl como catalizador. Las impurezas de Cu, Fe, Mn, Sm, Eu y Nd, la primera en forma de cloruro y las otras en forma de óxidos, fueron agregadas en el alcohol utilizado en el proceso de policondensación. Después del proceso de gelación se obtuvieron vidrios transparentes con diferente tonalidad de color, de acuerdo a las impurezas contenidas; a continuación los vidrios fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1000 °C durante 4 horas. De acuerdo al análisis por microscopía electrónica, se observaron estructuras amorfas constituidas por silicio y oxígeno, conteniendo partículas nanométricas, las cuales se encontraban uniformemente distribuidas y de acuerdo al análisis elemental están asociadas con las impurezas agregadas. Este resultado es importante dado que indica que las impurezas solo quedan en la estructura de la sílice. Se observó también que las impurezas incorporadas en la sílice muestran una importante influencia en la respuesta termoluminiscente inducida por la radiación gamma en la sílice. Se encontró que las impurezas de Mn inducen una mayor sensibilidad, en tanto que las que contienen Fe muestran menor sensibilidad. Las muestras conteniendo Cu, Sm, Eu y Nd muestran una sensibilidad intermedia. También se observó que todas presentan un intervalo de linealidad.

**(Palabras clave:** Dosimetría, sol-gel, interacción radiación-materia, termoluminiscencia, microscopía electrónica).

## SUMMARY

The preparation by the so-called solgel method of silica gels contained impurities of elements which possess interesting optical properties (for example, transition metals or rare earths) have been represented as a straight forward method for preparing dosimetric materials for radiation physics. One advantage of the preparation of materials with dosimetric properties by the solgel method is that materials, with excellent mechanical properties, resistance to solvents, dimensional stability and transparency, can be produced. The present work describes the preparation of dosimetric materials through the solgel method, the transmission electron microscopy characterization of these materials and the thermoluminescence studies when exposed to gamma radiation. Silica gels with impurities were prepared by the sol-gel method using TEOS as precursor, ethanol and hydrochloric acid as catalyst. Cu, Fe, Mn, Sm, Eu and Nd as impurities, the first one in Chloride form and the others as oxides, were added to the ethanol used in the polycondensation process. Translucid glassy materials, of different colors, depending on the impurities present, were obtained, which were subject to a 1000 °C thermal treatment for 4 hours. According to the electron microscopy analysis, a amorphous structure constituted by silicon and oxygen with nanometric particles distributed uniformly was observed in all samples. The elemental analysis showed that these nanometric particles are associated to the impurities incorporated in the silica gel samples. This result is important since it indicates that the impurities are indeed supported in silica gel. It was observed that the type of the impurities exhibit an important influence on the thermoluminescence signal induced by the gamma radiation in the silica gel. It was observed that the samples that contain Mn impurities present a greater sensibility, with respect to those which do not contain impurities, whereas the silica gel containing Fe is less sensitive. The samples that contain Cu, Sm, Eu and Nd showed an intermediate sensibility. Also it was observed that all present an interval of linearity.

**(Key words:** Dosimetry, sol-gel method, interaction radiation-matter, thermoluminescence, electron microscopy).

## DEDICATORIA

*La belleza de tener esta en compartir.  
La magia de luchar por un ideal,  
estriba en poder sonreír a alguien  
a quien se brindamos el privilegio de disfrutar  
lo que logramos.*

### A MI ESPOSA

**Irma Gutiérrez López**

### A MIS PADRES

**Bernardina Anaya Pérez**

**Cresencio Mendoza López**

**A MIS HERMANOS Y SOBRINOS .....**

**A MIS AMIGOS**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco sinceramente al Dr. Víctor M. Castaño Meneses por su dirección y asesoría para la realización de este trabajo de tesis.

Agradezco a mis co-tutores y sinodales Dr. Rogelio Rodríguez Talavera, Dr. Sergio Jiménez Sandoval, Dr. Pedro Salas Castillo, Dr. Juan Bosco Hernández, Dr. Pedro R. González Martínez y Dr. Ventura Rodríguez Lugo, por sus valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

Este trabajo pudo concretarse satisfactoriamente, gracias al apoyo recibido por las siguientes personas: Dr. Carlos Angeles Chávez, Dr. Rodolfo Estrada Guerrero, M. en C. Víctor Manuel Pérez, Dr. Jesús Arenas Alatorre, M. en C. Gilberto Mondragón Galicia, Fís. Salvador Víquez Cano, Ing. Manuel Espinosa Pesqueira, Tec. Clemente Meza.

Agradezco también el apoyo brindado por las siguientes instituciones: Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Departamento de Física Aplicada y tecnología Avanzada (FATA-IFUNAM), Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
Resumen	i
Summary	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice	v
Índice de cuadros	vii
Índice de figuras	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	4
II.1 La radiación y su interacción con la materia	4
II.2 Efectos de la Radiación en la Materia	5
II.3 Aplicación de las Radiaciones	9
II.4 Síntesis de Sistemas Dosimétricos Vía Sol-gel	10
II.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	14
II.6 Termoluminiscencia	18
II.7 Aspectos Teóricos de la Termoluminiscencia	18
II.8 Formación y Desvanecimiento de la Curva Termoluminiscente	23
II.9 Respuesta TL en Función de la Dosis	25
III. METODOLOGIA	35
III.1 Preparación de Muestras de Sílice vía Sol-gel, con Impurezas	35
III.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión	37
III.3 Irradiación con Rayos gamma	38
III.4 Lectura de la Señal Termoluminiscente (TL)	38
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
IV.1 Microscopía Electrónica de Transmisión	40
IV.2 Termoluminiscencia	48

IV.3 Deconvolución de la curva Termoluminiscente	60
IV.4 Discusión de Resultados	68
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
LITERATURA CITADA	76

## ÍNDICE DE CUADROS

<b>Cuadro</b>		<b>Página</b>
1.1	Algunas áreas que aprovechan las radiaciones	1
4.1	Área bajo la curva de la señal TL inducida por la radiación gamma en las muestras de sílice sintetizadas con las diferentes impurezas.	60
4.2	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice sin impurezas.	62
4.3	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Cu.	63
4.4	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Mn.	64
4.5	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL en la sílice con Sm.	65
4.6	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL en la sílice con Eu.	67
4.7	Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Nd.	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
2.1	(a) Arreglo tridimensional de iones positivos y negativos en un cristal, (b) Vacancia de un ion negativo, (c) Vacancia de un ion positivo.	7
2.2	Centro F. Un electrón es atrapado en una vacancia negativa.	7
2.3	Esquema del proceso de interacción de los electrones con el material en un microscopio electrónico.	15
2.4	Esquema que muestra las componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.	17
2.5	Representación de un cristal perfecto.	19
2.6	Ion $Mg^{2+}$ atrapado en una vacancia de ion alcalino en LiF.	21
2.7	Formación de entes móviles o portadores de carga.	22
2.8	Diagrama de bandas de energía. (a) Exposición del cristal a la radiación. (b), (c) y (d) Calentamiento del cristal (BV: banda de valencia y BC: banda de conducción)	23
2.9	Señal TL inducida por la radiación UV en los cristales de NaCl:Eu con diferentes tratamientos térmicos: (a) sin tratamiento, (b) 100 °C, (c) 200 °C y (d) 300 °C.	25
2.10	Respuesta TL en función de la dosis.	26
2.11	Deconvolución de la curva TL del TLD-100 irradiado con radiación gamma de $^{60}Co$ , usando los cuatro picos de primer orden.	34
3.1	Procedimiento de síntesis de la sílice de la sílice con	36

	impurezas, vía sol-gel.	
3.2	Matrices de sílice en proceso de secado. El tono del color es debido a las impurezas incorporadas. (a) impurezas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{CuCl}_2$ .	37
4.1a	Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Fe.	41
4.1b	Análisis elemental, por EDS, sobre la matriz de sílice. Se puede observar la presencia de silicio y oxígeno. El cobre es asociado con la rejilla utilizada.	41
4.2a	Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Fe.	42
4.2b	Análisis elemental, por EDS, sobre las partículas inmersas en la matriz, donde se observa la presencia de Fe. El Cu esta asociado con la rejilla utilizada.	42
4.3a	Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Cu. Se observa la presencia de partículas nanométricas inmersas en la matriz de sílice.	43
4.3b	Análisis elemental, por EDS, sobre la matriz de sílice, en donde los elementos mayoritarios son Si y O.	44
4.4a	Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Cu.	44
4.4b	Análisis elemental, por EDS, sobre las partículas inmersas en la matriz. Se observa que el Cu y Cl son los elementos mayoritarios. E Ni esta asociado con la rejilla utilizada.	45
4.5a	Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Mn. El Cu esta asociado con la rejilla utilizada.	46
4.5b	Análisis elemental, por EDS, sobre una partícula inmersa en la matriz.	46
4.6a	Micrografías correspondientes a las muestras de	47

sílice con impurezas de Sm. Se puede observar que las impurezas forman aglomerados de partículas de tamaños nanométricos.

4.6b	Micrografías correspondientes a las muestras de sílice con impurezas de Nd. Se puede observar que las impurezas forman se presentan como partículas de 5 nm o menos, distribuidas uniformemente en la matriz de sílice.	47
4.7a	Espectro TL inducido por la radiación gamma de $^{60}\text{Co}$ en las muestras de sílice sin impurezas.	49
4.7b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación gamma del $^{60}\text{Co}$ .	50
4.8a	Espectro TL inducido por la radiación gamma de $^{60}\text{Co}$ en las muestras de sílice con impurezas de Fe.	51
4.8b	Comportamiento del área bajo la curva de la señal en función de la dosis en la sílice con Fe.	51
4.9a	Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Cu.	52
4.9b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Cu.	53
4.10a	Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Mn.	54
4.10b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Mn.	54
4.11a	Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Nd.	56
4.11b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas	56

	de Nd.	
4.12a	Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Eu.	57
4.12b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Eu.	58
4.13a	Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Sm.	59
4.13b	Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Sm.	59
4.14	Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice sin impurezas. Se observa que es la superposición de cinco curvas sencillas.	62
4.15	Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Cu. Se observa que es la superposición de tres curvas sencillas.	63
4.16	Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Mn. Se observa que es la superposición de dos curvas sencillas.	64
4.17	Deconvolución de la curva TL generada por la sílice con Sm. Se observa la superposición de dos curvas sencillas.	65
4.18	Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Eu. Se observa que es la superposición de dos señales sencillas.	66
4.19	Deconvolución de la curva TL generada por la sílice con Nd. Se observa la superposición de tres curvas sencillas.	67

## I. INTRODUCCION

El uso de las radiaciones con fines pacíficos se ha venido incrementando paulatinamente a tal grado que varias áreas de la ciencia y tecnología actualmente aprovechan los beneficios de la radiación. Así, sus principales aplicaciones incluyen la modificación de materiales poliméricos, procesamiento de alimentos, esterilización de productos quirúrgicos, tratamiento de enfermedades cancerígenas, conservación del medio ambiente, etc. En tanto que en el área científica continúan las investigaciones para entender los procesos de interacción de la radiación con la materia En el Cuadro 1 se presentan algunas áreas donde se utiliza el proceso de irradiación.

Cuadro 1.1.- Algunas áreas que aprovechan las radiaciones.

INDUSTRIA	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Mejoramiento de polímeros</li><li>◆ Síntesis de materiales con propiedades especiales</li><li>◆ Conservación de alimentos</li><li>◆ Esterilización de productos quirúrgicos</li></ul>
PROTECCIÓN AMBIENTAL	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Tratamiento de gases de combustión</li><li>◆ Monitoreo ambiental</li><li>◆ Esterilización de agua</li></ul>
MEDICINA	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Radioterapia</li><li>◆ Radiodiagnóstico</li></ul>
AGRICULTURA	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Fitomejoramiento</li><li>◆ Eliminación de plagas</li></ul>
GEOLOGIA	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Fechamiento geológico</li><li>◆ Estudio de movimientos telúricos</li></ul>
CIENCIA	<ul style="list-style-type: none"><li>◆ Reacciones nucleares</li><li>◆ Ingeniería de reactores</li></ul>

Pero, con el incremento del uso de las radiaciones, los requisitos que deben cumplir los sistemas dosimétricos, que son dispositivos con los cuales se cuantifica la dosis de radiación aplicada, también se han incrementado. Por ejemplo, ahora los sistemas dosimétricos deben cubrir intervalos más grandes de dosis, dado que mientras que en algunos casos las dosis de radiación utilizada es baja (aplicaciones médicas), en otras resultan ser muy altas (esterilización de alimentos y modificación de materiales); además, los factores ambientales a los que se tienen que someter son más variables. Por otro lado, los organismos internacionales de Seguridad Radiológica exigen medidas más precisas.

De esta manera, la Dosimetría de la Radiación cada vez se va consolidando más como una rama de la Física, responsable de cuantificar con mayor precisión la energía depositada por la radiación ionizante en la materia. Y aunque es difícil o en algunos casos imposible medir directamente la energía depositada, si es posible determinarla indirectamente, por ejemplo, cuantificando los cambios, ya sea físicos o químicos, que sufre el medio con el que interactúa.

En la actualidad existen diversos sistemas dosimétricos que pueden ser utilizados de acuerdo a las necesidades de cada problema:

- Detectores de estado sólido (Ge-hiperpuro).
- Detectores de centelleo (NaI).
- Materiales que presentan cambios de color (películas de tinte radiocrómico).
- Materiales que cambian su absorción óptica (vidrios).
- Dosímetros químicos (Fricke).
- Dosímetros termoluminiscentes.
- Dosímetros de emisión térmicamente estimulada.
- Detectores de trazas nucleares.

La mayoría de estos sistemas tienen ya varios años en uso y solo se han tratado de ajustar a los requerimientos actuales, en tanto que otros todavía están sujetos a investigación. Por tal razón, cada vez es mayor la necesidad de

desarrollar nuevos sistemas dosimétricos de tal manera que cumplan con los requerimientos actuales. De esta manera, la preparación por el método sol-gel de materiales de sílice con impurezas (dopantes) que poseen propiedades ópticas interesantes puede llegar a ser un método prometedor al respecto. En tal caso, las impurezas pueden ser materiales orgánicos (clorofila, carotenos, etc) o materiales inorgánicos (metales de transición, tierras raras, etc.).

De esta manera, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar nuevos sistemas dosimétricos a través del método sol-gel. Después de la síntesis, éstos fueron analizados a través de microscopía electrónica de transmisión, permitiendo de esta manera conocer las características microestructurales, las cuales serán determinantes en las propiedades dosimétricas de dichos sistemas. A continuación son sometidos a diversos campos de radiación ionizante, evaluando su comportamiento y viabilidad de ser utilizados como sistemas para cuantificar campos de radiación ionizante. Para analizar la respuesta de estos sistemas a la radiación se utiliza como parámetro la propiedad termoluminiscente de éstos, después de ser sometidos a la radiación. De esta manera, el trabajo fue dividido en cinco capítulos: en el primero se presenta la introducción sobre el trabajo de investigación realizado; el segundo capítulo incluye una breve revisión sobre el proceso de interacción de la radiación con la materia, principalmente de la radiación gamma, también se consideró pertinente incluir una explicación de manera detallada del principio físico de la termoluminiscencia y el procedimiento de lectura de la señal; así mismo se consideró adecuado incluir una breve descripción sobre la técnica de microscopía electrónica de transmisión y como se interpretan los resultados que esta arroja. El capítulo tres contiene la metodología de preparación de las muestras a través del proceso sol-gel, preparación para el análisis por microscopía electrónica de transmisión, el proceso de irradiación y de lectura de la señal TL inducida por la radiación. En el capítulo cuatro se presentan los resultados y un análisis sobre éstos. A continuación se presentan las conclusiones del trabajo. Finalmente se anexa una lista que incluye la bibliografía consultada durante la realización de este trabajo.

## II. REVISION DE LITERATURA

### **2.1. La radiación y su interacción con la materia.**

El término radiación se aplica a la energía que se propaga bajo la forma de onda electromagnética o fotones, o bajo la forma de partículas subatómicas. Radiación ionizante es aquella que tiene energía suficientemente alta para originar la producción de pares de iones en el medio a través del cual pasa. Los iones son átomos o grupos de átomos que han perdido o ganado uno o más electrones quedando así positiva o negativamente cargados, y los correspondientes electrones complementarios. Otro efecto importante que genera la radiación, principalmente ionizante, es conocido como excitación del átomo y sucede cuando un electrón salta a una órbita o nivel de energía superior, para después volver a su órbita original, emitiendo energía en el transcurso del proceso.

En la actualidad se conocen varios tipos de radiaciones ionizantes, tanto naturales como artificiales. Entre todos éstos, los que más destacan son la radiación alfa, beta, gamma y rayos X. En este trabajo solo se utiliza la radiación gamma.

La radiación gamma consiste en radiación electromagnética de muy alta energía, de la misma naturaleza que los rayos X, aunque de origen diferente. La radiación gamma carece de carga eléctrica, por lo tanto, no sufre desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características permiten que la radiación gamma sea capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido. Aunque la radiación gamma interacciona con la materia a través de diferentes procesos, existen tres procesos dominantes por los cuales pueden ceder su energía: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares (Atam P. Arya, 1956). En el primer efecto, el rayo gamma o fotón incidente es absorbido por uno de los electrones del átomo. En

este proceso, el fotón desaparece y el electrón es expulsado con una energía cinética dada por la ecuación

$$K_e = h\nu - I_B \quad (\text{ec.2.1})$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente, e  $I_B$  es la energía de enlace del electrón orbital.

En el efecto Compton, el fotón interacciona con un electrón libre y es dispersado con menor energía respecto a la inicial; el resto de la energía lo toma el electrón como energía de retroceso. Debido a que los electrones de las capas externas de los átomos están débilmente enlazados y la energía de los fotones incidentes es relativamente alta, se puede considerar la dispersión de fotones por los electrones de los átomos como dispersión Compton.

A energías suficientemente altas, la absorción fotoeléctrica y la dispersión Compton dejan de tener importancia en comparación con la **producción de pares**; en este proceso, un rayo gamma de energía suficiente puede desaparecer en el campo electrostático del núcleo, creándose un electrón y un positrón. La energía total del par producido es igual a la energía  $h\nu$  del fotón incidente. La energía del par equivale a:

$$T = h\nu - 2m_0c^2 \quad (\text{ec.2.2})$$

De esta manera, el umbral de energía para este proceso es de  $2m_0c^2$ . Además la probabilidad de que se dé este proceso aumenta conforme crece el número atómico del material frenador o blanco.

## **2.2. Efectos de la radiación en la materia.**

Como se mencionó anteriormente, la radiación es capaz de producir átomos ionizados y excitados en la materia, pero además, las partículas pesadas (protones, neutrones, partículas  $\alpha$ , etc.) pueden causar una cantidad apreciable

de desplazamientos de átomos de sus posiciones originales. Los rayos X, los rayos gamma y los electrones, producen principalmente ionizaciones y excitaciones, pero si la radiación posee energía suficientemente alta, pueden causar también algunos desplazamientos atómicos.

Otro efecto apreciable debido a la radiación es el aumento de la temperatura del material. En particular, la temperatura en las vecindades de la trayectoria de una partícula puede elevarse considerablemente (cientos de grados) muy rápido (thermal spike), disminuyendo inmediatamente (Durrani, S.A., 1991; Karamdoust, et.al, 1991; Fleischer, et.al., 1975).

Los enlaces covalente presentes en los sólidos pueden también ser escindidos provocando, como consecuencia, cambios fisicoquímicos en el material. Pero en general, los cambios producidos por la radiación en un material dependen de la naturaleza de éste. De tal manera que la magnitud de los daños producidos por un mismo tipo de radiación será diferente en un cristal o en un vidrio o incluso en material orgánico.

Dado que los metales consisten de arreglos regulares de iones positivos inmersos en un mar de electrones (banda de conducción). Por lo tanto, la ionización producida por la radiación en un metal no tiene algún efecto, dado que el hueco producido en una vacancia electrónica es rápidamente llenado por alguno de los electrones de alrededor. Por otro lado, los átomos desplazados por la radiación por partículas cargadas pesadas, pueden regresar a su posición original si el desplazamiento es solo de unas cuantas posiciones atómicas; si el desplazamiento es mayor se formarán vacancias e intersticios que pueden originar un cambio en las propiedades mecánicas y eléctricas en el material.

Los semiconductores son similares a los metales, pero tienen mucho menos cantidad de electrones en la banda de conducción. Por tal razón, la resistencia eléctrica de estos materiales es mucho más sensible a la radiación debido a que los defectos inducidos por la radiación pueden alterar notoriamente el número de electrones disponibles en la banda de conducción.

Cuando se irradian cristales semiconductores se puede inducir bandas de absorción en el visible y el ultravioleta. El color en la región visible varía con la naturaleza del cristal; por ejemplo, el LiCl da un color amarillo, en tanto que el KCl da un color azul. Las bandas responsables de estos colores se llaman bandas F y los defectos en el cristal que producen estas bandas se llaman centros F. Sin embargo existen también bandas de absorción producidos cuando el cristal contiene impurezas (Spink and Woods, 1990). Los centros F se cree que se forman como sigue: el cristal esta conformado por un arreglo tridimensional de iones positivos y negativos (Figura 2.1 (a)). Sin embargo, pueden existir huecos (vacancias) en la estructura cuando iones positivos o negativos se encuentran ausentes de su posición original (Figura 2.1 (b) y (c)).

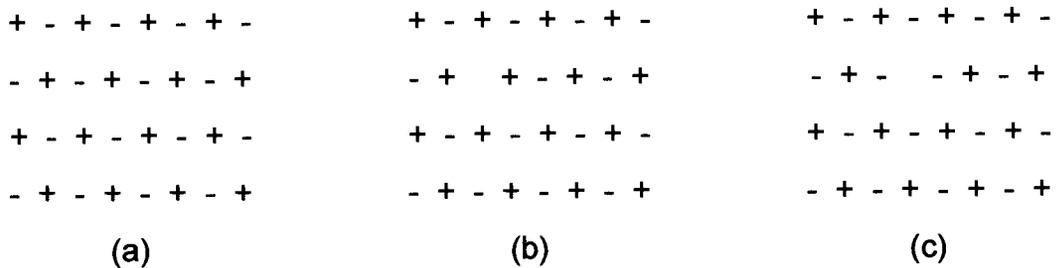


Figura 2.1 (a) Arreglo tridimensional de iones positivos y negativos en un cristal. (b) Vacancia de un ión negativo. (c) Vacancia de un ión positivo.

Entonces, como resultado de la irradiación se producirán electrones, los cuales pueden retornar a su posición original o a un átomo que tenga deficiencia de electrones, pero algunos pueden ser atrapados en una vacancia negativa. Esto constituye un centro F (Figura 2.2).

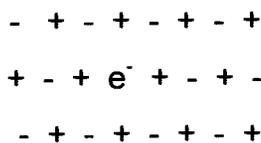
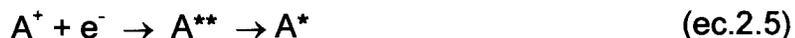


Figura 2.2. Centro F. Un electrón es atrapado en una vacancia negativa.

En este caso, el electrón puede ser detectado por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Si el material es calentado algunas centenas de grados centígrados los centros F pueden ser removidos, emitiéndose un fotón de luz (termoluminiscencia).

Por otro lado, la radiación al interaccionar con un material polimérico produce átomos y moléculas ionizadas de manera directa (ec.2.3) y de manera indirecta (ec.2.4 y ec.2.5) (Mark, et.al., 1986; Spike and Woods, 1990)



donde el asterisco indica una molécula o ión en estado excitado y la flecha  $\xrightarrow{\sim}$  implica radiación. Aquí A representa a la molécula, en tanto que los superíndices + y - son para señalar a una molécula ionizada con carga positiva o negativa, respectivamente.

La ionización es consecuencia de la absorción de energía de la radiación por la materia.



y su producción inicial puede ser calculada dividiendo la dosis absorbida por la energía necesaria para formar un par iónico.

Así, como resultado interacción de la radiación con la materia, se producirán diferentes especies químicas mediante la formación intermedia de radicales libres. De esta manera los radicales libres son los principales responsables de los cambios inducidos en el material.

### **2.3. Aplicación de las radiaciones.**

El uso de las radiaciones con fines pacíficos se ha venido incrementando paulatinamente a tal grado que varias áreas de la ciencia y tecnología actualmente aprovechan los beneficios de la radiación (S. Machi, 1996). Así, sus principales aplicaciones incluyen la modificación de materiales poliméricos y cristales, conservación de alimentos, esterilización de productos médicos, tratamiento de enfermedades cancerígenas, conservación del medio ambiente, etc. En tanto que en el área científica continúan las investigaciones para entender los procesos de interacción de la radiación con la materia.

Pero, con el incremento del uso de las radiaciones, los requisitos que deben cumplir los sistemas dosimétricos, que son dispositivos con los cuales se cuantifica la dosis de radiación aplicada, también se han incrementado. Por ejemplo, ahora los sistemas dosimétricos deben cubrir intervalos más grandes de dosis, dado que mientras en algunos casos las dosis de radiación utilizada es baja (aplicaciones médica), en otras resultan ser muy altas (irradiación de alimentos); además, los factores ambientales a los que se tienen que someter son más variables. Por otro lado, los organismos internacionales de Seguridad Radiológica exigen medidas más precisas.

De esta manera, la Dosimetría de la Radiación cada vez se va consolidando más como una rama de la Física, responsable de cuantificar con mayor precisión la energía depositada por la radiación ionizante en la materia. Y aunque es difícil o en algunos imposible de medir directamente la energía depositada, si es posible determinarla indirectamente, por ejemplo, cuantificando los cambios, ya sea físicos o químicos, que sufre el medio con el que interactúa.

En la actualidad existen diversos sistemas dosimétricos que pueden ser utilizados de acuerdo a las necesidades de cada problema, aunque la mayoría de estos sistemas tienen ya varios años en uso y solo se han tratado de ajustar a los requerimientos actuales, en tanto que otros todavía están sujetos a investigación. Por tal razón, cada vez es mayor la necesidad de desarrollar nuevos sistemas

dosimétricos de tal manera que cumplan con los requerimientos actuales. De esta manera, la preparación por el método sol-gel de matrices de sílice con impurezas (dopantes) de materiales que poseen propiedades ópticas interesantes puede llegar a ser un método prometedor al respecto. En tal caso, las impurezas pueden ser materiales orgánicos (clorofila, carotenos, etc) o materiales inorgánicos (metales de transición, tierras raras, etc.).

#### **2.4. Síntesis de sistemas dosimétricos vía sol-gel.**

El trabajo de los últimos años ha conducido a la aparición de una área de investigación y desarrollo en un contexto superior; resulta que utilizando materiales ópticamente activos (es decir, iones o macromoléculas con algunas propiedades ópticas de interés) embebidos en una matriz amorfa, en lugar del tradicional uso de materiales cristalinos, se ha abierto la posibilidad de producir materiales ópticos nuevos cuyas propiedades pueden ser utilizadas en sistemas dosimétricos.

Una de las más activas y prominentes áreas de investigación en este sentido incluye la técnica sol-gel para algunos óxidos orgánicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) "dopados" con materiales orgánicos o inorgánicos (impurezas) con propiedades ópticas. Si en el proceso de gelación se le agregan las impurezas, se tendrán matrices cuyas propiedades en el área de materiales ópticos son de gran aplicación, además de las ventajas de un material gel.

Un gel es un polímero cuyos enlaces entrecruzados (crosslinked) se encuentran inmersos en un medio líquido. Sus propiedades dependen directamente de la interacción de estos componentes. El líquido impide que la red polimérica se colapse, volviéndose una masa compacta y a la vez la red retiene el líquido. La formación de un gel se realiza cuando dos radicales poliméricos o partículas se recombinan entre si con otras, produciéndose una ramificación. La ramificación continua conduce eventualmente a la formación de moléculas gel. De esta manera, un gel consiste de una matriz tridimensional con enlaces entrecruzados, cuyo peso molecular es muy grande (Brinker and Sherer, 1986).

Si en el proceso de gelación se le agregan impurezas de un material óptico de interés, se tendrán matrices cuyas propiedades en el área de materiales ópticos son de gran aplicación. Los recientes resultados sobre el uso de matrices amorfas, en particular aquellas preparadas vía sol-gel o alguna otra vía química ha abierto una nueva área de investigación para materiales ópticos, donde el diseño esta por debajo de la escala molecular. Las interacciones entre el defecto óptico y la matriz amorfa son ciertamente más complejas que las correspondientes a una matriz cristalina, y esto es precisamente lo que ha ofrecido nuevas oportunidades para el desarrollo de gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos amorfos como matrices, donde se pueden combinar las propiedades ópticas con las mecánicas (M. Nisizawa, et.al., 1995; Takada, et.al., 1996; Ramírez-Niño, et.al., 1998; Sanad, A.M., et.al., 1986; Ravishankar Harani, et.al., 1984; Katub A.A., et.al, 1991)).

Actualmente existen muchos investigadores, en distintos países, dedicados a la producción, estudio y aplicación de estos materiales, principalmente en áreas como la óptica lineal y no lineal, fibras ópticas, comunicaciones, materiales luminiscentes, etc. Pero menos se han preocupado en el estudio de como se alteran las propiedades de dichos materiales ópticos cuando son sometidos a un campo de radiación, ya sea en su formación o al momento de su aplicación (Ila, D, et.al, 1998; Kakuta, et.al., 1998); Morono and Hodgson, 1998; Fleetwood, et.al., 1999; P. Salas, et.al., 2000; P. Salas, et.al. 2001). Esto puede constituir un importante campo de aplicación en el área de Física de Radiaciones. En particular, los polímeros con propiedades ópticas interesantes resultan muy adecuados en Dosimetría de la Radiación dado que el cambio que experimentan sus propiedades ópticas cuando son sujetos a un campo de radiación, puede ser relacionado con el tipo y cantidad de radiación recibida.

En el método sol-gel, los precursores utilizados en la preparación de los soles son los alcóxidos metálicos, los cuales consisten de un ligando orgánico unido a un átomo metálico (o metaloide). El ejemplo más ampliamente estudiado,

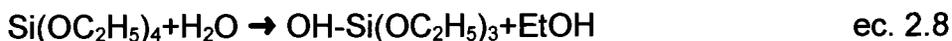
siendo también utilizado en este trabajo, es el tetraetóxido de silicio (o tetraetoxisilano, tetraetil ortosilicato, TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Básicamente el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, las cuales se obtienen por medio de reacciones químicas a partir de una solución homogénea que contiene el alcóxido, solvente, agua y a menudo un catalizador. Dicha solución se le conoce como sol, que consiste en una suspensión coloidal, donde la fase dispersa esta formada por partículas entre 1 y 1000 nm. Cabe hacer notar que las partículas individuales de los precursores puros tienen tamaños menores que las miscelas formadas en el sol durante la primera reacción.

El proceso sol-gel puede dividirse en dos etapas cuando es utilizado el TEOS como precursor. En la primera etapa ocurren dos reacciones para formar el gel, una reacción de hidrólisis y una reacción de condensación. La reacción de hidrólisis ocurre debido a que los alcóxidos son muy reactivos con el agua y es llamada así debido a que el ión hidroxilo (OH) se une al átomo metálico cuando el alcóxido es mezclado con el agua y el alcohol correspondiente como disolvente, el cual también se obtiene como subproducto, según la reacción:



Donde R representa un protón u otro ligando (si R es un alquil, entonces • OR es un grupo alcoxi) y ROH es un alcohol. Para el caso del TEOS, el alcohol correspondiente es el etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (EtOH) y el alquil es etil ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ):



Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la reacción de hidrólisis puede completarse (y todos los grupos OR pueden ser remplazados por OH):



O detenerse cuando el metal se encuentra parcialmente hidrolizado ( $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ ).

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación:



o bien



Por definición, una condensación libera una molécula pequeña, como agua o alcohol. Este tipo de reacción continúa hasta construir moléculas -Si-O-Si- cada vez más grandes mediante un proceso de polimerización.

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente y dependen directamente de la temperatura, pH, concentración de agua, naturaleza del disolvente, tipo de radical alquilo y al tiempo de reacción (el cual es función del catalizador utilizado).

Durante la condensación las porciones del sólido pueden encontrarse y unirse hasta formar un sólido poroso único (el gel). En la transición de sol a gel, el primero comienza a ponerse rígido y se pasa de un sistema con una sola fase a un sistema de dos fases, donde una de ellas es el gel y la otra el disolvente que se transporta por los poros y que envuelve al primero. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo dentro de una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida provee de elasticidad al gel. El punto de gelación (o grado de reacción) es el tiempo en el cual se forma el último enlace que conforma la macromolécula.

El sol puede prepararse en un medio ácido (pH: 3-6 de la solución de hidrólisis), básico (pH: 8-12) o neutro (pH: 7). En medio básico las partículas iniciales que componen el sol (alcóxido, disolvente, agua y catalizador) tienen un diámetro promedio de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos (poro de diámetro grande) con un área superficial entre 300 y 500m<sup>2</sup>/g. Si la reacción se lleva a cabo a un pH de 7, el tamaño de partícula en el sol es variable (desde 25 hasta 200 Å) y por lo tanto el gel obtenido contiene una distribución de diámetro de poro no uniforme. Por último, si el medio es ácido, el tamaño de partícula tanto del sol como del gel es muy uniforme, y éste variará de 10 a 30 Å aproximadamente. Los materiales obtenidos son microporosos con un área superficial muy alta (≈ 950 m<sup>2</sup>/g).

## **2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.**

Desde su descubrimiento, la microscopía electrónica se ha constituido como una herramienta de gran utilidad en las diferentes áreas de la ciencia y tecnología. Con la ayuda de esta técnica es posible distinguir la morfología y estructura interna de los materiales, así como su composición elemental. En ella se pueden distinguir detalles mucho menores a los que pueden ser observados a través de microscopio óptico, ya que la resolución de un microscopio electrónico común alcanza del orden de nanómetros (10<sup>-9</sup> m) (Vázquez Nia y Echeverría, 2000).

A diferencia del microscopio óptico que emplea un haz de luz para iluminar la muestra, en un microscopio electrónico ésta es irradiada con un haz de electrones provenientes de un filamento que generalmente es de tungsteno; dicho haz es producido cuando el filamento es calentado. A continuación, los electrones son atraídos por el ánodo y condensados por lentes magnéticas, para al fin hacerlos incidir sobre la muestra.

Los electrones al interactuar con la muestra generan una gran cantidad de señales que son procesadas para obtener información acerca del material analizado. Los procesos que suceden son los siguientes (Figura 2.3):

- a) Electrones retrodispersados
- b) Electrones secundarios
- c) Electrones absorbidos
- d) Rayos X característicos y electrones Auger.
- e) Electrones transmitidos y difractados.

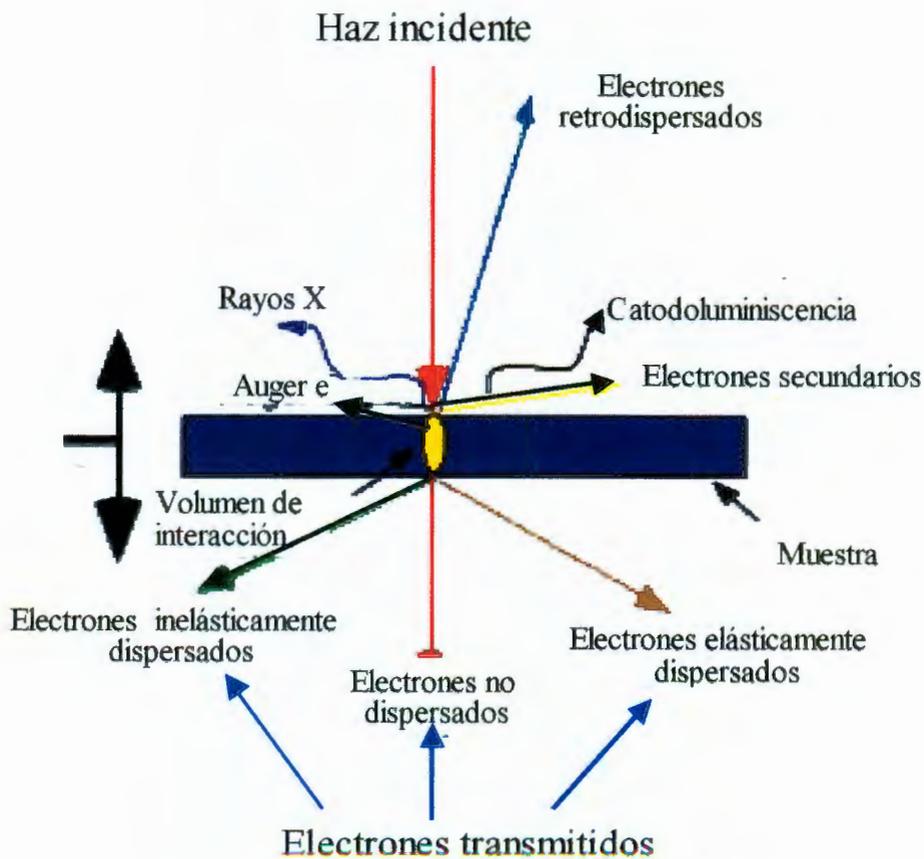


Figura 2.3. Esquema del proceso de interacción de los electrones con el material en un microscopio electrónico.

Los electrones retrodispersados son los que al interactuar con los átomos del material son rebotados con un ángulo próximo a los 180° y casi con la misma energía. La producción de estos electrones está relacionado con el número atómico del material, por lo que son utilizados para distinguir diferencias en la composición elemental, al mismo tiempo que se obtiene información sobre la morfología.

Los electrones secundarios son originados en el sólido y emitidos como resultado de una excitación atómica por un haz primario, teniendo una energía comparativamente baja con relación al haz inicial. Los electrones secundarios tienen la propiedad de escapar de la muestra y pueden ser detectados solo si son creados cerca de la superficie. Los electrones secundarios creados en la superficie surgen con mayor probabilidad de la cima que de un valle, entonces las señales de los electrones secundarios se utilizan para el análisis de fallas en la superficie de los materiales, es decir la topografía del material. Los electrones transmitidos son los que logran pasar a través de la muestra, por lo que brindan información sobre la estructura interna del material; cuando un microscopio utiliza este tipo de electrones para el análisis de una muestra se le conoce como microscopio electrónico de transmisión.

La formación de la imagen en un microscopio de transmisión se da de la siguiente forma, se hace incidir el haz electrónico tal como sale de las lentes condensadoras sobre la muestra (Figura 2.4). Si se trata de un sólido cristalino los electrones al atravesarlo se difractarán, el microscopio puede ser operado para formar imagen o patrón de difracción. Lo que permite realizar esto son las lentes objetivas y pueden ser explicado cuando el haz de electrones incide paralelamente al eje óptico sobre la muestra; como resultado tanto el haz transmitido (electrones que no se difractaron) como los haces difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción (Williams and Carter, 1996; M.J. Yacamán y J. Reyes, 1990).

Más adelante se reunirán todos los haces para formar la imagen real, la forma de amplificar estos resultados son los dos modos de operación. Una vez

que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de manera que sólo se permite pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido se dice que se hace microscopía de campo claro y si se deja un difractado el que formará la imagen, se denomina campo oscuro.

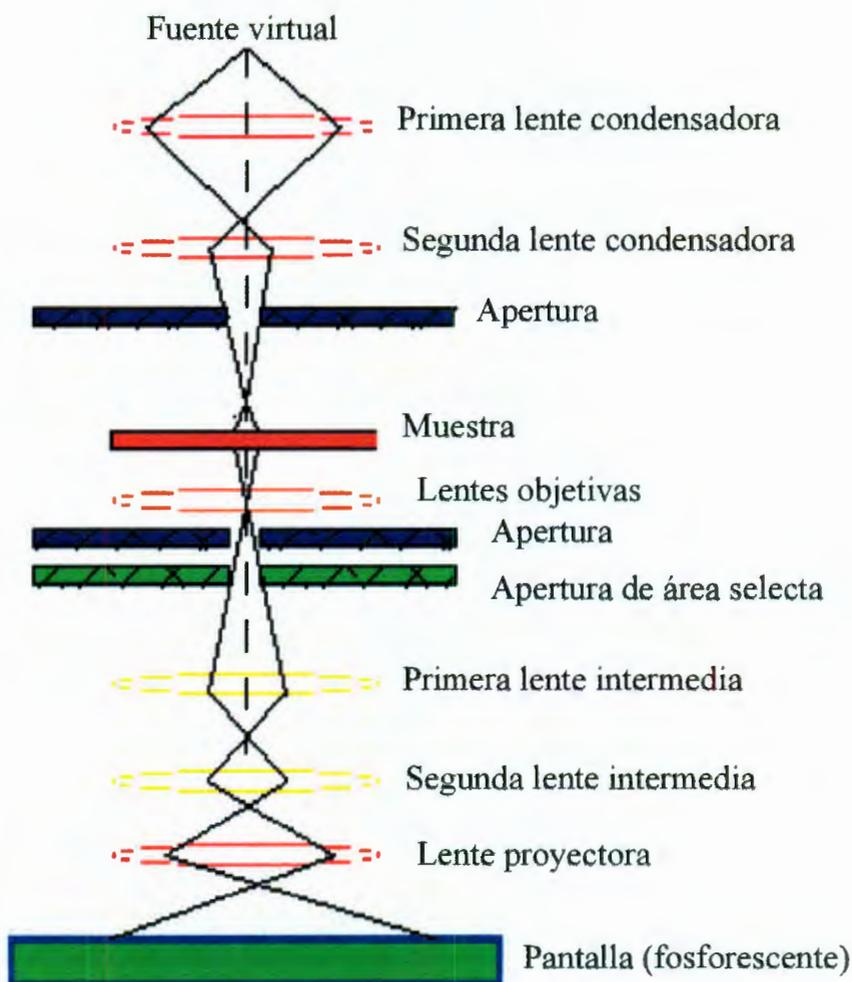


Figura 2.4 Esquema que muestra las componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

## **2.6. Termoluminiscencia.**

La luminiscencia ha sido estudiada por muchos científicos a través de los años. En un artículo registrado ante la Royal Society el 28 de octubre de 1663, Robert Boyle relata las observaciones que realizó la noche anterior acerca del resplandor de un diamante en la oscuridad. Este fue el primer reporte de la termoluminiscencia (TL), la cual es exhibida por muchos minerales y su intensidad varía en función de la composición de cada uno. La emisión de la luz ocurre esencialmente cuando una sustancia se calienta. Esta emisión de luz representa la energía liberada que ha sido retenida en la red cristalina del mineral, dicha energía es emitida por los electrones que habían sido atrapados en los defectos de la red cristalina por efecto de la radiación. Al calentar el material, por ejemplo, los electrones atrapados en los defectos son excitados y expulsados de las trampas o defectos de la red para después recombinarse con agujeros emitiendo luz.

No fue sino hasta principios de los años 40 en que, con la llegada del tubo fotomultiplicador (TFM), la TL fue considerada como la única herramienta para la identificación de minerales para usos geológicos, siendo por lo tanto el estudio del fenómeno, de interés en Física y Química. Después, a principios de los años 50, este método se usó para dosimetría de la radiación ionizante (F. Daniels, 1950).

## **2.7. Aspectos teóricos de la Termoluminiscencia.**

La luminiscencia se presenta en materiales inorgánicos y orgánicos. En los primeros la luminiscencia se debe principalmente a la formación de electrones libres y agujeros, mientras que en los orgánicos a la formación de radicales libres. En algunos casos se emite luz solamente mientras se mantiene la excitación, fenómeno que se conoce como fluorescencia, con una duración aproximada de  $10^{-8}$  segundos; y en otros, la luz persiste cuando se elimina la excitación, fenómeno que se conoce como fosforescencia, con una duración mucho mayor. Estos dos fenómenos tienen similitud con el fenómeno de termoluminiscencia

(TL); ya que tienen el mismo origen y solo difieren en la manera en que se libera la energía que les fue impartida.

Los detalles del mecanismo por medio del cual se lleva a cabo el fenómeno de termoluminiscencia (TL) en algún mineral dado no son del todo conocidos, en general se tiene conocimiento de esto solamente para cristales crecidos en el laboratorio con un estricto control en la adición de las impurezas (J. Azorín, et.al., 1990; Niewiadomsky, et.al., 1990; Mahjna, et.al., 1995). Esto se debe a que la TL es fuertemente dependiente de la mínima variación del contenido de éstas, así como del historial térmico al que son sometidos los minerales.

Los minerales tienen diferente comportamiento ante la radiación, por lo que para el mismo mineral, cada muestra debe ser calibrada individualmente en función de su sensibilidad ya que ésta puede ser influenciada por el contenido real de impurezas de cada muestra. El fenómeno de TL puede ser discutido ampliamente en términos de un modelo simple, el cual se basa en el modelo del cristal iónico como se muestra en la Figura 2.5.

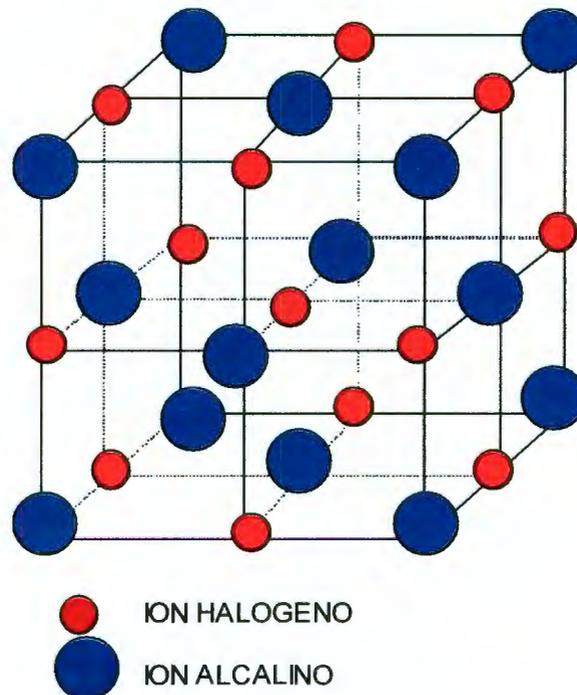


Figura 2.5. Representación tridimensional de un cristal perfecto.

El fenómeno de TL también se manifiesta en otros materiales tales como sólidos covalentes, vidrios, etc., mientras que en los metales no se presenta. Un cristal iónico, como el carbonato de calcio o el cloruro de sodio por ejemplo, consiste de una red cristalina de iones positivos y negativos. En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, sin embargo pueden tener defectos en su orden regular causados por impurezas o por efectos de la radiación nuclear. Existen muchos tipos de defectos de los cuales, los más comunes se deben a la ausencia de un ion negativo, llamada vacancia. Esta actúa como una trampa de un electrón debido al déficit local de carga negativa o exceso de carga positiva, atrayendo a un electrón que pase cerca de dicha trampa. Generalmente los electrones que pueden pasar cerca de las trampas y ser atrapados por éstas son aquellos que han sido sacados de su átomo por efectos de la radiación nuclear, este proceso incrementa la señal TL.

Una vez que el electrón se encuentra dentro de la trampa, permanece dentro de ella hasta que es expulsado por la vibración de la red. Cuando se incrementa la temperatura estas vibraciones son muy fuertes y la probabilidad de expulsión se incrementa rápidamente en un intervalo corto de temperatura. Un electrón expulsado puede tener diferentes destinos; puede ser atrapado otra vez y expulsado, puede ser atrapado en diferentes tipos de trampas más profundas de donde difícilmente podrá salir con pequeñas vibraciones de la red, o bien puede combinarse con un ion que haya perdido previamente un electrón. Esta recombinación puede ser de dos formas: radiativa, es decir con emisión de luz o no radiativa. Estos iones o imperfecciones son lo que se conoce como centros luminiscentes y la luz emitida por éstos se conoce como termoluminiscencia. En su mayoría los centros luminiscentes son un tipo particular de defectos causados por impurezas tales como  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  por ejemplo, como se muestra en la Figura 2.6. Los electrones expulsados tienen la posibilidad de encontrar todo tipo de defectos o centros luminiscentes presentes en el cristal. Normalmente la luz

carga y las trampas (Azorin, 1990). Además se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. Se supone que en la banda prohibida existen estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande (estados metaestables) y que son producidos por los defectos de la red cristalina del material, dichos estados pueden funcionar como trampas o centros de color.

Al interaccionar la radiación nuclear con el sólido, se puede proporcionar la energía suficiente para crear los entes móviles; es decir, los electrones y los agujeros. Los primeros son transferidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), mientras que los agujeros quedan en la banda de valencia al ocurrir la transferencia de los electrones, como se muestra en la Figura 2.7.

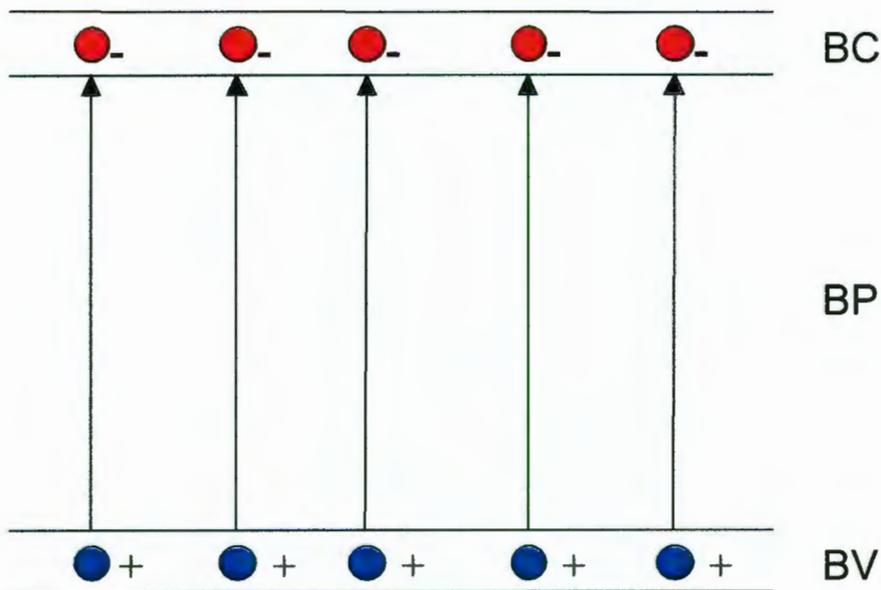


Figura 2.7. Formación de entes móviles o portadores de carga.

Estos portadores de carga (electrones y agujeros) viajan por el cristal hasta que se recombinan o bien son atrapados en estados metaestables de energía, asociados con los defectos del material, tal como se muestran en la Figura 2.8a. Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los

agujeros son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible como se muestra en las Figuras 2.8b, c y d.

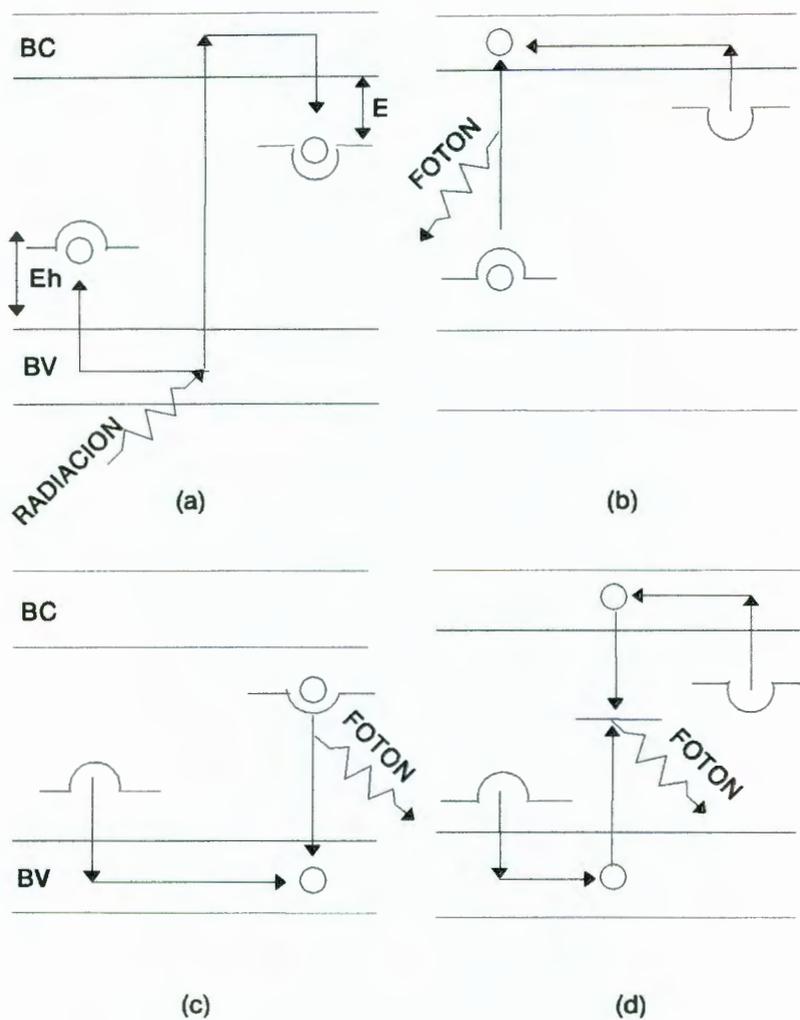


Fig. 2.8. Diagrama de bandas de energía. a) Exposición del cristal a la radiación. b), c) y d) Calentamiento del cristal (BV: banda de valencia y BC: banda de conducción).

**2.8. Formación y desvanecimiento de la curva Termoluminiscente.**

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en éste, por lo que la probabilidad de

desocupación de las trampas a temperaturas bajas es despreciable, ya que los portadores de carga no tienen la energía cinética suficiente para escapar del pozo de potencial.

Por lo tanto a medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de desocupación de las trampas es mayor. Durante cierto intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL.

Es común que un cristal tenga más de un tipo de trampas, por lo que este proceso se repite para cada grupo de ellas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. En la Figura 2.9 se muestran algunas curvas TL del NaCl:Eu, preparado en el Instituto de Física, UNAM, irradiado con luz UV y analizado en el ININ (Mondragón, et.al., 2001). Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión, por la energía de activación o profundidad de la trampa ( $E$ ) y por el factor preesponencial o factor de frecuencia ( $s$ ) (Horowitz, 1984; P. González, 1995 y 1999).

La relación establecida entre las energías de activación o profundidades de las trampas, la estabilidad de las mismas y la temperatura de liberación, involucra consideraciones de carácter vibracional entre los entes móviles y la red cristalina, esto se basa en el hecho de que los minerales una vez excitados no permanecen en tal estado, sino que tienden a perder cierta cantidad de información TL con el transcurso del tiempo, sin que haya necesidad de aplicarles algún tipo de energía. A la información perdida de esta forma se le conoce como desvanecimiento TL (*fading*), es característico de cada material y está relacionado con el tiempo de vida media de los picos TL.

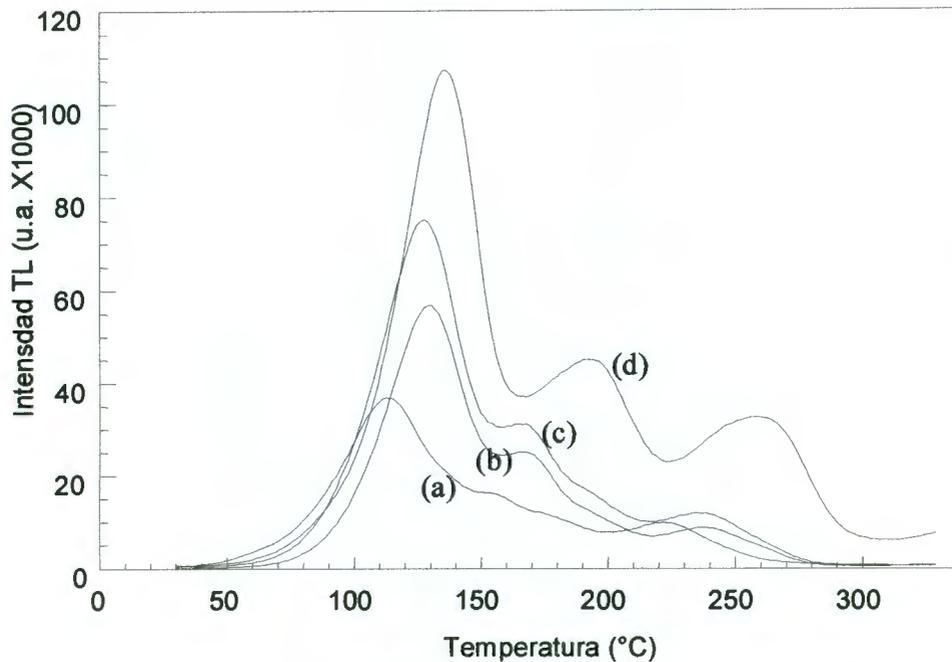


Figura 2.9. Señal TL inducida por la radiación UV en los cristales de NaCl:Eu con diferentes tratamientos térmicos: (a) sin tratamiento, (b) 100 °C, (c) 200 °C y (d) 300 °C.

### **2.9. Respuesta TL en función de la dosis**

La respuesta TL de cualquier mineral que presente este fenómeno, comprende por lo general cuatro regiones: supralineal, lineal, sublineal y de saturación (Chen and Fogel, 1993), como se muestra en la Figura 2.10. La región lineal es la más importante ya que en ella se realizan las mediciones con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales espurias mencionadas anteriormente, los cuales alteran las mediciones reales. Para fines prácticos, se recomienda utilizar la región lineal de respuesta TL del material en cuestión.

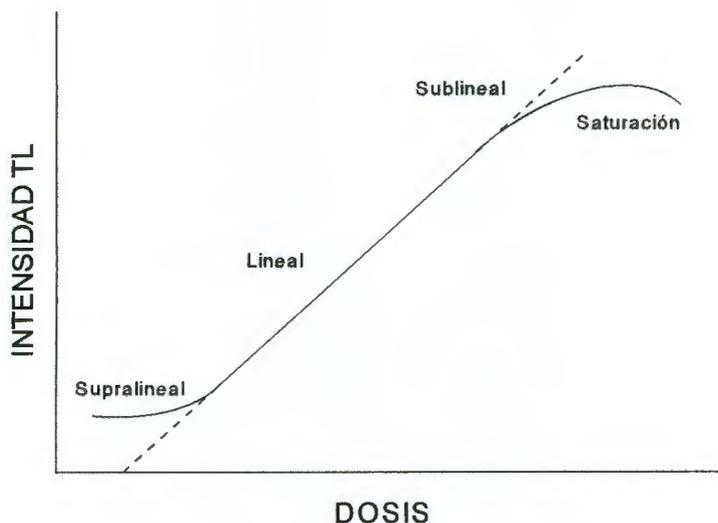


Figura 2.10. Respuesta TL en función de la dosis.

El proceso físico que da lugar a la emisión termoluminiscente (TL) de un sólido, está relacionado con el movimiento de portadores de carga (electrones y agujeros) entre diferentes estados de energía debidos a las imperfecciones en la red cristalina del sólido. El estudio de la cinética del proceso TL implica entonces, la investigación de las transiciones electrón-agujero entre estados de energía relacionados con las diferentes imperfecciones (impurezas y defectos), tanto durante la irradiación de la muestra como durante el proceso de lectura.

Los diversos fenómenos relativos a la excitación TL y al proceso de lectura se describen con referencia a las transiciones de electrones y agujeros entre la banda de valencia y la de conducción del material TL y los estados localizados de los centros de atrapamiento y recombinación. La descripción de estos procesos se lleva a cabo mediante parámetros relacionados con las imperfecciones, tales como energía de activación o profundidad de la trampa ( $E$ ), probabilidades de recombinación ( $p$ ), factor de frecuencia o factor preexponencial ( $s$ ).

Dichos parámetros determinan el tipo de cinética que se puede esperar; por ejemplo, linealidad de la respuesta TL en función de la dosis, dependencia de

la rapidez de dosis durante la irradiación y primer orden, segundo orden o cualquier otro tipo de cinética durante la lectura (Azorín, 1990). Asumiendo trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, y suponiendo que a una temperatura constante ( $T$ ) se tienen  $n$  electrones excitados, existen dos mecanismos de transición radiativa posibles:

**Cinética de primer orden.** La recombinación es el proceso dominante sobre el reatrapamiento, por lo tanto, existe una probabilidad constante de que el número de electrones excitados disminuya; entonces, si,  $p$  denota la probabilidad de que un portador de carga escape de su trampa, y  $n$ , la concentración de portadores de carga retenidos en las trampas, se tiene:

$$p = \frac{-dn/dt}{n} \quad \text{o sea} \quad \frac{dn}{n} = -pdt \quad (\text{ec.2.12})$$

entonces  $n$  decae exponencialmente:

$$n = n_0 e^{-pt} \quad (\text{ec.2.13})$$

La intensidad de la TL ( $I$ ) está relacionada con la razón de cambio de la concentración de electrones en sus estados excitados, porque es la recombinación de los electrones la que provoca la emisión de luz. Además la eficiencia en la emisión de luz es menor que la unidad; así

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad \text{donde} \quad c < 1 \quad (\text{ec.2.14})$$

Entonces  $I$  también decae en forma exponencial; por lo que tomando  $c=1$ , para simplificar se tiene:

$$I = n_0 p e^{-pt} \quad (\text{ec.2.15})$$

Las condiciones iniciales  $I=I_0$  para  $t=0$ , implican  $I_0=n_0 p$ ; entonces, para una cinética de primer orden se tiene:

$$I = I_0 e^{-pt} \quad (\text{ec.2.16})$$

**Cinética de segundo orden:** En este caso la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte *retrapamiento*.

$$p = -\frac{\left(\frac{dn}{dt}\right)}{n^2} \quad \text{o} \quad \frac{dn}{n^2} = -p dt \quad (\text{ec.2.17})$$

Por lo tanto,  $n$  decae en forma hiperbólica

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 p t} \quad (\text{ec.2.18})$$

La ecuación de decaimiento de la luminiscencia está dada entonces por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c p n^2 \quad (\text{ec.2.19})$$

Tomando las condiciones iniciales  $I=I_0$  para  $n_0$  y  $c=1$  se obtiene:

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^2} \quad \text{donde} \quad a = (I_0 p)^{1/2} \quad (\text{ec.2.20})$$

La distribución estadística de los electrones atrapados en estados metaestables se puede considerar como una distribución en equilibrio; es decir,

como una distribución de Boltzmann. Por tanto, la probabilidad  $p$ , de que un portador de carga escape de la trampa está dado por:

$$p = s \cdot e^{-E/kT} \quad (\text{ec.2.21})$$

donde:

$s$  factor de frecuencia  
 $E$  energía de activación  
 $T$  temperatura (K)  
 $k$  constante de Boltzmann  
 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

la rapidez con que se liberan los electrones es:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad \text{es decir} \quad \frac{dn}{dt} = -nse^{-E/kT} \quad (\text{ec.2.22})$$

donde:

$n$  concentración de portadores de carga retenidos en las trampas

La intensidad de la luz emitida  $I$ , es proporcional a la rapidez de recombinación radiativa, es decir:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = csne^{-E/kT} \quad (\text{ec.2.23})$$

de (2.22) se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -se^{-E/kT} dt \quad (\text{ec.2.24})$$

Si se eleva la temperatura de obtención de la señal TL a una velocidad lineal,  $\beta$ , se tiene:

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{o} \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{ec.2.25})$$

Despejando  $dt$  y sustituyendo en la ecuación (13) e integrando, se tiene:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \quad (\text{ec.2.26})$$

$$n = n_0 \exp \left[ \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \right] \quad (\text{ec.2.27})$$

Esta expresión representa la variación de la densidad de portadores de carga atrapados en función de la temperatura. Si se sustituye en la ecuación (2.23) se obtiene una representación de la curva TL para un nivel único de atrapamiento (un pico en la curva TL).

$$I = c n_0 s e^{(-E/kT)} \left[ \exp \left( -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT \right) \right] \quad (\text{ec.2.28})$$

Para segundo orden, se supone que existe un fuerte *reatrapamiento*, entonces:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^2 e^{-E/kT} \quad (\text{ec.2.29})$$

$$s' = \frac{s}{n_0} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{ec.2.30})$$

$$I(t) = s n_0 e^{-E/kT} \left[ 1 + \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT' \right] \quad (\text{ec.2.31})$$

Considerando una cinética de orden general se obtiene:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^b e^{-E/kT} \quad (\text{ec.2.32})$$

$$s' = \frac{s}{n_0^{b-1}} (cm^{3(b-1)} \cdot s^{-1}) \quad (\text{ec.2.33})$$

entonces:

$$I = s n_0 e^{-E/kT} \left[ (b-1) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{ec.2.34})$$

La primera exponencial es responsable del crecimiento de la señal y representa la aceleración en la rapidez de liberación de portadores de carga a medida que aumenta la temperatura. La segunda exponencial se origina del decrecimiento de la señal a consecuencia de la disminución en la densidad de portadores de carga en las trampas (Azorín, 1985).

Se han propuesto diferentes métodos de análisis de las curvas TL para la determinación de la energía de activación en este fenómeno (Hoogenstraaten, 1958), sin embargo, la mayoría de ellos se basan en la presencia de un solo pico para su análisis, cosa que es muy difícil por la variedad de trampas con diferente energía, presentes en la mayoría de los sólidos cristalinos.

La deconvolución, es un método general que permite el ajuste de una curva compleja, como la suma de componentes elementales. Este método puede aplicarse en particular a curvas TL de varios picos.

Para este estudio Chen (1984), muestra la ecuación (ec.2.34) para una cinética de orden general de la siguiente forma:

$$I(T) = \frac{s' n_0^b \exp\left(-\frac{e}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s' (b-1) n_0^{(b-1)}}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (\text{ec.2.35})$$

donde:

- $T_0$  es la temperatura inicial en kelvin
- $T$  es la temperatura en kelvin (variable independiente)
- $k$  es la constante de Boltzmann
- $q$  es la rapidez de calentamiento en kelvin/segundo

Los parámetros a determinar son:

- $s^*$  factor preexponencial ( $\text{cm}^{3(b-1)}/\text{segundo}$ )
- $n_0$  población de electrones atrapados ( $\text{cm}^{-3}$ )
- $b$  orden cinético
- $e$  energía de activación (eV)

Es importante observar que cada uno de los parámetros a determinar en la expresión analítica de Chen para un pico, no están relacionados en forma explícita con la posición y la altura del pico. Por lo que López (1994), optó por las siguientes expresiones:

$$I(T) = \frac{sn_0 \exp\left(-\frac{e}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s(b-1)}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (\text{ec.2.36})$$

Aquí

$$s = s^* n_0^{(b-1)}$$

La expresión anterior está en términos de: el factor de frecuencia  $s$ , el número de electrones atrapados inicialmente  $n_0$ , el orden cinético  $b$  y la energía de activación  $e$ .

$$I(T) = \frac{I_m \exp\left(\frac{e}{kT_m} - \frac{e}{kT}\right)}{\left[1 + \left(1 - \frac{1}{b}\right) \left(\frac{e}{kT_m^2}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{e}{kT_m} - \frac{e}{ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (\text{ec.2.37})$$

La ecuación (2.32) está en términos de: la temperatura donde el pico alcanza su máxima intensidad  $T_m$ , la máxima intensidad TL  $I_m$ , el orden cinético  $b$  y la energía de activación  $e$ .

$$I(T) = \frac{I_m \exp(W(T - T_m))}{\left[ \frac{1}{b} + \left(1 - \frac{1}{b}\right) \exp(W(T - T_m)) \right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (\text{ec.2.38})$$

donde:

$$W = \frac{e}{kT_m^2}$$

Como se aprecia en la ecuación (2.38), es una expresión aproximada a la (2.37), se obtiene al aproximar el integrando con su serie de Taylor truncada hasta el término de primer orden. También se observa en la ecuación (2.38) que es más fácil de evaluar ya que no aparece ninguna integral a calcular numéricamente, además ya se tiene relación gráfica con dos de los parámetros,  $T_m$  e  $I_m$ , así se podrán dar buenas estimaciones iniciales de estos parámetros a partir de la curva TL de los resultados experimentales.

Con respecto a los parámetros  $b$  y  $e$  se conocen los rangos para éstos,  $b$  gobierna los semianchos izquierdo y derecho de los picos en la curva TL, sus variables están entre 1 y 2, se puede iniciar con 1.5;  $e$  gobierna el ancho total de cada pico, sus valores están entre 0.5 y 3.0, se puede iniciar con 1.0 si el pico es ancho, con 1.7 o más si el pico es estrecho. A partir de los parámetros:  $T_m$ ,  $I_m$ ,  $b$  y  $e$ ; se pueden obtener los parámetros:  $s$ ,  $s^*$  y  $n_0$ , es decir, existen funciones para calcular los tres últimos parámetros cuyas reglas de correspondencia dependen de los cuatro primeros. En la Figura 2.11 se muestra un ejemplo de la deconvolución de la curva TL inducida por la radiación gamma emitida por el  $^{60}\text{Co}$

en el TLD-100, en la que se tomaron cuatro curvas sencillas de primer orden (Horowitz and Yossian, 1995).

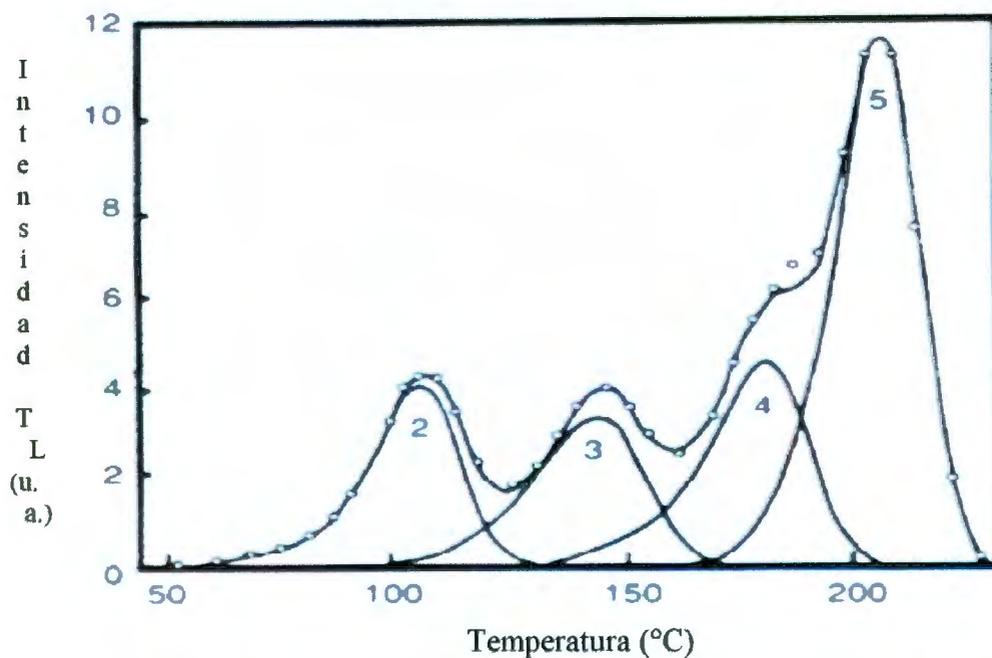


Figura 2.11. Deconvolución de la curva TL del TLD-100 irradiado con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , usando los cuatro picos de primer orden.

### III. METODOLOGIA

#### **3.1 . Preparación de muestras de sílice vía sol-gel, con impurezas**

##### 3.1.1 Síntesis por el método solgel

La preparación de las matrices se realizó por el método sol-gel, utilizándose tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor, etanol como policondensador, HCl como catalizador y agua. Las impurezas fueron en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y se disolvieron en el etanol o en el agua, utilizados en el proceso. Las muestras se preparan mezclando TEOS, HCl, etanol y agua, manteniéndose cada una de estas en agitación constante durante 5 minutos. Posteriormente cada solución se vació en cajas de petri de polietileno para que continuara la gelación; las muestras quedaron en esa posición durante 8 semanas, tiempo en el cual gelaron y se secaron. Después de este punto se obtuvieron matrices de sílice con características similares a un vidrio transparente pero con diferentes tonos de color dependiendo de las impurezas incorporadas: rojizo para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , azul para el  $\text{CuCl}_2$ , e incoloro para el resto de las impurezas. La concentración de las impurezas presentes en las muestras fue de 0.5 % en peso para las muestra conteniendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{MnO}_2$ , en tanto que para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  fue de 0.2 %.

A continuación se sometieron a un tratamiento térmico a 1000 °C, durante 10 horas, con una velocidad de incremento de la temperatura de 1 °C por minuto; este proceso se realizó principalmente para eliminar los residuos de origen orgánico presentes. En la figura 3.1 se presenta de manera esquemática el proceso de preparación y en la figura 3.2 se presenta la imagen de las muestras de sílice con impurezas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuCl}_2$ .

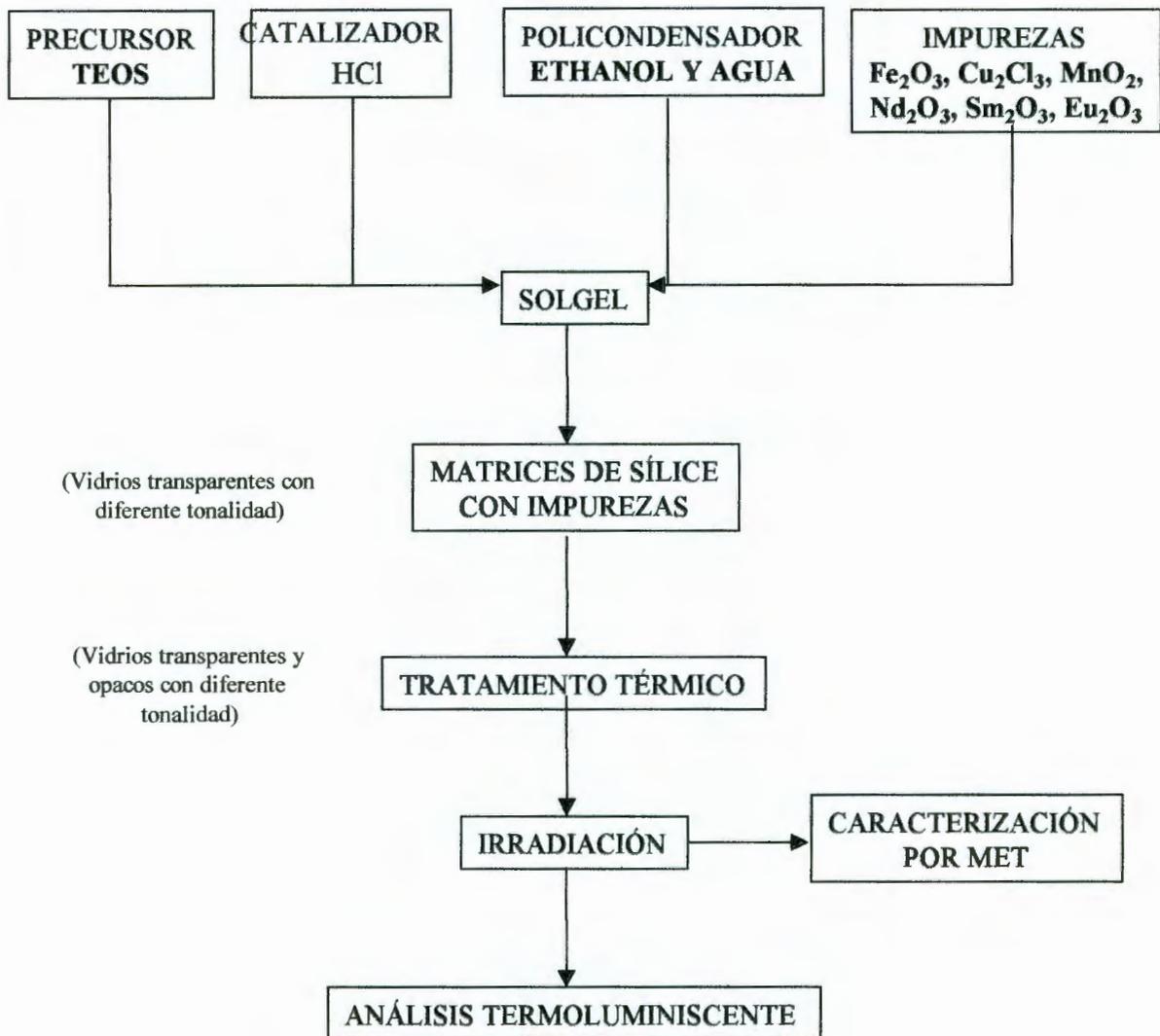


Figura 3.1 Procedimiento de síntesis de la sílice con impurezas, vía sol-gel.



Figura 3.2 Matrices de sílice en proceso de secado. El tono del color se debe a las impurezas incorporadas (a) impurezas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{CuCl}_2$ .

### 3.1.2 Preparación de pastillas de sílice

Las muestras obtenidas por el método sol-gel fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano homogéneo. Con el polvo obtenido se preparó una mezcla de sílice y teflón en una proporción de 4 partes de teflón por 3 partes de sílice. Con esta mezcla se prepararon pastillas utilizando una prensa hidráulica marca RIIC y una matriz de acero inoxidable. De esta manera se obtuvieron pastillas de 5.0 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor; el teflón se utilizó como material aglutinante para la consistencia de las pastillas, dado que con la sílice sola, las pastillas se fracturaban fácilmente. Estas pastillas fueron utilizadas principalmente para analizar la señal termoluminiscente inducida por la radiación gamma en la sílice con las diferentes impurezas, en tanto que para el análisis por microscopía de transmisión se utilizó el polvo obtenido al moler las muestras.

## **3.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión**

Como se mencionó en el capítulo anterior, la cantidad de impurezas presentes en un material, así como la forma en que estas están presentes,

muestran una influencia importante sobre las propiedades termoluminiscentes, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión para determinar la forma en que se incorporan las impurezas en la sílice.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se realizó en un JEOL 2010 cuya resolución es de  $1.94 \text{ \AA}$ ; en este caso también se realizó el análisis elemental por EDS, de las partículas presentes. Antes del análisis, las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino el cual fue dispersado en alcohol isopropílico. A continuación se tomó una gota que se dejó caer en una rejilla de cobre o níquel, dependiendo de las impurezas presentes; de esta manera, al evaporarse el alcohol, varias partículas que conformaban la muestra, quedaron adheridas en la superficie de la rejilla. Por lo tanto, el análisis se realizó sobre algunas de estas partículas.

### **3.3 Irradiación con rayos gamma**

La irradiación se realizó con una fuente de Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) que decae emitiendo rayos gamma de 1.31 MeV, con una vida media de 5.3 años. La fuente de  $^{60}\text{Co}$  se encuentra en un contenedor de plomo que tiene una apertura en la parte superior, por donde desciende la muestra hasta aproximarse a la fuente iniciándose así la irradiación: al dispositivo que contiene la fuente se le conoce como Gamacell.

El irradiador utilizado fue un Gamacell modelo 220, diseñado y construido en Canadá. La razón de dosis promedio durante los experimentos de irradiación fue de  $42.6 \text{ Krads h}^{-1}$  ( $426 \text{ Gy h}^{-1}$ ), llevándose a cabo en condiciones normales de presión y temperatura.

### **3.4 Lectura de la señal termoluminiscente (TL)**

Una de las propiedades más sobresalientes de las matrices de sílice con las diferentes impurezas agregadas, fue la termoluminiscencia, por lo que se decidió analizar este comportamiento dependiendo de las impurezas presentes y la cantidad de radiación.

La lectura de la señal TL se realizó en un equipo de termoluminiscencia marca HARSHAW, modelo 4000, el cual está conformado por tres componentes principales; un instrumento para calentar al material TL, un instrumento para la detección de la luz emitida por el material TL y un instrumento de registro.

Al igual que la mayoría de los casos los sistemas lectores de TL éste se encuentra acoplado a una computadora, por lo tanto cuenta con el *Software* correspondiente para ajustar los parámetros de lectura tales como: etapa de precalentamiento, para la eliminación de picos indeseables; etapa de lectura, intervalo de integración de la señal TL en la región de interés; etapa de borrado (*annealing*), esta etapa es opcional ya que es más confiable dar el tratamiento estándar de borrado correspondiente para cada tipo de material TL, después de cada exposición a la radiación. Algunos otros parámetros de interés son: el tiempo de adquisición de la lectura, la tasa de calentamiento, etc. En este trabajo, las condiciones de operación fueron: precalentamiento a 30 °C, intervalo de integración de la señal TL entre 30 y 330 °C, con una razón de calentamiento constante de 10 °C/s y tiempo de adquisición de 30 segundos. Las lecturas se realizaron inmediatamente después de la irradiación, en atmósfera de nitrógeno.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSION

El proceso sol-gel permite la síntesis de matrices de sílice conteniendo impurezas con concentración controlada que le dan propiedades ópticas específicas al material dependiendo del tipo de impurezas presentes y la forma en que éstas son incorporadas. De las propiedades ópticas que estos materiales presentan, destaca la luminiscencia, la cual se ve afectada cuando éstos son sometidos a diferentes campos de radiación ionizante.

Para el análisis de las impurezas incorporadas en el proceso de gelación es recomendable el uso de la microscopía electrónica de transmisión, principalmente si cuenta con sonda para análisis químico elemental, por lo que en este caso fue utilizada esta técnica. De esta manera fue posible conocer la forma que adquieren las impurezas dentro de la matriz de sílice, al mismo tiempo que se determina la composición elemental de éstas. Después, a través de la termoluminiscencia se realizó un estudio sobre las propiedades luminiscentes de los materiales, con la finalidad de conocer la influencia de las impurezas en esta propiedad cuando estos materiales son sometidos a un campo de radiación gamma. A continuación se presentan los resultados.

### **4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión**

La microscopia electrónica de transmisión se aplicó primeramente en las muestras de sílice con impurezas de hierro y cobre. En la figura 4.1a se presenta la micrografía de la muestra de sílice con impurezas de Fe; en ésta se puede advertir una matriz amorfa, compuesta principalmente por silicio y oxígeno según el análisis elemental realizado por EDS (figura 4.1b). También se observa la presencia de partículas de alrededor de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro, inmersas en dicha matriz. En la figura 4.2a se presenta la micrografía de otra zona de la muestra, en la que se observa la matriz de sílice y partículas inmersas en ella; el análisis elemental mostró que éstas están constituidas por Fe y O (figura 4.1b); en ambos

microanálisis, la presencia de Cu se debe a la rejilla utilizada para soportar la muestra.

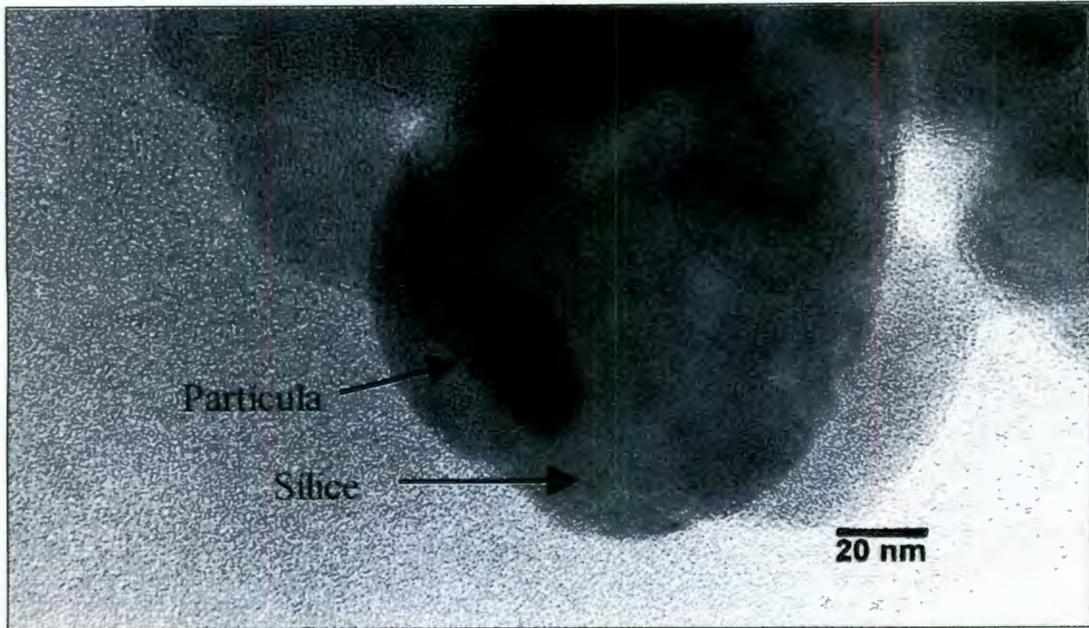


Figura 4.1a. Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Fe.

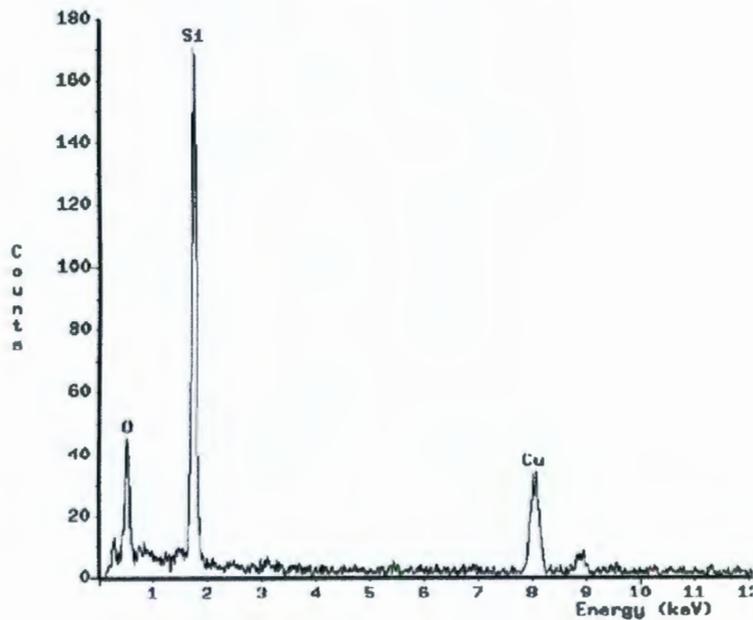


Figura 4.1b. Análisis elemental, por EDS, sobre la matriz de sílice. Se puede observar la presencia de silicio y oxígeno. El cobre esta asociado a la rejilla.

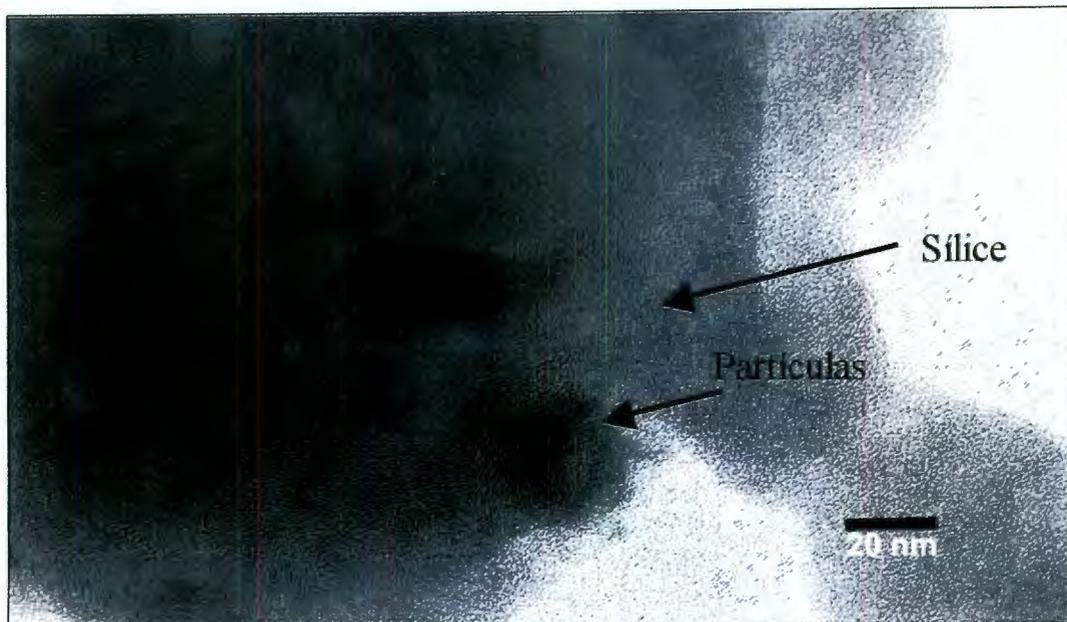


Figura 4.2a. Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Fe.

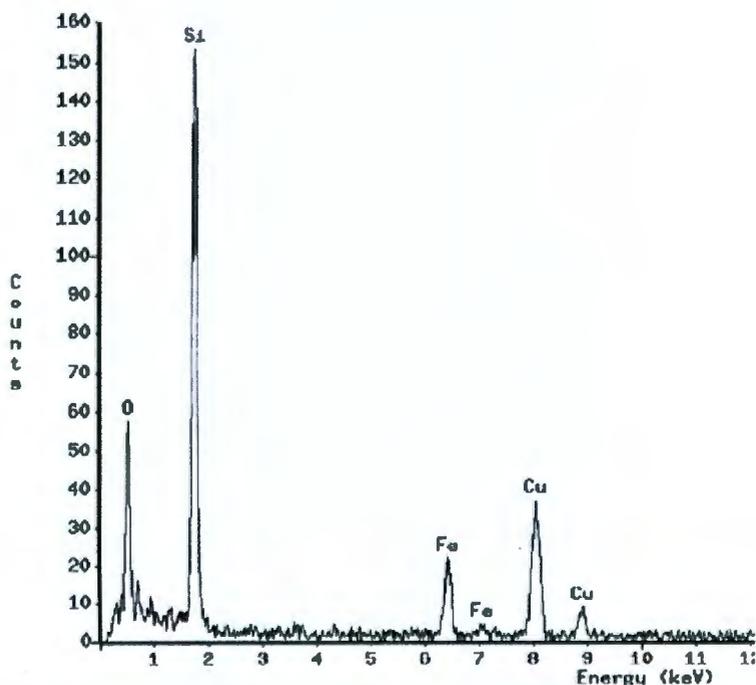


Figura 4.2b. Análisis elemental, por EDS, sobre una partícula inmersa en la matriz, donde se observa la presencia de Fe. El Cu está asociado a la rejilla utilizada.

En la Figura 4.3a se presenta la micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Cu. En ésta se puede apreciar una matriz amorfa, cuyo análisis elemental (figura 4.3b) indica la presencia de Si y O; así mismo, se observa la presencia de partículas distribuidas de manera aleatoria en toda la matriz. En la figura 4.4a se presenta la micrografía de otra zona de la muestra, pudiéndose apreciar la matriz de sílice y las partículas inmersas en ésta. Dichas partículas, cuya composición esta constituida principalmente por Cu y O, se presentan en cúmulos de algunos nanómetros de tamaño (figura 4.4b); en ambos caso, la presencia del níquel (Ni) esta asociada con las rejillas utilizadas para soportar la muestra.

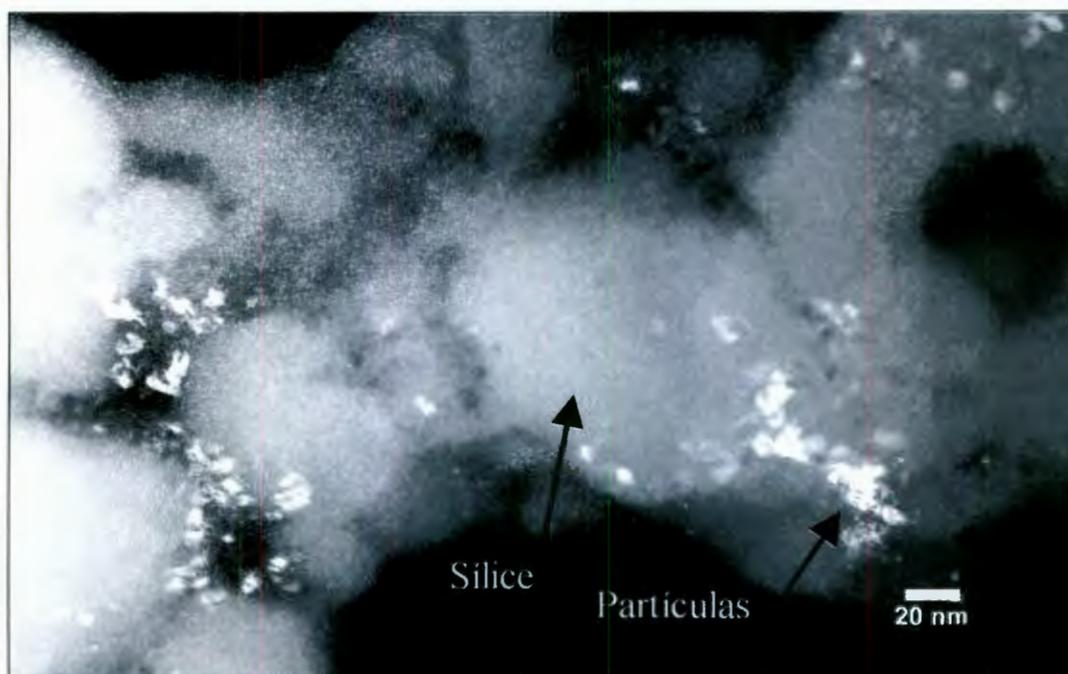


Figura 4.3a. Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Cu. Se observa la presencia de partículas nanométricas inmersas en la matriz de sílice.

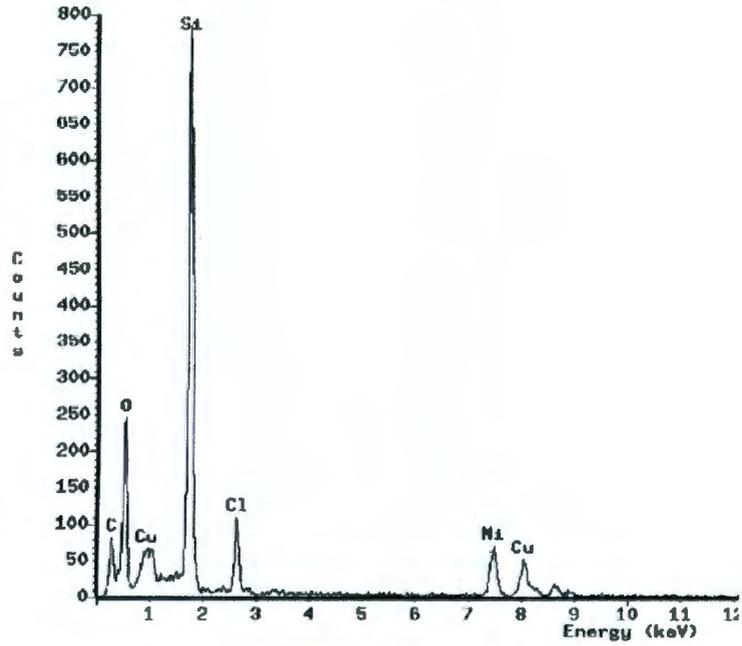


Figura 4.3b. Análisis elemental, por EDS, sobre la matriz de sílice, en donde los elementos mayoritarios son Si y O.

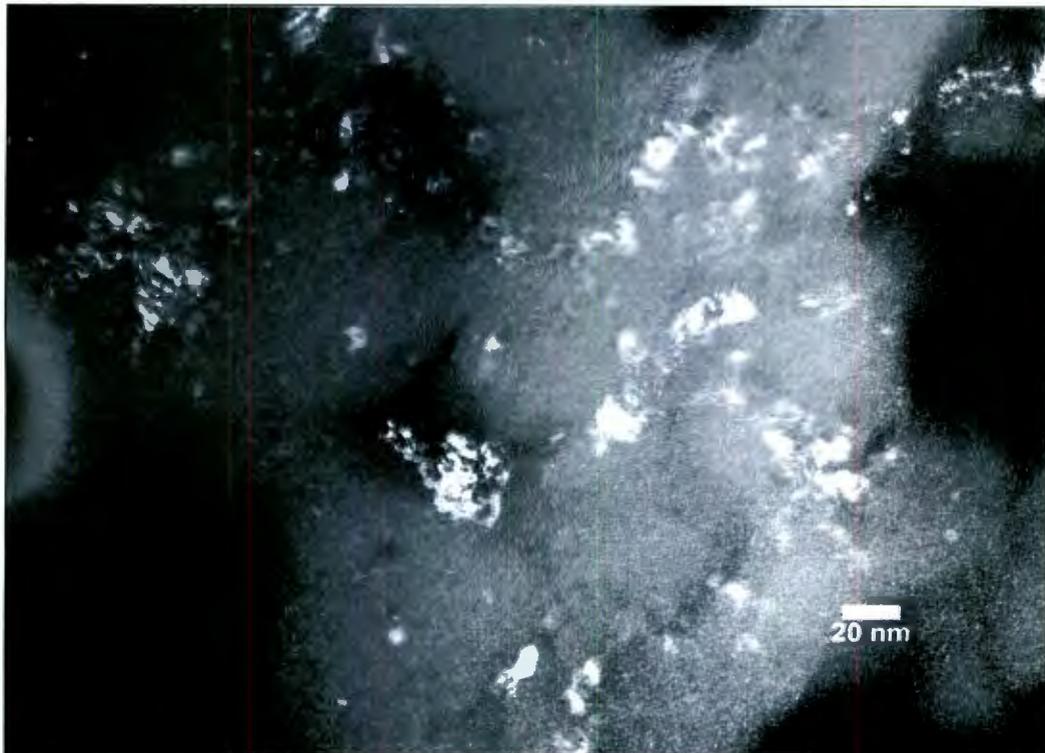


Figura 4.4a. Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Cu.

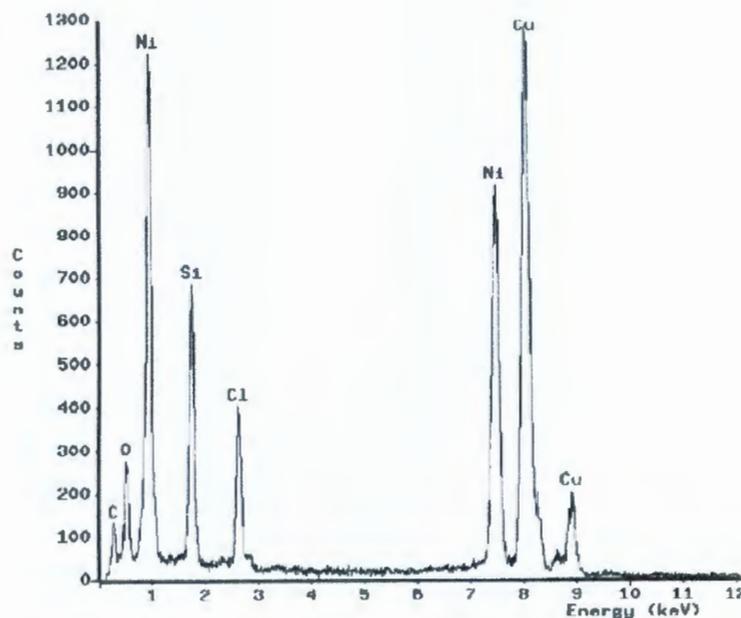


Figura 4.4b. Análisis elemental, por EDS, sobre una partícula inmersa en la matriz. Se observa que el Cu y Cl son los elementos mayoritarios. El Ni está asociado con la rejilla utilizada.

La Figura 4.5a muestra la micrografía correspondiente a la sílice con impurezas de Mn en la que se puede apreciar la matriz de sílice en la que se encuentran soportadas partículas de aproximadamente 100 nm de tamaño, que de acuerdo al análisis elemental, presentan un alto contenido de manganeso (Figura 4.5b).

En las Figuras 4.6a y 4.6b se presentan las micrografías correspondientes a las muestras de sílice conteniendo Sm y Nd, respectivamente. En la primera se pueden ver aglomerado de partículas de diferentes tamaño, alcanzando algunas decenas de nanómetros. En tanto que en la segunda se observan partículas de 5 nanómetros de forma esférica y uniformemente distribuidas en toda la matriz de sílice. Las partícula que contienen Eu presentaron una apariencia muy similar.



Figura 4.5.a Micrografía de una muestra de sílice con impurezas de Mn.

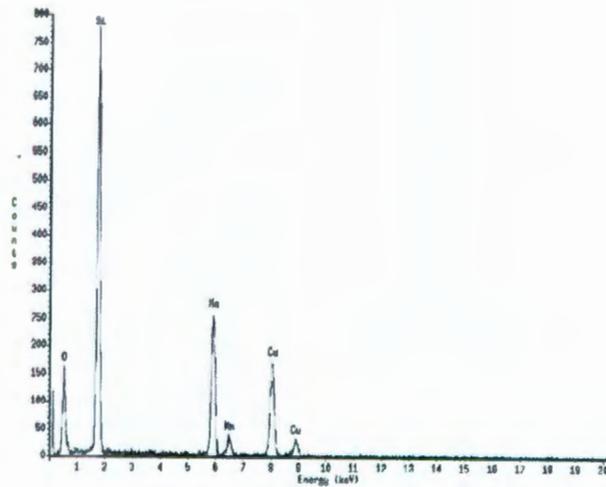


Figura 4.5.b Análisis elemental, por EDS, sobre una partícula inmersa en la matriz. El Cu está asociado con la rejilla utilizada.

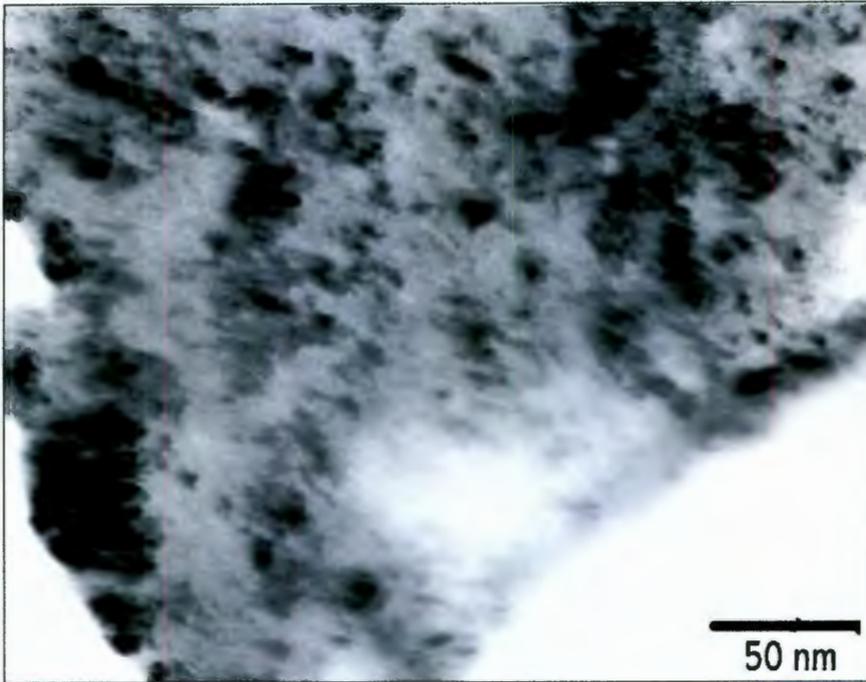


Figura 4.6a. Micrografía correspondiente a las muestras de sílice con impurezas de Sm. Se puede observar que las impurezas forman aglomerado de partículas de tamaños nanométricos.

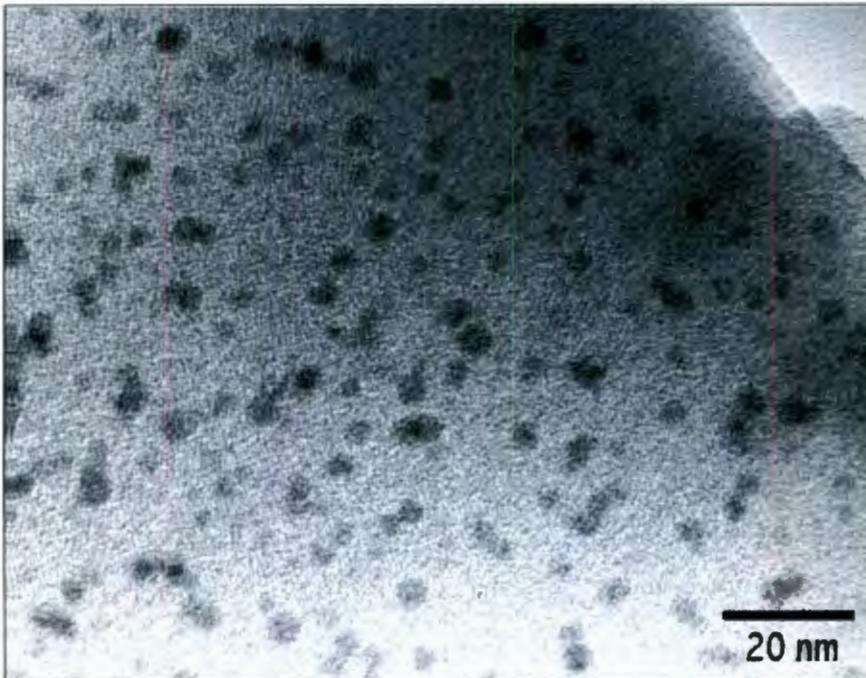


Figura 4.6b. Micrografías correspondientes a las muestras de sílice con impurezas de Nd. Se puede observar que las impurezas forman partículas de 5 nanómetros o menos, distribuidas uniformemente en la matriz de sílice.

Es importante apreciar las diferencias microestructurales que adquieren las diferentes impurezas en la sílice, dado que la forma y el tamaño que éstas presentan, además del estado químico, determinan las propiedades ópticas que presenta el material en su conjunto. Sin embargo llama la atención la uniformidad del tamaño y la forma definida que las impurezas conformadas por las tierras raras ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), lo cual no fue observado en las otras impurezas; en las otras se observa cierto ordenamiento al azar, algunas de ellas formando aglomerados.

Asimismo, es importante mencionar que la matriz de sílice presenta una estructura amorfa, lo cual fue corroborado por el patrón de difracción de electrones que esta presenta, no apreciándose algún tipo de simetría, indicando un arreglo desordenado de la estructura del material. Respecto de la impurezas, no fue posible obtener patrón de difracción que indique algún arreglo cristalino, es este caso porque la matriz de sílice se superponía contribuyendo mayoritariamente en el patrón de difracción.

## **4.2. Termoluminiscencia**

En la Figura 4.7a se presenta el espectro termoluminiscente producido por las muestras de sílice sin impurezas, inducido por la radiación gamma. En ésta se puede apreciar que la emisión de la señal TL se incrementa con el aumento de la temperatura, hasta alcanzar un máximo en aproximadamente 170 °C. Este comportamiento se observa para las diferentes dosis de irradiación, cambiando solo la intensidad de la señal. En la figura 4.7b se observa el comportamiento del área bajo la curva (integral) de la señal TL en función de la dosis de irradiación. Se puede observar que en el intervalo de 12.5 a 600 Gy existe un crecimiento, aproximadamente lineal de la respuesta TL en función de la dosis; también se puede observar que para dosis mayores se presenta un efecto de saturación.

Haciendo un ajuste por mínimos cuadrados, en el intervalo donde se aprecia la linealidad (de 12.5 a 600 Gy) se encuentra que la ecuación que relaciona la integral bajo la curva TL (I) con la dosis D, tiene la forma:

$$I = 0.068D + 1.92$$

Ec. 4.1

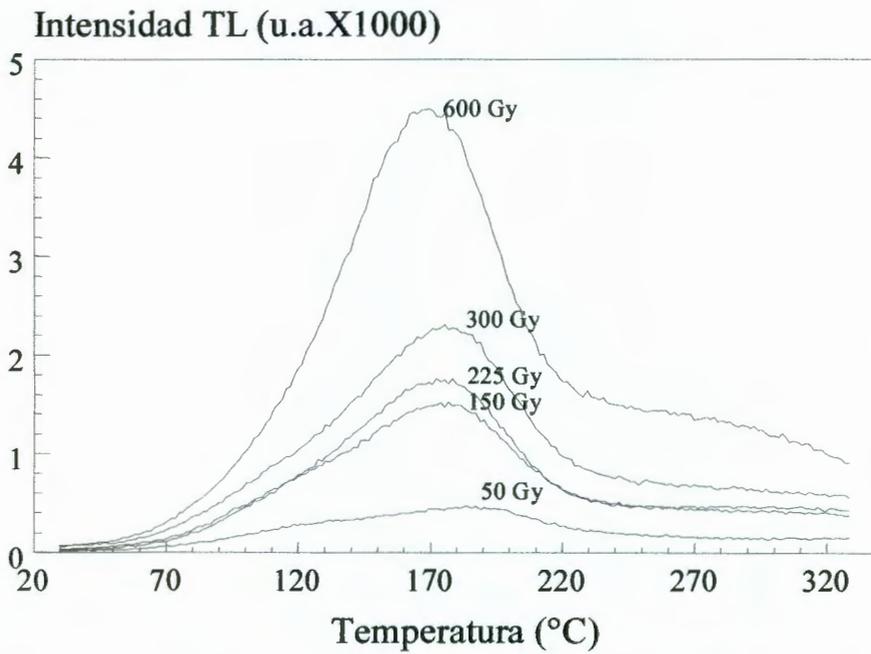


Figura 4.7a. Espectro TL inducido por la radiación gamma de <sup>60</sup>Co en las muestras de sílice sin impurezas.

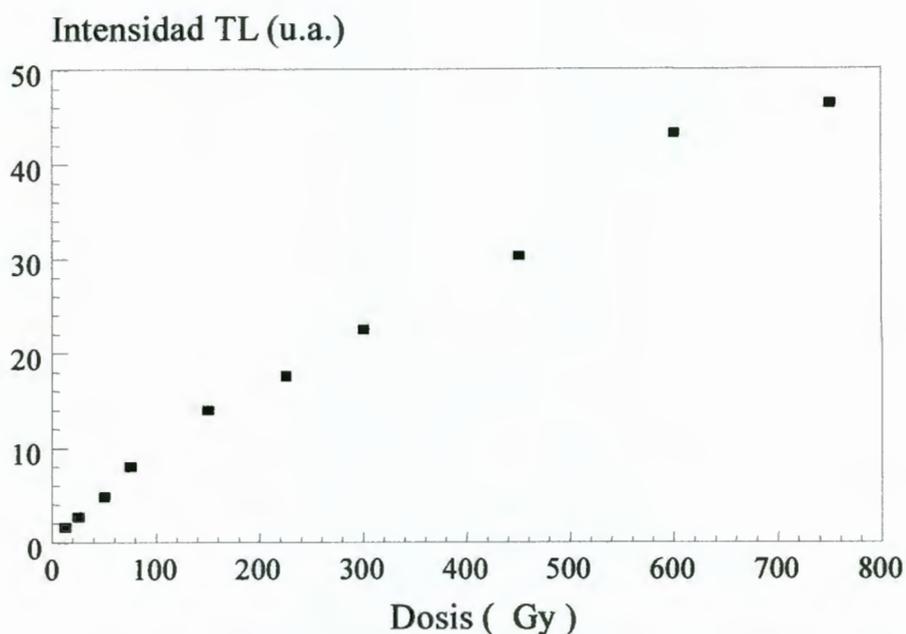


Figura 4.7b. Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ .

En la figura 4.8a se presenta el espectro termoluminiscente producido por las muestras de sílice con impurezas de Fe, después de ser irradiadas con diferentes dosis de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ . En este caso se observa un crecimiento de la señal a partir de 70 °C hasta alcanzar un máximo en 150 °C. En la figura 4.8b se presenta gráficamente la intensidad de la señal TL en función de la dosis de irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ . En ésta se puede observar un crecimiento lineal del área bajo la curva, con la dosis en el intervalo de estudio. Por un análisis por mínimos cuadrados se encuentra que la ecuación que relaciona ambos parámetros es de la forma:

$$I = 0.011D + 0.28 \qquad \text{Ec. 4.2}$$

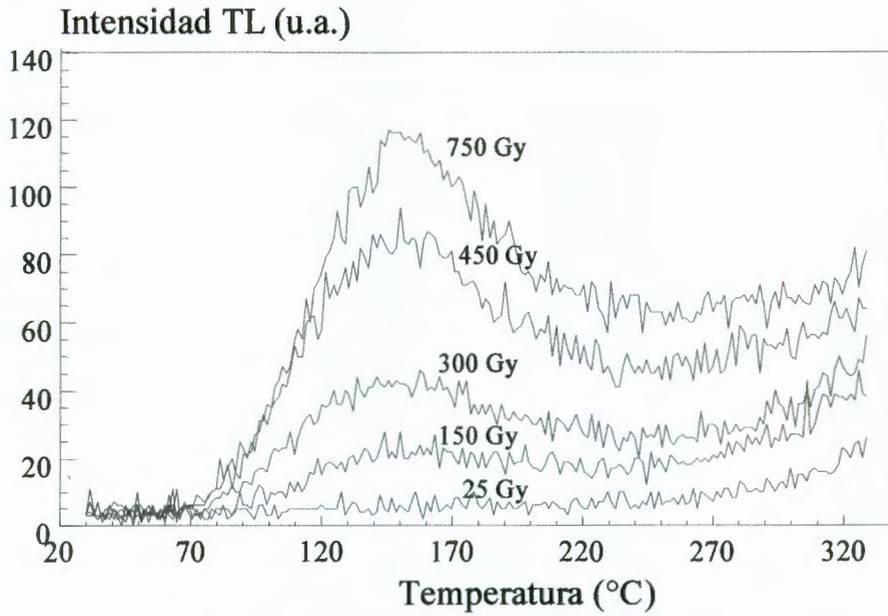


Figura 4.8a. Espectro TL inducido por la radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  en las muestras de sílice con impurezas de Fe.

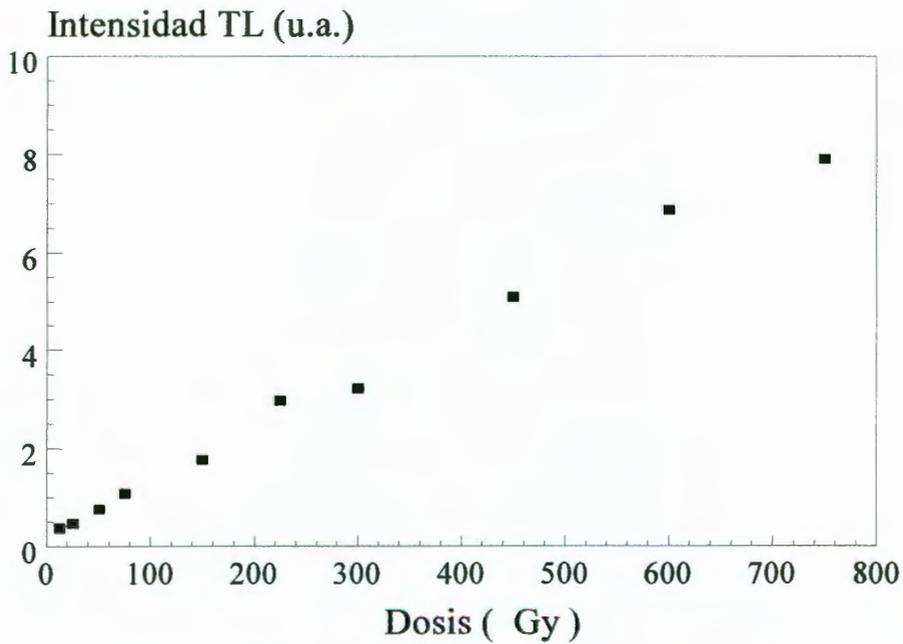


Figura 4.8b. Comportamiento del área bajo la curva de la señal TL en función de la dosis en la sílice con Fe.

En la figura 4.9a se presenta el espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Cu. En ésta también se observa un crecimiento de la intensidad de la señal a partir de 70 °C, alcanzando un máximo en 150 °C. En la figura 4.9b se observa gráficamente la relación entre el área bajo la curva de la señal TL en función de la dosis de irradiación. Se puede observar un crecimiento, aproximadamente lineal, del área bajo la curva en función de la dosis, en el intervalo de 12.5 hasta 300 Gy. A dosis mayores se observa un efecto de supralinealidad entre 300 y 450 Gy y, finalmente se aprecia el efecto de saturación de la señal TL a partir de 450 Gy. En este caso se realizó una aproximación lineal en el intervalo de 12.5 a 300 Gy, la cual puede ser representada por la ecuación:

$$I = 0.466D + 17.89$$

Ec. 4.3

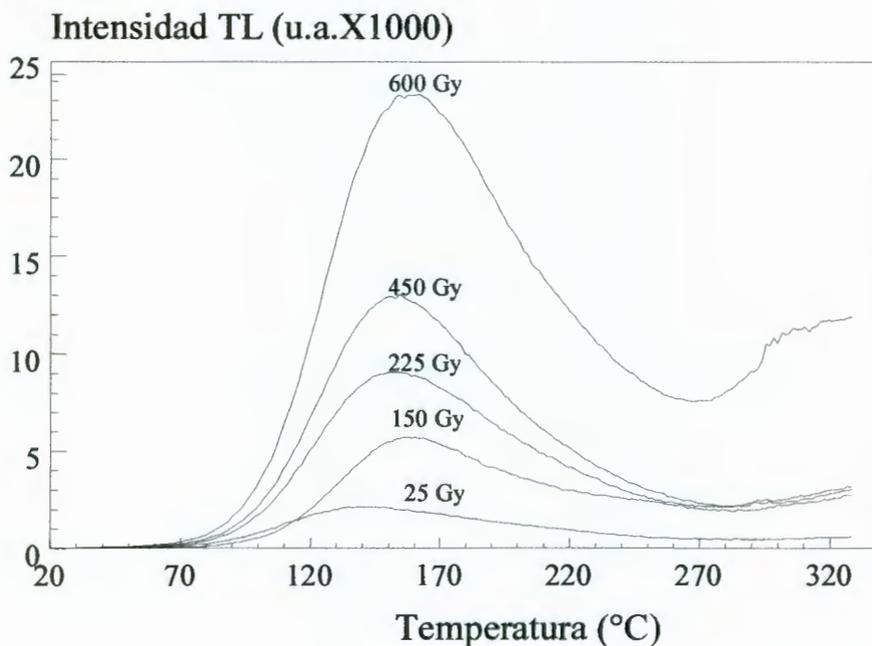


Figura 4.9a. Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Cu.

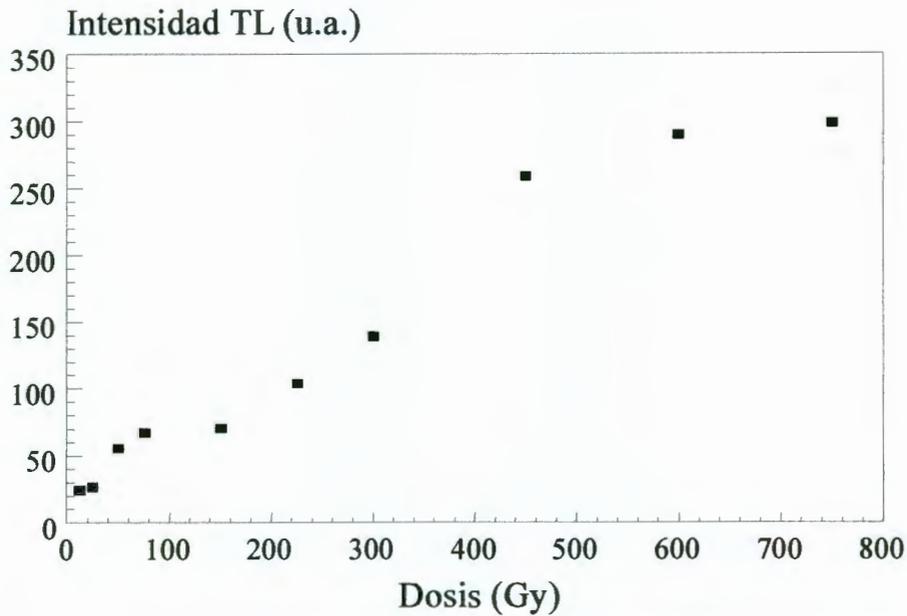


Figura 4.9b. Comportamiento de la integral de la señal en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Cu.

En la figura 4.10a se observa el espectro TL producido por las muestras de sílice con impurezas de Mn. En ésta se puede observar un crecimiento rápido de la señal a partir de 50 °C, alcanzando un máximo en alrededor de 124 °C. En la figura 4.10b se observa de manera gráfica el comportamiento del área bajo la curva de la señal TL en función de la dosis de irradiación. Se puede apreciar un crecimiento aproximadamente lineal en el intervalo de 12.5 a 600 Gy, apreciándose el efecto de saturación en 750 Gy. En este caso, la ecuación que relaciona los parámetros de intensidad y dosis en el intervalo de linealidad, es de la forma:

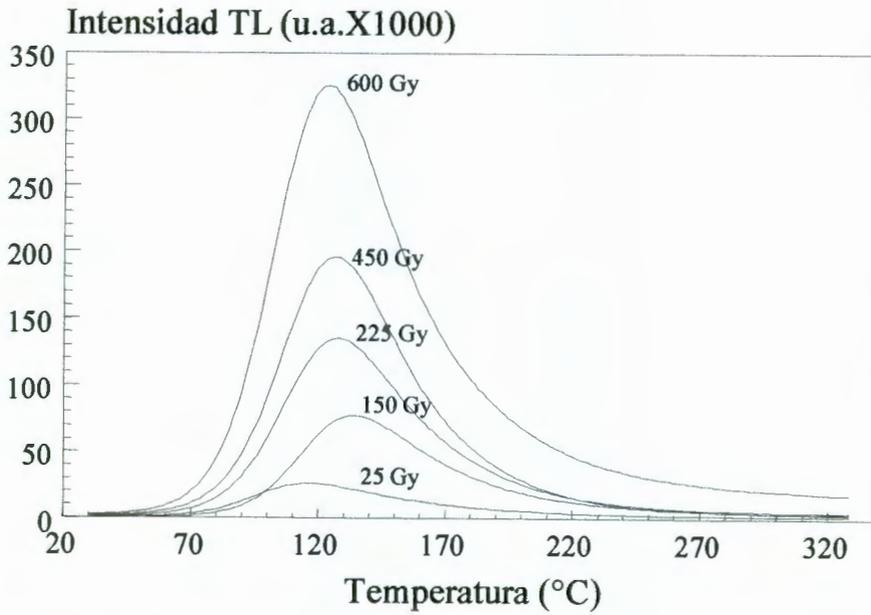


Figura 4.10a. Espectro TL inducido por la radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  en las muestras de sílice con impurezas de Mn.

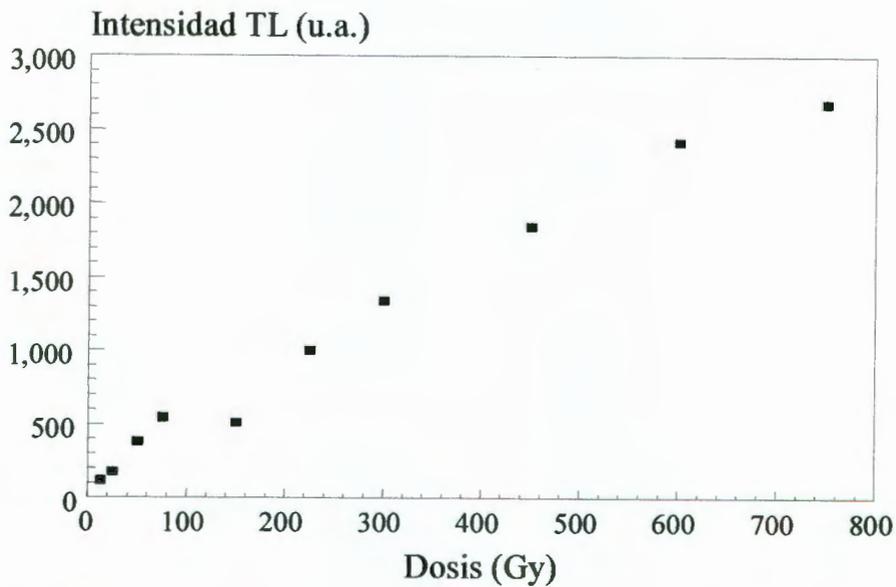


Figura 4.10b. Comportamiento de la integral de la señal TL en función de la dosis de irradiación de la sílice con impurezas de Mn.

En la figura 4.11a se presenta el espectro TL producido por las muestras de sílice con impurezas de Nd, después de ser irradiadas con radiación gamma a diferentes dosis. En ésta se puede apreciar que la señal empieza a incrementarse a partir de 50 °C, alcanzándose un máximo en 110 °C para dosis de 12.5 a 225 Gy y que para mayores dosis, el máximo sufre un ligero corrimiento a temperaturas más altas. Es posible observar también la presencia de otro máximo de menor intensidad ubicado en alrededor de 280 °C, el cual es más notorio para altas dosis. En la figura 4.11b se presenta el comportamiento del área bajo la curva de la señal TL en función de la dosis de irradiación. Se puede apreciar un comportamiento aproximadamente lineal del área bajo la curva con la dosis, así mismo se observa la presencia de dos velocidades de crecimiento originado dos pendientes asociadas a la curva; la primera entre 12.5 y 300 Gy y la segunda entre 450 y 750 Gy. Este comportamiento se debe a que la muestra sufrió alguna modificación en su estructura por los tratamientos térmicos de borrado para su reutilización. En este caso, la función que relaciona el área bajo la curva y la dosis en el intervalo de 12.5 a 300 Gy, es de la forma:

$$I = 1.82D + 100.52$$

Ec. 4.5

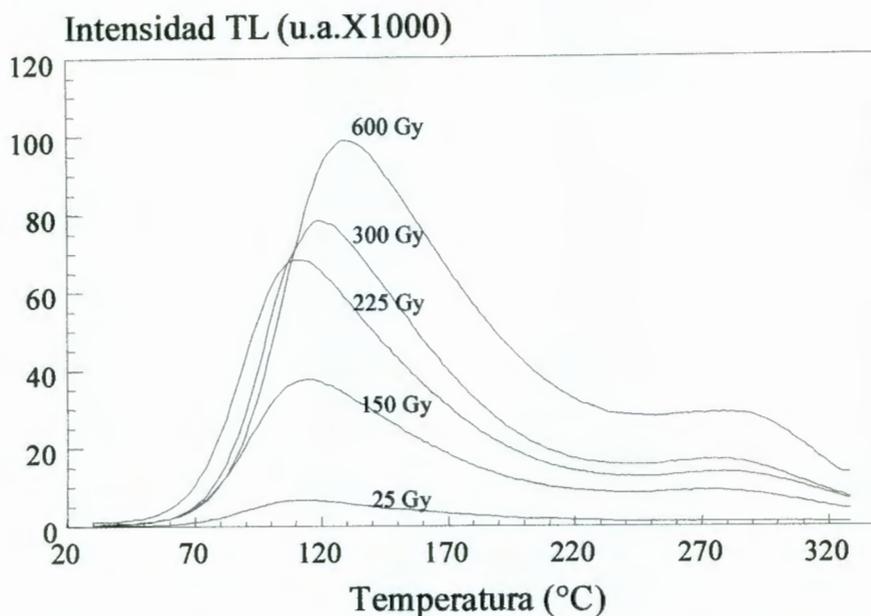


Figura 4.11a. Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Nd.

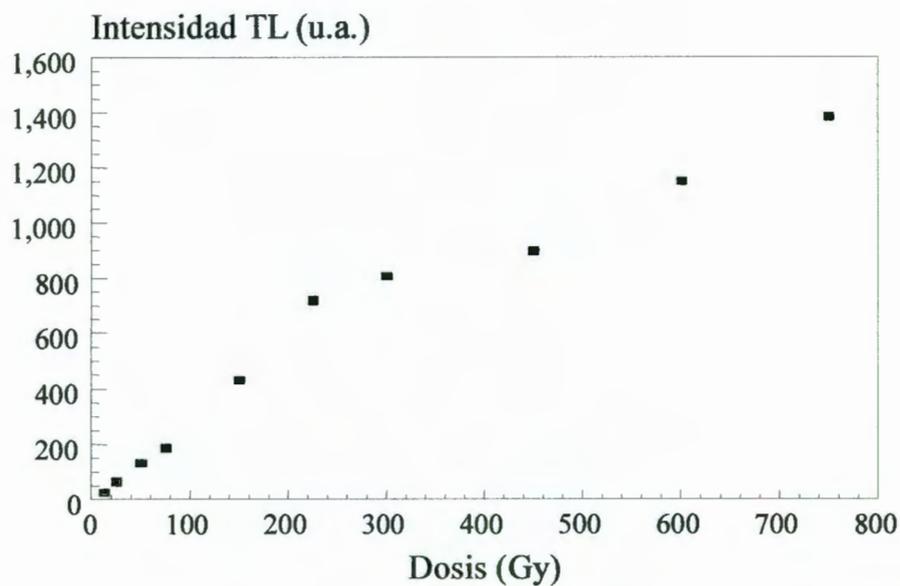


Figura 4.11b. Comportamiento de la integral de la señal TL en función de la dosis de irradiación de sílice con impurezas de Nd.

En la figura 4.12a se presentan los espectros TL correspondientes a la muestra de sílice con impurezas de Eu, después de ser irradiada con radiación gamma. Se puede apreciar que la señal TL comienza a incrementarse a partir de 50 °C hasta alcanzar un máximo que se localiza en 100 °C para bajas dosis, apreciándose un desplazamiento a temperaturas más altas, a tal grado que para una dosis de 600 Gy, el máximo se localiza en 120 °C. Por otro lado, en la figura 4.12b se presenta de manera gráfica el área bajo la curva en función de la dosis de radiación. En ésta se puede apreciar un comportamiento aproximadamente lineal solo en el intervalo de 12.5 a 225 Gy. Para mayores dosis, el área sigue incrementándose aunque con menor rapidez, tendiendo a una asíntota o saturación del material.

$$I = 0.537D + 0.08$$

Ec. 4.6

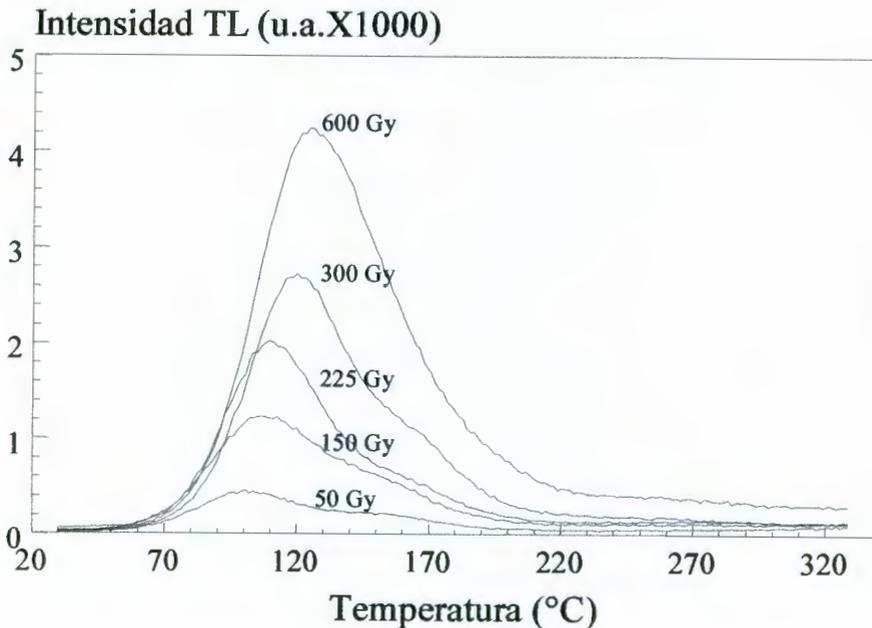


Figura 4.12a. Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Eu.

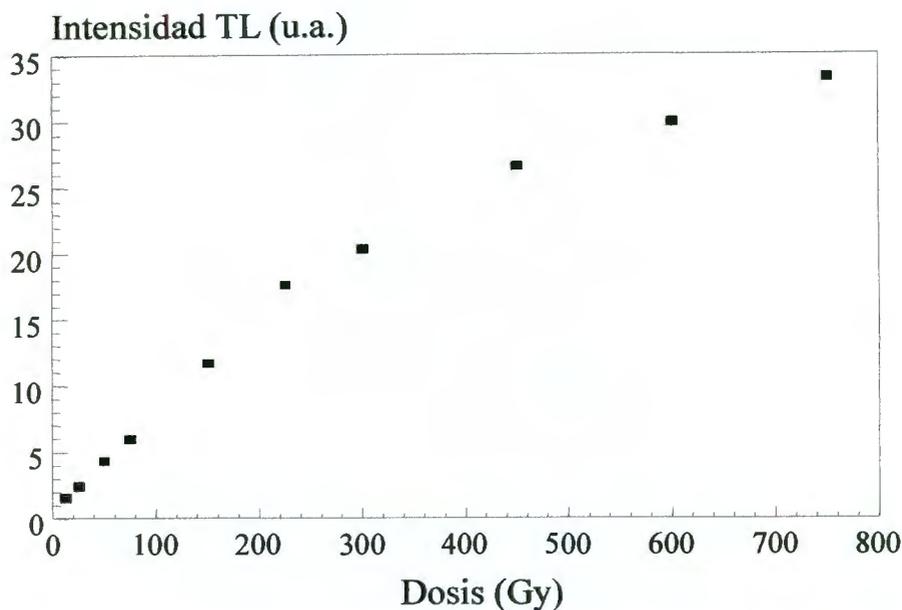


Figura 4.12b. Comportamiento de la integral de la señal TL en función de la dosis de irradiación de sílice con impurezas de Eu.

En la figura 4.13a se observa el espectro producido por las muestras de sílice con impurezas de Sm. En este caso se puede ver que la señal empieza a incrementarse a partir de 70 °C, apareciendo dos máximos, los cuales sufren un corrimiento a temperaturas más altas, conforme aumenta la dosis de radiación. Para una dosis de 50 Gy, el primer máximo se ubica en 130 °C, en tanto que el segundo puede ubicarse en 250 °C; sin embargo, para una dosis de 600 Gy, el primer máximo se ubica en 170 °C, en tanto que el segundo es ubicado en 260 °C. Cabe mencionar que a diferencia de las muestras anteriores, el segundo máximo se vuelve tan intenso con el aumento de la dosis, que casi alcanza a igualar al primero. En la figura 4.13b se presenta de manera gráfica el área bajo la curva de la señal TL en función de la dosis; en la que se puede apreciar un crecimiento lineal de área en el intervalo de dosis utilizado. La ecuación que relaciona ambos parámetros es de la forma:

$$I = 0.75D + 38.16$$

Ec. 4.7

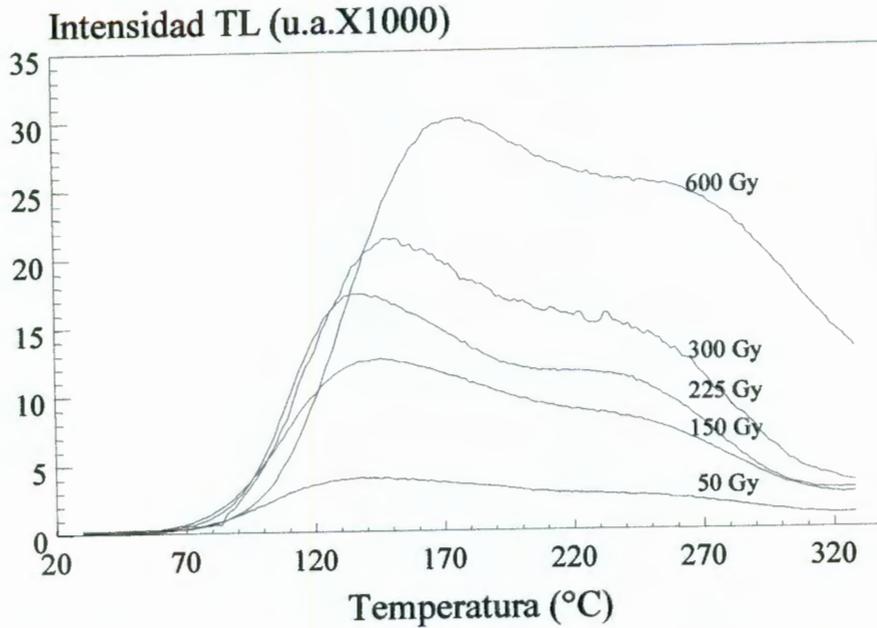


Figura 4.13a. Espectro TL inducido por la radiación gamma en las muestras de sílice con impurezas de Sm.

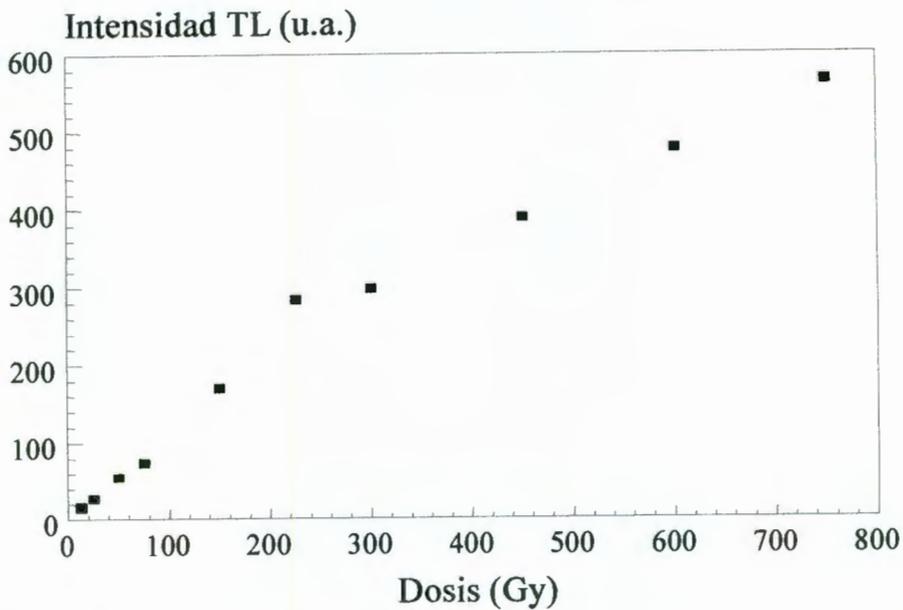


Figura 4.13b. Comportamiento de la integral de la señal TL en función de la dosis de irradiación de sílice con impurezas de Sm.

En el Cuadro 4.1 se presenta de manera resumida el área bajo la curva de señal TL inducida por la radiación gamma en cada una de las muestras sintetizadas con las diferentes impurezas.

Cuadro 4.1. Área bajo la curva de señal TL inducida por la radiación gamma en las muestras sintetizadas con las diferentes impurezas.

Dosis	Si	Si-Fe	Si-Cu	Si-Mn	Si-Sm	Si-Eu	Si-Nd
12.5	1.64±0.23	0.37±0.2	24.70±1.18	118.26±23.65	16.15±3.24	1.59±0.21	26.26±2.30
25	2.72±0.54	0.47±0.3	27.01±0.19	176.77±29.90	27.97±3.85	2.46±0.30	64.89±4.52
50	4.88±1.19	0.76±0.7	55.97±3.77	382.07±53.64	55.45±8.69	4.35±0.49	133.34±10.59
75	8.04±1.34	1.08±1.1	67.53±4.15	537.99±68.47	74.91±6.65	5.99±0.72	186.74±16.20
150	14.81±1.9	1.77±2.3	71.03±3.85	503.68±60.08	171.35±23.94	11.71±1.81	431.98±28.11
225	17.61±2.0	2.97±2.0	104.17±5.9	1003.61±135.2	285.24±33.57	17.62±3.32	720.46±61.68
300	22.57±3.9	2.23±4.4	134.23±6.1	1343.58±168.2	299.36±13.56	20.37±1.34	807.83±74.02
450	30.31±5.5	5.10±3.4	280.54±13.	1845.85±176.4	390.55±44.07	26.63±3.41	897.33±80.53
600	43.23±3.1	6.87±4.8	290.21±17.	2421.07±240.1	478.64±45.74	29.91±3.76	1152.42±100.0
750	46.36±3.7	7.91±5.6	299.0±17.5	2681.67±256.1	565.24±51.64	33.24±2.53	1385.93±114.8

### **4.3. Deconvolución de la curva de Termoluminiscencia**

Como se menciona en el capítulo I, los parámetros más importantes a determinar en el comportamiento termoluminiscente de un material son: su energía de activación, E, el orden cinético, B, el número de electrones atrapados,  $n_0$ , y la temperatura a la que se presenta el máximo de los picos,  $T_{max}$ , los cuales pueden ser determinados suponiendo una distribución de Boltzmann. Sin embargo, según se mencionó anteriormente, la teoría sólo es aplicable para

curvas simples, es decir con un solo máximo, por lo que se decidió realizar la deconvolución en curvas simples, de las curvas producidas por cada muestra de sílice con las diferentes impurezas. Para realizar la deconvolución se utilizó el software matemático para la optimización no-lineal con restricciones de desigualdad y de caja, de Fortran 77, basado en el algoritmo de Programación Cuadrática Secuencial modelo aproximado, de Microsoft 77 llamado PCSDTLA.FOR (Chen, R., 1984). Los datos obtenidos son graficados con la ayuda de algún software apropiado; en este caso fueron procesados en Harvard Graphics. Cabe mencionar que el software matemático utilizado para la deconvolución tiene la ventaja de que al mismo tiempo, determina el valor de la temperatura máxima de emisión,  $T_{max}$ , energía de activación,  $E_o$ , número de electrones atrapados,  $N_o$ , y el orden cinético,  $B$ , para cada curva simple.

De esta manera, en la Figura 4.14 se presenta la deconvolución de la curva TL producida por la sílice sin impurezas, en la que se puede apreciar que la curva TL esta compuesta por 5 curvas simples sobrepuestas. De acuerdo a los cálculos realizados, la intensidad TL máxima para el pico principal aparece a 180 °C, con una energía de activación de 1.00 eV. En el Cuadro 4.2 se presentan los datos correspondientes para todas las curvas individuales que componen la curva TL principal.

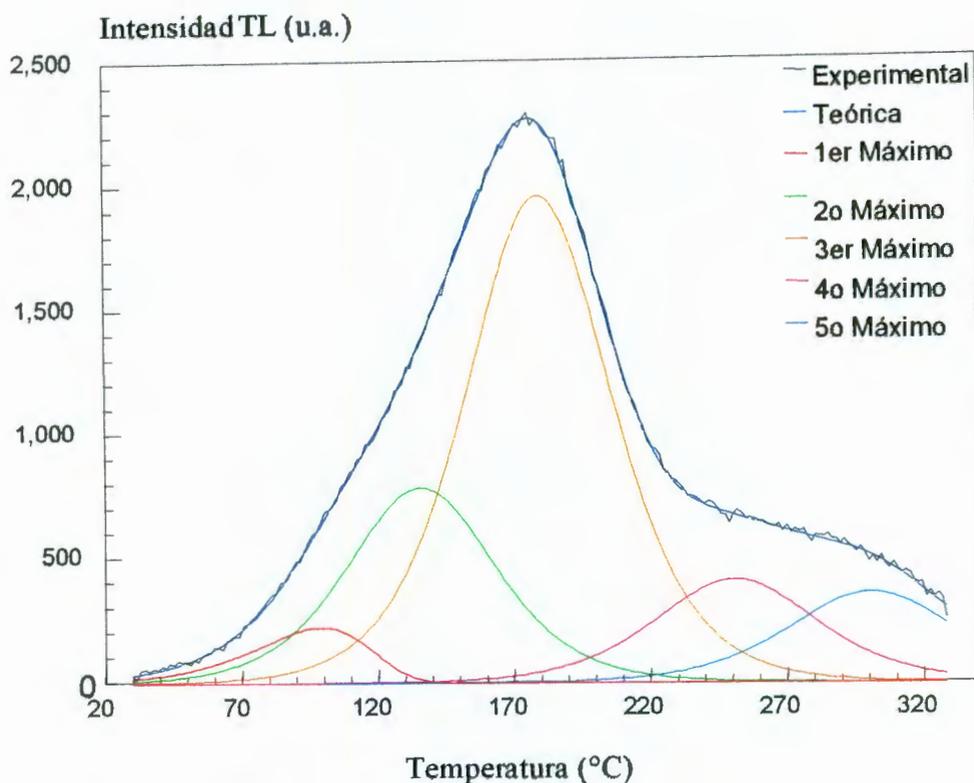


Figura 4.14. Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice sin impurezas. Se observa que es la superposición de cinco curvas sencillas.

Cuadro 4.2. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice sin impurezas.

	$T_{\max}$ (°C)	e (eV)	$n_0$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	100	0.6002	225	1.00
2 <sup>o</sup> Máximo	137	0.8002	785	2.00
3 <sup>er</sup> Máximo	180	1.0002	1958	2.00
4 <sup>o</sup> Máximo	252	1.2002	411	2.00
5 <sup>o</sup> Máximo	302	1.4002	360	2.00

En la Figura 4.15 se presenta la deconvolución de la curva producida por la sílice con impurezas de Cu, en la que se puede apreciar que la curva TL esta compuesta por 3 curvas simples. De acuerdo a los cálculos, la intensidad máxima del pico principal aparece a 149 °C, con una energía de activación de 1.004 eV. En el Cuadro 4.3 se presentan los datos correspondientes para el resto las curvas.

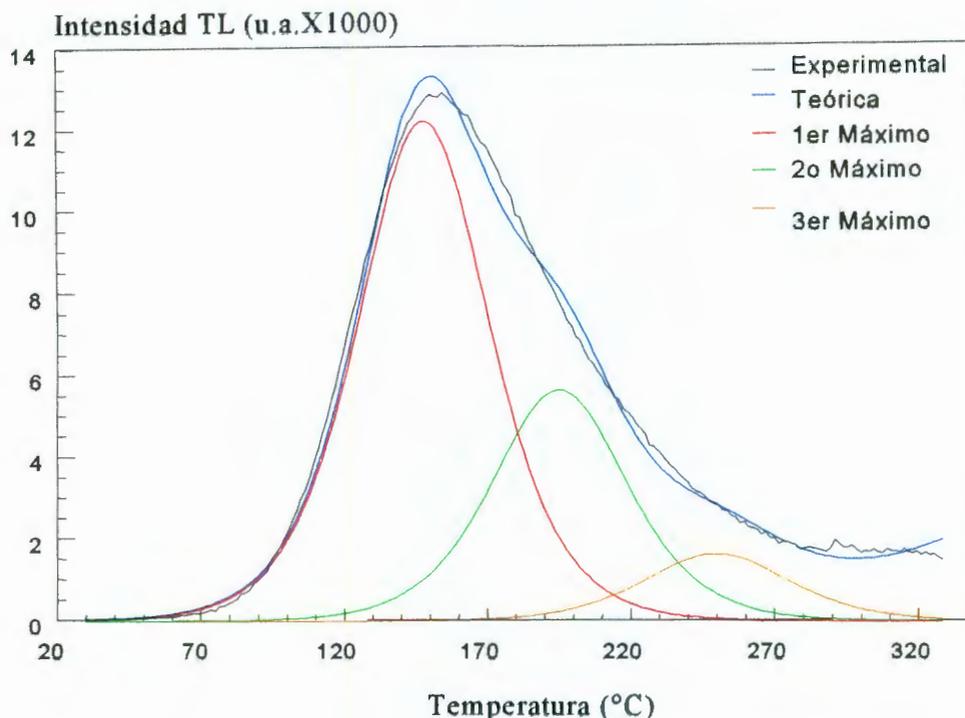


Figura 4.15. Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Cu. Se observa que es la superposición de tres curvas sencillas.

Cuadro 4.3. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Cu.

	$T_{\max}$ (°C)	e (eV)	$n_0$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	149	1.0041	12208	2.00
2 <sup>o</sup> Máximo	196	1.2041	5653	2.00
3 <sup>er</sup> Máximo	251	1.4042	1640	2.00

La deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con impurezas de Mn mostró que está compuesta por dos curvas simples (Figura 4.16), la intensidad máxima del pico principal aparece en 125 °C, con una energía de activación de 0.9245 eV. En el Cuadro 4.4 se presenta el valor de los parámetros correspondientes para cada una de las curvas simples que constituyen la curva TL principal.

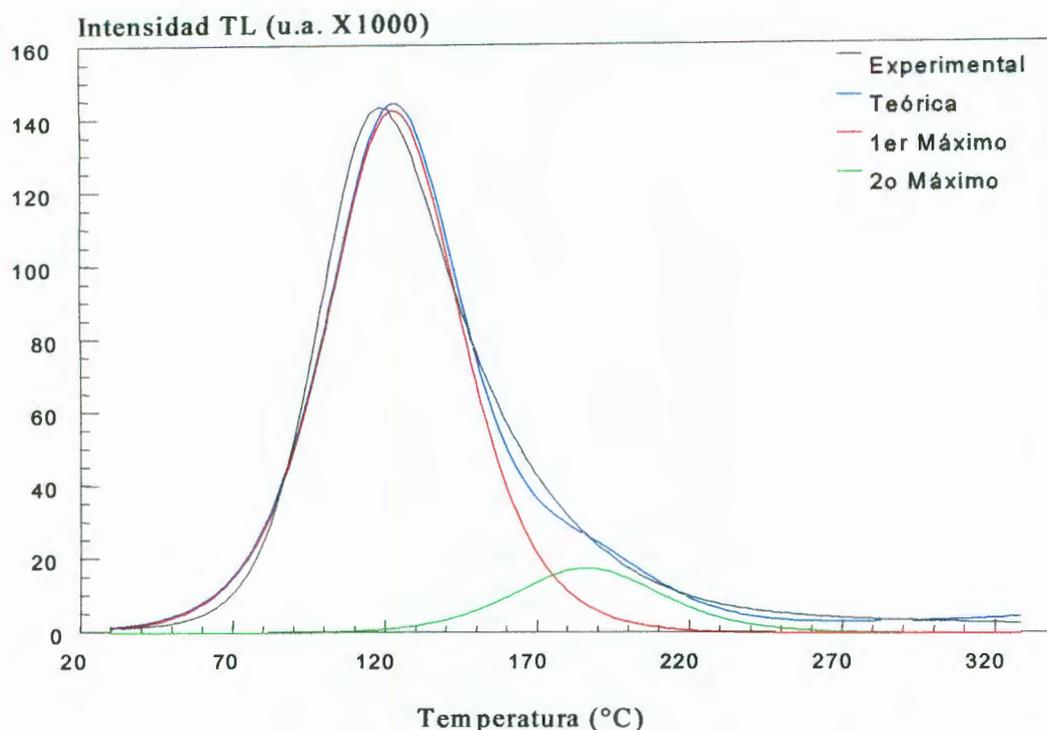


Figura 4.16. Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Mn. Se observa que es la superposición de dos curvas sencillas.

Cuadro 4.4. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Mn.

	$T_{\max}$ (°C)	e (eV)	$n_0$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	125	0.9245	142360	2.00
2 <sup>o</sup> Máximo	188	1.1240	17610	2.00

Para el caso de la curva TL correspondiente al Sm, se encontró que es la convolución de dos curvas simples, según se puede apreciar en la Figura 4.17. En la primera aparece la intensidad máxima en 139 °C, con una energía de activación de 0.7927 eV, en tanto que la segunda intensidad máxima aparece en 219 °C y una energía de activación de 0.9928 eV. En el Cuadro 4.5 se presentan los parámetros correspondientes asociados a cada una de estas curvas simples.

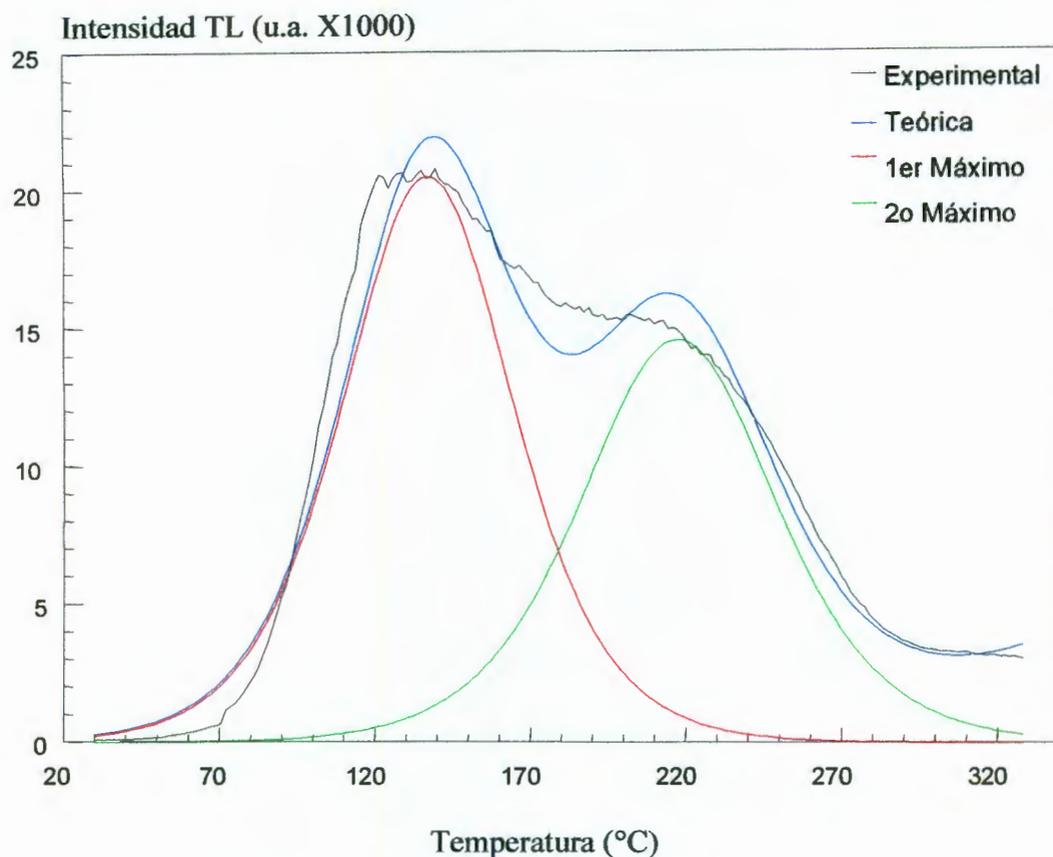


Figura 4.17. Deconvolución de la curva TL generada por la sílice con Sm. Se observa la superposición de dos curvas sencillas.

Cuadro 4.5. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL en la sílice con Sm.

	$T_{max}$ (°C)	$e_o$ (eV)	$n_o$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	139	0.7927	20560	2.00
2 <sup>o</sup> Máximo	219	0.9928	14600	2.00

La deconvolución realizada en la curva TL generada por las muestras de sílice impurezas de Eu está constituida por dos curvas simples, como se puede apreciar en la Figura 4.18. De acuerdo con la deconvolución, la intensidad máxima aparece en 119 °C, con una energía de activación de 1.1176 eV, en tanto que la segunda curva tiene el punto máximo a una temperatura de 165 °C, con una energía de activación de 1.3176 eV. En el Cuadro 4.6 se presenta el valor de los parámetros correspondientes para cada una de las curvas simples.

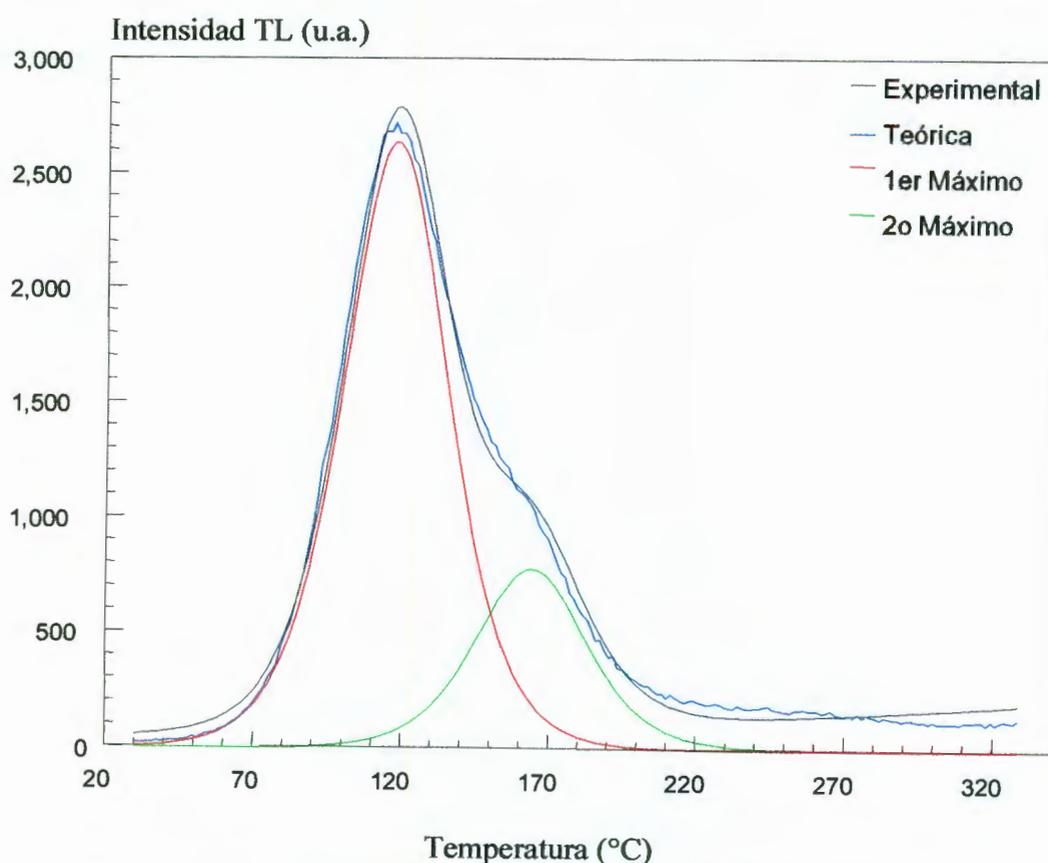


Figura 4.18. Deconvolución de la curva TL generada por las muestras de sílice con Eu. Se observa que es la superposición de dos curvas sencillas.

Cuadro 4.6. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL en la sílice con Eu.

	$T_{\max}$ (°C)	e (eV)	$n_0$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	119	1.1176	2641	2.00
2 <sup>o</sup> Máximo	165	1.3177	783	2.00

Finalmente, el análisis de deconvolución realizado en la curva TL generada por las muestras de sílice con impurezas de Nd mostró la superposición de tres curvas simples con sus máximos en 138, 198 y 243 °C (Figura 4.19), a los cuales les corresponde las siguientes energías de activación respectivamente: 0.8345, 1.0344 y 1.2346 eV. En el Cuadro 4.7 se presentan los datos correspondientes para cada una de las curvas simples.

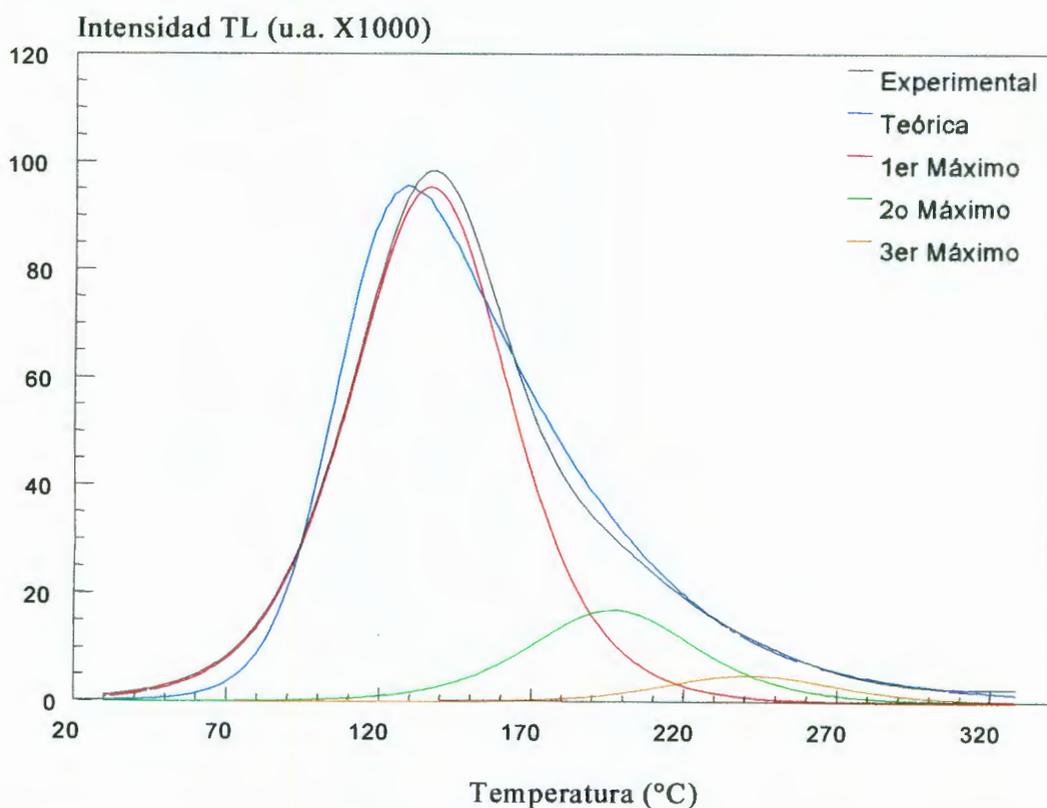


Figura 4.19. Deconvolución de la curva TL generada por la sílice con Nd. Se observa la superposición de tres curvas sencillas.

Cuadro 4.7. Parámetros correspondientes a las curvas simples que conforman la curva TL inducida por la radiación gamma en la sílice con Nd.

	$T_{max}$ (°C)	e (eV)	$n_0$	B
1 <sup>er</sup> Máximo	138	0.8345	95515	2.00
2 <sup>o</sup> Máximo	198	1.0344	17195	2.00
3 <sup>er</sup> Máximo	243	1.2346	5110	2.00

#### **4.4. Discusión de Resultados**

Como se discutió en el Capítulo I, la sensibilidad de un material a la radiación ionizante depende de sus características fisicoquímicas, tales como, número atómico, densidad, estado físico, etc. Sin embargo también se mencionó que la pureza del material tiene una influencia importante en la sensibilidad del éste, ya que la presencia de impurezas podía influir, ya sea de manera positiva o negativa en la respuesta del material a la radiación. Más aún, la forma en que estuvieran presentes estas impurezas sería la forma en influirían en la sensibilidad. De ahí que los resultados obtenidos por la microscopia electrónica de transmisión son relevantes ya que muestran que, por un lado, la sílice presenta una estructura amorfa, es decir, no presenta un patrón de difracción con alguna simetría específica, y se observa un tamaño de partícula muy fino no pudiéndose determinar el tamaño. En la matriz de sílice se encuentran soportadas las impurezas agregadas dentro de la matriz. Cabe mencionar que las impurezas aparecen distribuidos de manera uniforme, con tamaños tan pequeños que solo alcanzan algunos nanómetros, pero que la forma que toman es diferente; para el caso de los metales de transición (Fe, Cu, Mn), se observaron partículas de diferentes formas y tamaños distribuidos en todo el material, en tanto que para el caso de las tierras raras (Eu, Sm y Nd), la forma adquirida por las partículas dentro de la matriz fue muy semejante, presentando formas más esféricas más simétricas.

La sensibilidad a la radiación gamma de las muestras de sílice con las diferentes impurezas mostró resultados interesantes debido al tipo de impurezas presentes, como lo demostró la respuesta termoluminiscente de estos materiales. Este comportamiento se vio reflejado tanto en la forma del espectro o curva TL producida, como en la intensidad de ésta. Por ejemplo, cuando a las muestras se les agregó  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hubo una disminución de intensidad de la señal TL respecto de las que no contenían impurezas, además de un ligero corrimiento del pico máximo hacia temperaturas más bajas; cabe decir que aunque en este caso no se pudo realizar la deconvolución de la curva TL, si se observó un comportamiento lineal entre el área bajo la curva y la dosis de radiación recibida, por lo que podría aprovecharse este comportamiento con fines dosimétrico. Este resultado es interesante dado que en dosimetría termoluminiscente se considera al hierro como un atenuador de la señal TL, aunque ya algunos autores han reportado resultados prometedores utilizando al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como impureza (Brown, 1975; Katub, A.A., et.al, 1988; Mendoza, et.al, 1999; Mendoza, et.al., 2001). Más aún, el material presentó el comportamiento lineal en un amplio intervalo de dosis altas y una aceptable reproducibilidad con lo que el sistema conformado por la sílice y el óxido de fierro puede ser utilizado para cuantificar campos de radiación gamma tan intensos como los utilizados en conservación de alimentos, modificación de materiales.

Respecto de las muestras conteniendo los otros tipos de impurezas mostraron cambios más apreciables en la forma del espectro TL, así como en la intensidad de éstos. Las muestras que presentaron mayor sensibilidad fueron las que contenían Mn, alcanzando un valor hasta en dos ordenes de magnitud más respecto de las muestras de sílice puras. Un hecho importante en el comportamiento de este material es la forma de la curva, dado que es la más simple, siendo menos complicado realizar un seguimiento sobre la respuesta del material con la dosis.

Por otro lado, las muestra de sílice conteniendo Cu y Sm incrementaron la señal en un orden de magnitud, respecto de la sílice sin impurezas, según se

aprecia en Cuadro 4.1. Es importante notar la forma del espectro generado por las muestras que contienen Sm, dado que en este caso aparecen dos máximos con una intensidad aproximada, además de que ambos crecen en la misma proporción con el incremento de la dosis; de esta manera es posible utilizar el sistema sílice-samarario para aplicaciones dosimétricas analizando los dos picos o alguno de ellos, aunque sería preferible optar por el de mayor temperatura, ya que sucede a más de 200 °C, con lo que la pérdida de información debido a factores ambientales es prácticamente despreciable.

Un hecho interesante fue la influencia del Eu en la respuesta de la sílice, dado que no indujo una mayor o menor sensibilidad en ésta, sin embargo sí propicio que la señal consistiera en un pico mucho más estrecho; en este caso, al igual que en los demás casos, requieren un estudio más amplio, principalmente variando la concentración de las impurezas, ya que este trabajo se realizó con una sola concentración. Cabe mencionar que ya se han reportado varios trabajos resaltando la alta sensibilidad a la radiación ionizante del Eu como impureza, aunque en forma de cloruro (Aguilar, et.al., 1982; Pérez-Salas, et.al, 1997; Mondragón-Galicia, et.al., 2001), por lo que otro estudio pendiente es el estado químico en que son agregadas las impurezas.

Respecto del análisis de deconvolución se observó que la curva TL producida por las muestras de sílice está conformada por cinco curvas simples, donde la primera presenta una cinética de primer orden ( $b=1$ ), es decir, la recombinación de los electrones liberados y los huecos es el proceso dominante respecto del reatrapamiento de los electrones. Las restantes curvas presentan una cinética de segundo orden ( $b=2$ ), indicando que existe un fuerte reatrapamiento de los electrones liberados. Aunque en la literatura no se han reportado análisis sobre la curva TL para la sílice en estado amorfo, si se puede mencionar que la mayoría de los materiales utilizados con fines dosimétricos, entre ellos el comúnmente conocido TLD-100 (LiF:Mg,Ti), presentan varias curvas simples, que generalmente poseen cinéticas de primero o segundo orden (Horowitz and Yossian, 1995); sin embargo se ha observado que la cinética de

segundo orden es más común en materiales amorfos, lo cual indica que la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte reatrapamiento de las cargas liberadas.

Respecto de la energía de activación determinada para cada una de las curvas simples que constituyen a la curva TL, todas están dentro del intervalo reportado para otros materiales; por ejemplo, para el TLD-100 se han reportado valores que oscilan entre 1.26 y 2.12 eV, dependiendo del tipo de radiación utilizada, en tanto que para el LiF:Mg,Cu,P se han reportado varias curvas simples, cuya energía de activación cubre el rango de 0.96 a 2.30 eV (Horowitz and Yossian, 1995). Cabe mencionar que en este trabajo no se determinaron energías de activación mayores a 1.5 eV, sin embargo se deben realizar más estudios para ver el comportamiento con otros tipos de radiación y otras condiciones de lectura de la señal TL.

## RECOMENDACIONES

Como ya se mencionó anteriormente, se requiere más estudios para controlar la forma y tamaño de las impurezas, variando la concentración y estado químico de éstas. Esto permitirá también controlar las propiedades luminiscentes de los materiales, pudiéndose lograr una mayor sensibilidad. Principalmente con las tierras que mostraron un comportamiento más ordenado o con el manganeso que presentó una mayor influencia en la sensibilidad. Por otro lado, también será importante ampliar el intervalo de dosis de irradiación de los materiales, para conocer el comportamiento de éstos, ya sea para dosis más o menos altas. Así mismo, el uso de otros tipos de radiación ionizante (radiación alfa y beta, iones pesados, etc.) resulta interesante y prometedora para ampliar el campo de aplicación de estos materiales.

Se puede decir que los materiales de sílice sintetizados vía sol-gel resultan prometedores en física de radiaciones, principalmente para cuantificar campos de radiación muy intensos, tal como los utilizados en radiaciones industriales. Sin embargo, se puede experimentar con otras impurezas y variar la concentración de éstas para ampliar el intervalo de sensibilidad. Otra de las opciones que se han abierto para síntesis de materiales dosimétricos vía solgel, es el uso de otros precursores tales como el n-propóxido de zirconia para la síntesis de zirconia, la cual ha mostrado una alta sensibilidad a la radiación ionizante. De esta manera, el método solgel puede permitir la síntesis de materiales dosimétricos con posibilidad de cubrir grandes intervalos de dosis, como los utilizados en la desinfección de alimentos y materiales quirúrgicos, al mismo tiempo permite realizar un estudio más detallado del fenómeno de termoluminiscencia, dado que durante la síntesis se pueden modificar algunos parámetros obteniendo materiales con diferentes características que influirán en la sensibilidad y forma de la curva TL.

Finalmente, otro campo que puede ser motivo de estudio con resultados prometedores es el relacionado con los efectos de la radiación ionizante en las

## LITERATURA CITADA

- Aguilar, M.G., J. García-Solé, H. Murrieta S. and J. Rubio O. 1982. Trivalent Europium in X-irradiated NaCl:Eu. *Physical Review B*, Vol.26, No.8, pp.4507.
- Artken, M.J. 1985. *Thermoluminescence Dating*. London Academic Press.
- Atam P. Arya. 1956. *Fundamentals of Nuclear Physics*. Allyn and Bacon, Inc., Boston, USA.
- Azorín, J., A. Gutiérrez and C.G. Martínez. 1985. *Radiat. Effect*, Vol.84, pp.263.
- Azorín, J. 1990. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*. Edit. Técnico-Científicas, México, D.F.
- Azorín, J., A. Gutiérrez, T. Niewiadomski and P. González. 1990. Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL Phosphor Prepared at ININ, Mexico. *Radiat. Prot. Dosimetry*, Vol.33, No.1-4, pp.283.
- Brinker, C.J. and G.W. Sherer. 1989. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, USA.
- Brown, G.. 1975. The ESR Behaviour of Iron in Gamma-Irradiated Pyrex. *Journal of Materials Science*, 10, pp.1481.
- Chen, R. 1984. Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks In: *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*. Ed. by Y.S. Horowitz, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Chen, R. And G. Fogel. 1993. Supralinearity in Thermoluminescence Revisited. *Rad. Prot. Dosimetry*, Vol.47, No.1-4, pp.23.
- Daniels F. 1950. *Thermoluminescence and Related Properties of Crystals*. Presented at the Symp. On Chem. And Phys. Of radiation Dosimetry. Technical Command, Army Chemical Center, Maryland.
- Durrani, S.A.. 1991. The Effect of Irradiation Temperature on the Response of Tracks Recording. Crystalline and Polymeric Media. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, Vol.19, No.1-4, pp.61.
- Ferreira, M.P. and W.L. Vasconcelos. 2000. Processing of Sol-gel Silica Using Gamma Radiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.273(1-3), pp.175.

- Katub, A.A. and M.S. Elmanharawy. 1991. Gamma Irradiation-Induced Effects in Sodium Diborate Glasses Doped with some Transition Metals. *Journal of Materials science*, Vol.26, pp.3964.
- Koman, B.P., O.V. Gal'chynskyy, R.O. Kovalyuk and A.K. Shkol'nyy. 1996. Alpha-Particle Irradiation Induced Defects in SiO<sub>2</sub> Films of Si-SiO<sub>2</sub> Structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B*, V.116(1-4), pp.389.
- Liu-Changshi. 1999. Radiation-Induced Plasmons in Si-SiO<sub>2</sub>. *Nuclear Science and Techniques*, V.10(1), pp.1.
- López, E.J. 1994. Ajuste del Modelo de Chen de Orden Cinético General Aproximado a la Podgorsak, a Datos Experimentales de Dosímetros TL. Informe Técnico-Científico No. DSICGI-03-94/A, ININ.
- Mackeever, S.W. and Y. J. Horowitz. 1990. Charge trapping Mechanism and Microdosimetric Process in Lithium Fluoride. *Phys. Chem.*, Vol.36, No.35.
- Mark, et.al. 1986. Radiation-Resistant Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.5, Ed. By Board, second edition.
- Mendoza-Anaya, D; González-Martínez, P; Rodríguez-Lugo, V; V.M. Castaño. 1999. "γ-Radiation Induced Thermoluminescence of Fe-Doped Silica Gel". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.10, No.1-3.
- Mendoza-Anaya, D., C. Angeles-Chávez, P. Salas, V.M. Castaño. 2001. TEM and TL Analysis of Silica Samples with Metallic Impurities Synthesised by Solgel Method. *Acta Microscópica*, SIN:0798-4545, Vol.Octubre 2001, pp.213.
- Mihjna, S., D. Yossian, Y.S. Horowitz. 1995. The Effect of Thermal Annealing of Defect Structure and Thermoluminescence in LiF:Mg,Cu,P. *Rad. Measurement*, Vol.24, No.4, pp.395.
- Mondragón-Galicia, G., Gutiérrez-Wing, C., Mendoza-Anaya, D., Fernández-García, M.E. y Arenas-Alatorre, J.A. 2001. Estudio de Propiedades ópticas y Microestructurales de Cristales de NaCl Dopados Iones Divalentes Tratados Térmicamente. Presentado en International Congress of Advanced Materials, ICAM, 2001, Cancún Q.R., México.
- Mondragón-Galicia, G., Mendoza-Anaya, D., Gutiérrez-Wing, C.. 2001. Estudio por Microscopia Electrónica de Cristales Dopados con Iones Divalentes. *Acta Microscópica*, SIN:0798-4545, Vol.Octubre 2001, pp.219.

- Morono, A., E.R. Hodgson. 1998. Radiation Induced Optical Absorption and radioluminescence in Electron Irradiated SiO<sub>2</sub>. Journal of Nuclear Materials, V.258-263(part B), pp.1889.
- Niewiadomski, T., Jasinka M. and Ryba E. 1971. Syntered TL Dosimeters. Proc. Therd Inst. Conf. Luminiscence Dosimetry, Riso-Report, 429, Vol.1, Danisch AEC, Riso, Roskilde, Denmark.
- Nisizawa, M. and Riuchy Endo. 1995. Radiation-Induced Sol-Gel Transition of Protein: Effects of Radiation and Metals Ions on Viscosity Property. Journal of Polym. Science. Part A: Polymer Chemistry, Vol.33, pp.2521.
- Perez-Salas, R., T.M. Piters, R. Aceves, R. Rodríguez-Mijangos and M. Barboza-Flores. 1997. Influence of Composition in the Formation of Eu<sup>2+</sup> Aggregated Phases in KCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>:Eu<sup>2+</sup> Mixed Crystals. J. Phys. Chem. Solids, Vol.58, No.6, pp.1027.
- Ramírez-Niño, D. Mendoza-Anaya and V.M. Castaño. 1998. A Comparative Study on Effect of Gamma and UV Irradiation on the Optical Properties of Chlorophyll and Carotene. Radiation Measurement, Vol.29, No.2, ppp.195.
- Ravishankar Harani, C.A. Hogarth, K.A.K. Lott. 1984. Electron spin Resonance in Phosphate Glasses Containing Mixed Transition Metal Ions. Journal of Materials Science, Vol.19, pp.1420.
- Santos, A.M.M. and W.L. Vasconcelos. 2000. Properties of Porous Silica Glasses Prepared Vía Sol-gel Process. Journal of Non-Crystalline Solids, V.273(1-3), pp.145.
- Spink and Woods. 1990. An Introduction to Radiation Chemistry. Thirh edition, New York Wiley, USA.
- Salas, P., E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González-Martínez, R. Rodríguez and V.M. Castaño. 2000. High Temperature Thermoluminescence Induced on UV-Irradiated Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel. Materials Letters, Vol.45, pp.241.
- Salas, P., E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González-Martínez, R. Rodríguez and V.M. Castaño. 2001. Thermoluminescence Induced by Gamma Irradiation in Sol-Gel Prepared Zirconia-Silica Materials. Materials Research Innovations, Vol.4, pp.32.
- Sanad, A.M., I.Kashif, A.A. El-Sharkawy, A.A. El-Saghier and H. Farouk. 1986. Infrared Study of the effect of heat Treatment and Irradiation on Barium Borate Glass Containig Iron. Journal of materials Science, Vol.21, pp.3483.

- Sueo Machi. 1996. New Trends of Radiation Processing Applications. Radiat. Phys. Chem., Vol.47, No.3, pp.333.
- Takada, T., et.al. 1996. Preparation and Non-Linear Optical Properties of CdS Quantum Dots in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses by the Sol-Gel Technique. Journal of Materials Science, Vol.31, pp.423.
- Vázquez Nin, G. y O. Echeverria. 2000. Introducción a la microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas. Edit. por la Facultad de Ciencias, UNAM, y el Fondo de Cultura Económica, primera edición.
- Vejnovic, Z., M.B. Pavlovic, D. Ristic, M. Davidovic. 1998. On the General-Order Kinetics of the Thermoluminescence Glow Peak and the Calculation of Parameters from Glow Curves. Journal of Luminiscence, No.78, pp.279.
- Williams, D., and B. Carter. 1996. Transmission Electron Microscopy. Plenum, New York.
- Yacamán, M.J., Reyes Gasga, J.. 1990. Microscopía Electrónica. Principios y Aplicaciones.