



MX0500264

*XVI Congreso Anual de la SNM y XXIII Reunión Anual de la SMSR*  
*XVI SNM Annual Meeting and XXIII SMSR Annual Meeting*  
Oaxaca, Oaxaca, México, Julio 10-13, 2005 / Oaxaca, Oaxaca, México, July 10-13, 2005

## **Dosimetría Termoluminiscente de Radiaciones Beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ usando $\text{ZrO}_2$ amorfo**

***Teodoro Rivera Montalvo***

*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Legaria, IPN*  
*Av. Legaria Num. 694. 11500, México D.F.*  
*trivera@ipn.mx; riveramt2000@yahoo.com.mx.*

***Leticia Olvera Tenorio y Juan Azorín Nieto***

*Departamento de Física, UAM-Iztapalapa*  
*Av. San Rafael Atlixco Num. 186. 09340, México D.F.*  
*azorin@xanum.uam.mx*

***Miroslava Barrera R y Ana María Soto Estrada***

*Departamento de Química, UAM-Iztapalapa*  
*Av. San Rafael Atlixco Num. 186. 09340, México D.F.*

### ***Resumen***

En este trabajo se presentan los resultados de estudiar las propiedades termoluminiscentes (TL) del óxido de circonio en su estado amorfo ( $\text{ZrO}_2\text{-a}$ ) ante radiaciones beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Los polvos amorfos del óxido de circonio fueron sintetizados mediante la técnica sol-gel. El proceso de sol-gel empleando alcóxidos como precursores, es un método eficiente para preparar matriz de óxido de circonio por hidrólisis - condensación del precursor para formar cadenas de  $\text{Zr-H}_3$  y  $\text{Zr-O}_2$ . Una de las ventajas de esta técnica es la obtención de geles a bajas temperaturas con muy alta pureza y homogeneidad. Los polvos fueron caracterizados por medio de análisis térmicos y por difracción de rayos-x. Los polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-a}$ , previamente irradiados con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , presentaron una curva termoluminiscente con dos picos a 150 y 257°C. El desvanecimiento de la información del  $\text{ZrO}_2\text{-a}$  fue de 40% las primeras 2 horas permaneciendo constante la información por los siguientes 30 días. La reproducibilidad de la información fue de  $\pm 2.5\%$  en desviación estándar. Las características estudiadas permiten proponer al óxido de circonio amorfo como dosímetro termoluminiscente para la detección de la radiación beta.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La dosimetría de distintos tipos de radiación ionizante, es de importancia fundamental tanto en disciplinas científicas como en cualquier otro ámbito en el que se requiera utilizar las radiaciones en forma adecuada y segura; tal es el caso de las aplicaciones médicas. Adicionalmente, ante la diversidad de fuentes de radiación existentes, es necesario que la dosimetría cubra diversos tipos

de radiación y varios intervalos de dosis, lo que hace necesario la búsqueda de nuevos materiales mas sensibles que los existentes.

La dosimetría de las radiaciones ionizantes empleando el fenómeno de termoluminiscencia (TL) ha demostrado ser una técnica eficaz en diferentes aplicaciones dosimétricas [1-4]. Esta ha propiciado que grupos de investigación de ciencias básicas y aplicadas tengan interés en producir materiales y llevar a cabo su caracterización. Nuestro grupo tiene interés en sintetizar materiales utilizando métodos de obtención cada vez más sencillos. Recientemente, se ha propuesto el uso de materiales del grupo de óxidos metálicos para la obtención de materiales termoluminiscentes utilizando la técnica de sol-gel. Varios procedimientos bien establecidos para la síntesis de nuevos materiales de importancia tecnológica son posibles mediante el uso de este método. Por mucho tiempo, la aplicación de este procedimiento estuvo centrada casi exclusivamente en los óxidos inorgánicos [5,6]. Unas características importantes del proceso sol-gel, es que usa precursores metalo-orgánicos, solventes orgánicos y procesos de bajas temperaturas [8]. De esta manera la preparación de óxidos metálicos no requiere de altas temperaturas. A partir de este método de síntesis, se puede controlar el tamaño de las partículas del sólido, se pueden obtener nanopartículas de óxidos metálicos, las cuales son importantes en muchas aplicaciones, como en catálisis y en la conversión de energía solar. Las propiedades eléctricas y ópticas de los óxidos metálicos son muy dependientes del tamaño de las partículas [9,10].

El  $ZrO_2$  se ha usado en muchas aplicaciones, debido a sus características estructurales y propiedades electrónicas; ya que presenta un alto punto de fusión y baja conductividad térmica a altas temperaturas. Este material, dopado con cationes puede ser conductor por iones; además, como adquiere una estructura deficiente en oxígeno se puede usar como un sensor de oxígeno. Otra aplicación es en la fabricación de celdas de combustible. Una de las aplicaciones más recientes de estos materiales es como detector de radiaciones ionizantes y no ionizantes [11-13]

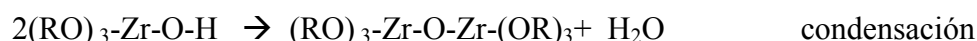
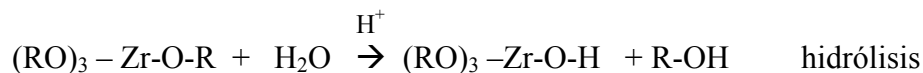
El objetivo de este trabajo es investigar las propiedades termoluminiscentes del óxido de circonio en su estado amorfo para la detección de las radiaciones de  $^{90}Sr/^{90}Y$  y su propuesta para usarlo como detector de partículas beta.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de $ZrO_2$

Se prepararon partículas de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) [14] adicionando 6.72 moles de propóxido de circonio (IV) a una solución acuosa acidificada con ácido nítrico a pH=1, usando 1.34 moles de agua deionizada. La adición de propóxido de circonio (IV) a la solución acuosa, se hizo bajo atmósfera inerte y con agitación. La mezcla de reacción se calienta a 85 °C por 14 horas, después, el sólido blanco que se obtiene se separa por filtración y se lava con agua destilada. Finalmente, se seca a 120 °C en aire por 2 h.

Las reacciones generales, la de hidrólisis seguida por la de condensación se pueden esquematizar de la siguiente manera:



Estas reacciones proceden hasta una extensión, en donde los grupos alcóxidos,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$  son separados del ion metálico, formando una red de  $\text{Zr-O}$ .

## 2.2. Difracción de Rayos-X

Las muestras obtenidas en forma de polvo de muestra compactado sobre un vidrio poroso fueron analizadas para la determinación de su estructura usando el difractómetro de rayos-x marca Siemens, modelo D-500 con radiaciones  $\text{K}_\alpha$  de Cu. Los barridos fueron en escala  $2\theta$  entre 4 y 70 con intervalos de  $0.03^\circ$  y un tiempo de integración de 0.3s en cada punto.

## 2.3. Microscopia Electrónica de Barrido

Para estudiar la imagen de la superficie del sólido de  $\text{ZrO}_2$ -a, obtenido a partir de la reacción de hidrólisis-condensación del  $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  y secado a  $120^\circ\text{C}$  por 20 h, se usó microscopía electrónica de barrido. La imagen se obtuvo en el Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEAL, modelo JSM-5900LV.

## 2.4. Características Termoluminiscentes,

Para la realización de la presente investigación se usaron polvos. Previamente, a la exposición a las radiaciones ionizantes y la determinación de sus características, los polvos de óxido de circonio amorfo ( $\text{ZrO}_2$ -a) fueron sometidos a un tratamiento térmico de borrado, el cual consistió en calentar los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -a a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante 10 min. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y en seguida se procedió a tomar la lectura de fondo. Para estudiar las características termoluminiscentes los polvos fueron divididos en tres grupos, un grupo para cada característica. Las características termoluminiscentes estudiadas fueron: curva TL, sensibilidad, respuesta en función de la dosis absorbida, desvanecimiento de la información y reproducibilidad.

Para estudiar la curva termoluminiscente (TL) del  $\text{ZrO}_2$ -a expuesto ante radiaciones beta, las muestras tratadas térmicamente, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y en seguida se colocaron en recipientes para su posterior irradiación a una dosis de 5 Gy de radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

Para determinar el intervalo de linealidad de la respuesta TL del  $\text{ZrO}_2$ -a, en función de la dosis absorbida de radiación beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , se colocaron los polvos en recipientes y fueron irradiados en el intervalo de 1 hasta 70 Gy. La irradiación de los dosímetros, se realizó utilizando una fuente de referencia de radiación beta Studvisk 6537A a una rapidez de exposición de 1.485 Gy/h.

La prueba de reproducibilidad se llevó a cabo de la forma siguiente: el tercer lote de los polvos preparados inicialmente, después del tratamiento térmico de borrado, fue irradiado a una dosis de 5 Gy de radiación beta, fue leído y posteriormente sometido al tratamiento térmico de borrado. Este experimento se repitió hasta por diez ciclos consecutivos bajo las mismas condiciones experimentales.

Para determinar el desvanecimiento de la respuesta TL del  $ZrO_2$ -a, se colocaron los polvos en recipientes y fueron irradiados a una dosis de 5 Gy de radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$ . Para la irradiación de los dosímetros, se utilizó una fuente de referencia de radiación beta a una rapidez de exposición de 1.485 Gy/h. Las lecturas de los polvos se llevaron a cabo a diferentes tiempos posteriores a la irradiación a intervalos de 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 24, 72, 120 y 480 horas respectivamente.

La lectura de los dosímetros se llevó a cabo en un Analizador Termoluminiscente Harshaw modelo 4000, acoplado a una PC. La adquisición de la lectura se llevó a cabo utilizando una razón de calentamiento de  $10^{\circ}C/s$ . La señal Termoluminiscente fue digitalizada mediante dos canales de una interface RC232C integrando la señal TL entre  $50$  y  $350^{\circ}C$ . Todas las lecturas se realizaron en atmósfera de nitrógeno para evitar contribuciones de la señal espuria emitida por el calentamiento de la plancheta.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Inspección visual

Las muestras de  $ZrO_2$ -a preparadas por el método de sol-gel, dieron como resultado la obtención de polvos de color blanco

#### 3.2. Difracción de Rayos-X

Las muestras de  $ZrO_2$ -a en forma de polvo preparadas por el método de sol-gel fueron analizadas utilizando un Difractómetro de rayos-x marca Siemens, modelo D-500 con radiaciones  $K_{\alpha}$  de Cu. Los barridos fueron en escala  $2\theta$  entre  $4$  y  $70$  con intervalos de  $0.03^{\circ}$  y un tiempo de integración de  $0.3s$  en cada punto. En la Figura 1, se observan los patrones de difracción de rayos-X del  $ZrO_2$  preparado por el método sol-gel a partir de  $Zr(C_3H_7O)_4$ , en la figura se puede constatar que el material estudiado se encuentra en estado amorfo.

#### 3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 2 muestra la imagen de la superficie del sólido obtenido a partir de la reacción de hidrólisis-condensación del  $Zr(C_3H_7O)_4$  y secado a  $120^{\circ}C$  por 12 h. La imagen se obtuvo en el Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEAL, modelo JSM-5900LV. Esta imagen muestra que el  $ZrO_2$  es amorfo formado por agregados grandes.

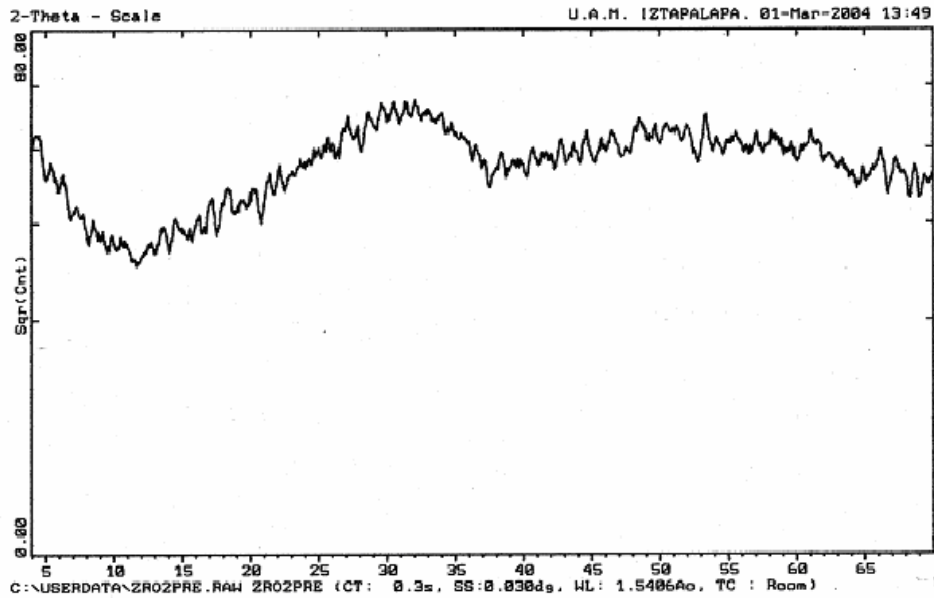


Figura 1. Patrón de Difracción de rayos-X de polvos de  $ZrO_2$

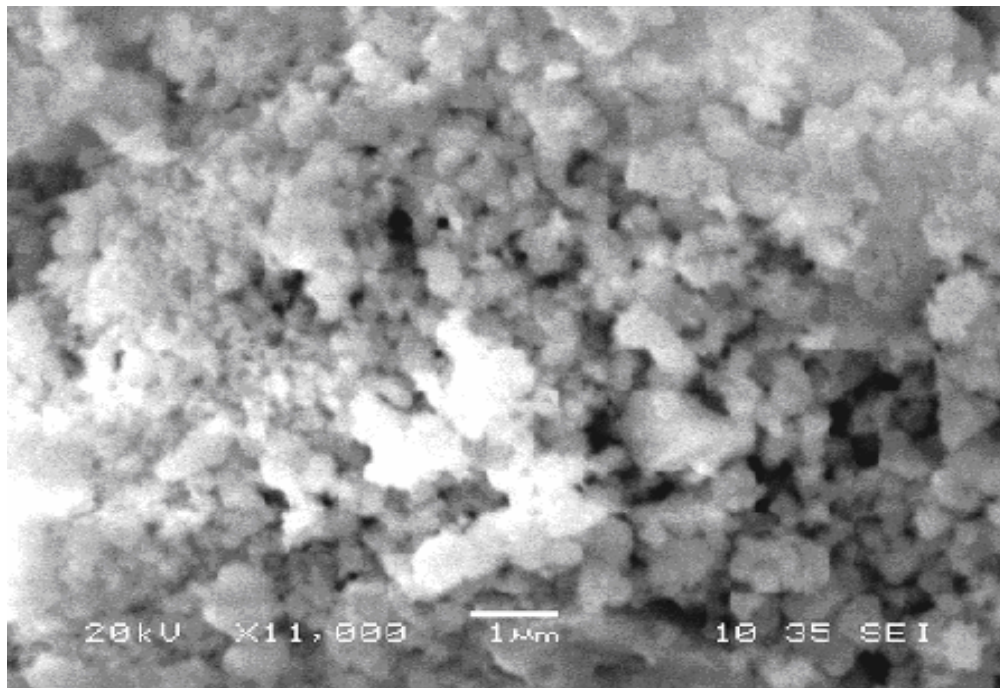
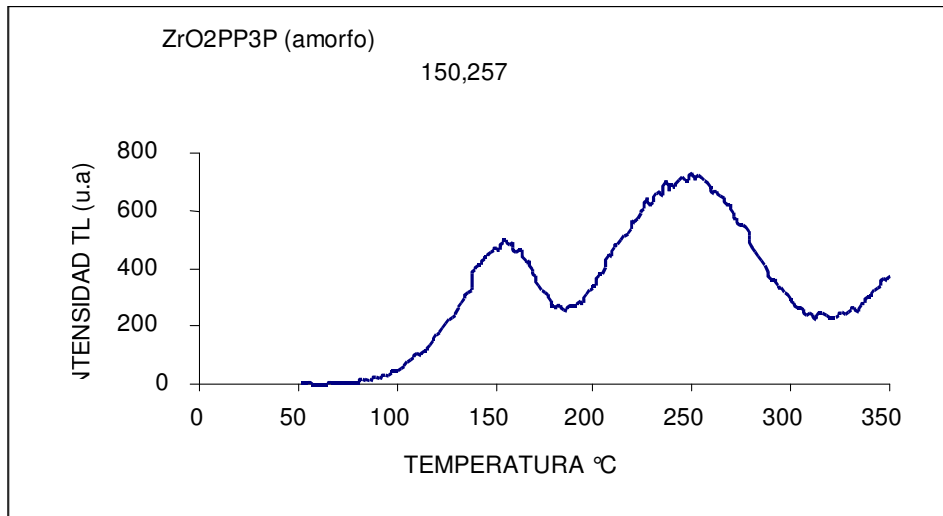


Figura 2. Imagen de  $ZrO_2$  obtenida por microscopía electrónica de barrido

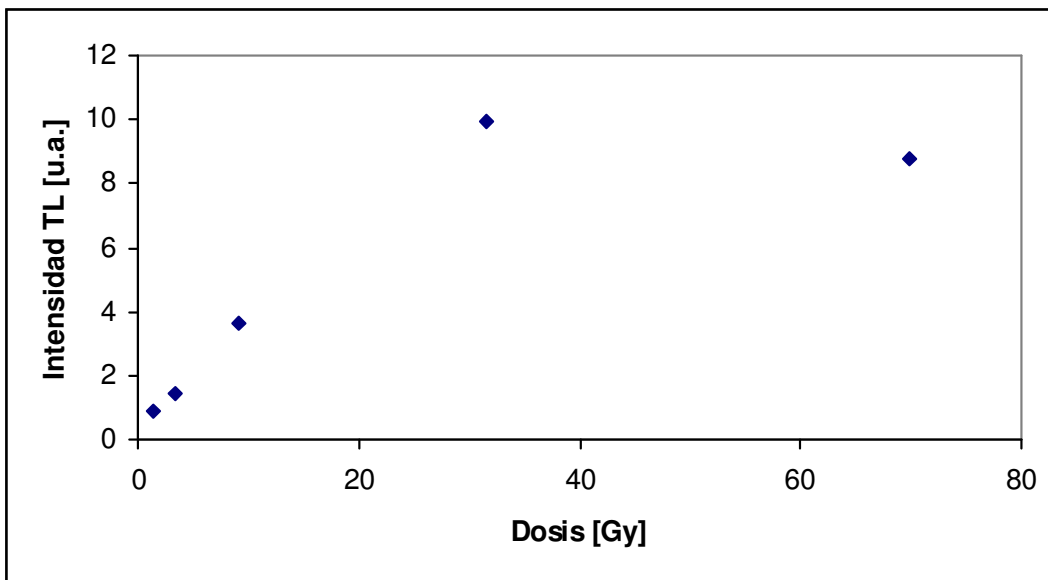
### 3.4. Características Termoluminiscentes

En la Figura 3 se muestra la curva de emisión termoluminiscente de una muestra de  $ZrO_2$ -a en forma de polvo en su estado amorfo irradiada con radiación beta a una dosis de 10 Gy, utilizando una razón de calentamiento de  $10^\circ C/s$ .



**Figura 3. Curva de emisión Termoluminiscente de  $ZrO_2$ -a en su estado amorfo**

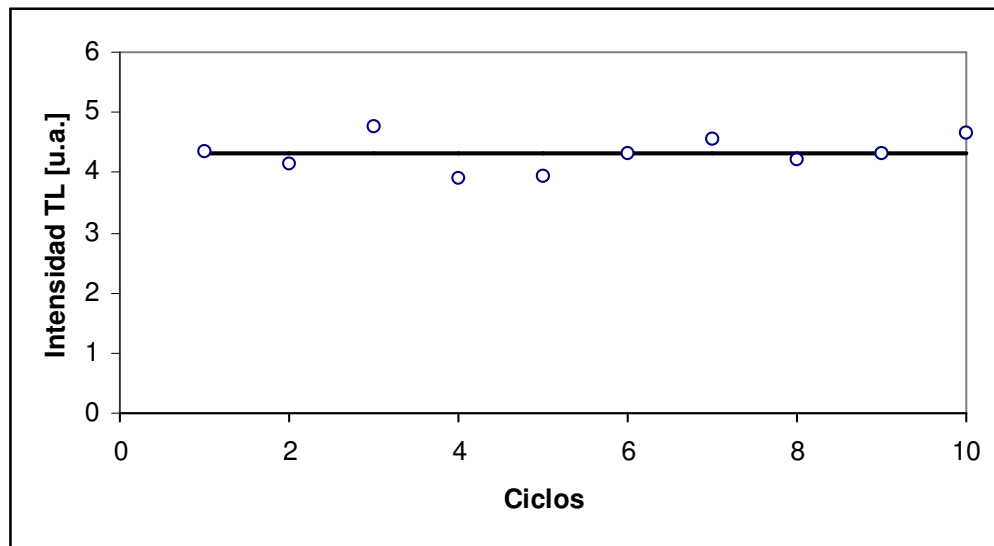
La curva termoluminiscente esta compuesta de dos picos de emisión a  $150$  y  $257^\circ C$  respectivamente. La probabilidad de escape isotérmico de los electrones en estados de atrapamiento de sólidos previamente irradiados es proporcional al factor de Boltzmann, por lo que es de esperar que el segundo pico ( $257^\circ C$ ) sea notablemente más estable. La figura 4 muestra la intensidad TL de los polvos irradiados con radiación beta en el intervalo de 1 y 70 Gy.



**Figura 4. Linealidad de la respuesta TL de  $ZrO_2$  amorfo en función de la dosis absorbida de radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$**

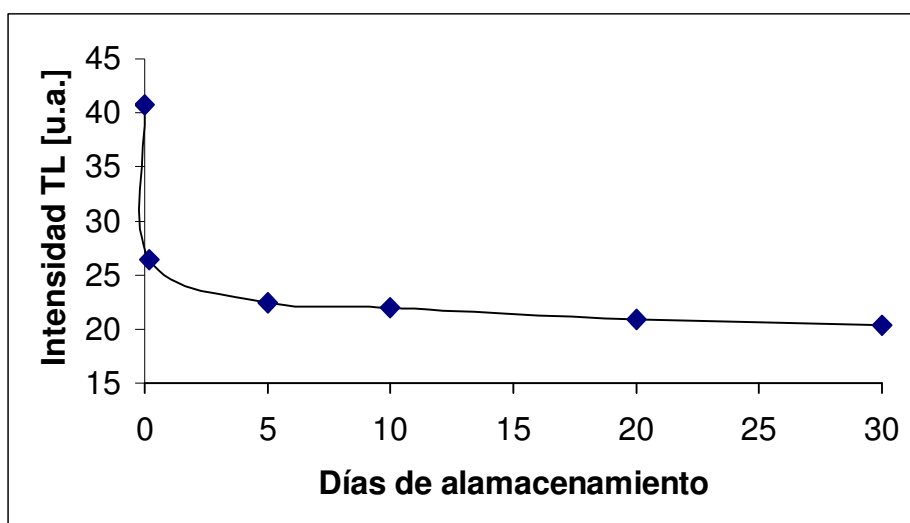
En esta figura se aprecia que dichos dosímetros presentaron una respuesta lineal en función de la dosis de radiación beta entre 1 y 30 Gy. Considerando el propósito del desarrollo de materiales TL que es la dosimetría de las radiaciones beta, éste material es útil para determinar este tipo de radiaciones en el intervalo lineal (2-30 Gy). A dosis más altas se aprecia la fase de saturación, sin presentar la fase de supralinealidad. La respuesta a cero dosis de radiación beta es prácticamente cero, la respuesta que puede presentar el material es debida a la contribución de la radiación ambiental, sino se aplica un tratamiento térmico adecuado. Pero además, se puede tener la contribución de factores ambientales principalmente debida a la influencia de la luz visible, por lo que es necesario manejar el material bajo condiciones de cuidado es decir durante la preparación, irradiación y lectura se deba realizar con luz roja para logra que la influencia de la información no deseada sea la menor posible.

La reproducibilidad se estimó en función de la sensibilidad que presentaron las muestras de  $ZrO_2$  durante diez ciclos de tratamiento térmico de borrado, irradiación y lectura. Al graficar la intensidad TL de los diez ciclos se obtiene una desviación de  $\pm 2.5\%$ , tal como se puede apreciar en la Figura 5.



**Figura 5. Respuesta TL de  $ZrO_2$  amorfo después de diez ciclos de tratamiento ante radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$**

El rápido desvanecimiento del primer pico hace que la integral bajo de la curva disminuya su valor en un 40% durante las primeras 2 horas, mientras que la sobresaliente estabilidad del segundo pico, da como resultado que el decaimiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura permanezca casi con un valor constante después de las 2 horas de irradiación hasta los 30 días de almacenamiento, comportamiento que se apreciar en la figura 6.



**Figura 6. Respuesta TL de  $ZrO_2$  amorfo en función del tiempo de almacenamiento previamente irradiado con radiación beta de  $^{90}Sr/^{90}Y$**

#### 4. CONCLUSIONES

La nobleza del método de sol-gel para la preparación de óxidos metálicos utilizando precursores alcóxidos, permite obtener materiales termoluminiscentes a bajas temperaturas de muy alta calidad. La temperatura del segundo pico de emisión ( $257^{\circ}C$ ) junto con su sobresaliente estabilidad son características atractivas para considerar la posibilidad de utilizar el  $ZrO_2$  como un dosímetro termoluminiscente para radiación beta.

#### AGRADECIMIENTOS

Trabajo apoyado por CONACYT mediante el proyecto 48200 y por el proyecto CGPI del IPN 20050146.

#### REFERENCIAS

1. S.W.S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press (1985)
2. C. Furetta. *Handbook of Thermoluminescence*. World Scientific (2003)
3. Juan Azorín N. *Luminescence Dosimetry. Theory and Applications*. Ediciones Técnico-Científicas, México (1990)
4. S.W.S. McKeever, M. Moskovitch, P.D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing (1995)
5. M. Barrera Salgado, M. Chavez Granados, A.M. Soto Estrada, C. Velasquez Ordoñez, M. A. García Sanchez, L. Olvera Tenorio y T. Rivera Montalvo, "Síntesis de circonio amorfo con características luminiscentes", *Memorias de la VII Conferencia Internacional. XVII Congreso Nacional Sobre Dosimetría de Estado Sólido*, Puebla, Pue., Septiembre, Vol. 1, p.51-60 (2004).



6. J. L. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 259 (1998)
7. C. D. Chandler, C. Roger, and M. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **93**, 1205 (1993)
8. C. J. Brinker, and G. Sherrer, *Sol-Gel Chemistry, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989
9. Larry L. Hench and Jon K. West, *Chemical Reviews*, 1990, **90**, No.1, 33-72
10. E.C. Subbarao, H. S. Maiti, and K. K. Srivastava, *Phys. Status Solid* **21**, 9 (1974)
11. T. Rivera, J. Azorín, C. Falcony, E. Martínez y M. García, "Termoluminescent Response of ZrO<sub>2</sub>+PTFE prepared in Mexico to <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y beta particles ", *Radiation Protection Dosimetry*, **100**, p. 317-319 (2002).
12. Rivera T., Azorín J., Martínez E. y García M. " Termoluminiscencia inducida por la luz ultravioleta y visible en ZrO<sub>2</sub>:TR". *Revista Mexicana de Fisica.* **44 S 3** 240-243 (1998).
13. J. Azorín, T. Rivera, E. Martínez and M García. "Thermoluminescence of Eu-doped Zr<sub>2</sub>O thin films to Ultraviolet and Visible Light". *Radiation Measurements.* Vol **29** (3-4) 315-317 (1998).
14. Brinker, C. J.; Scherer, G.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego, 1990.