



MX0500412

VIII Conferencia Internacional/XVIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido
7-9 Septiembre de 2005, Zacatecas, Zac. México

DOSIMETRÍA TERMOLUMINISCENTE DE RADIACIONES IONIZANTES USANDO ZRO₂ PREPARADO A BAJAS TEMPERATURAS

T. Rivera Montalvo^{1,2}, L. Olvera Tenorio², J. Azorín Nieto², M. Barrera Salgado³, A. M. Soto Estrada³ y J.A.I. Díaz Góngora¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Legaria, IPN, Av. Legaria Num. 694. 11500, México D.F.

²Departamento de Física, UAM-Iztapalapa, 09340, México D.F.

³Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, 09340, México D.F.

Resumen

La dosimetría termoluminiscente (DTL) es una herramienta versátil para una evaluación de dosis de radiación ionizante. Una gran variedad de materiales cerámicos y sus diferentes formas físicas permiten una determinación de la radiación ionizante en un intervalo de dosis amplio. En este trabajo se presentan los resultados de estudiar las características termoluminiscentes (TL) del óxido de zirconio obtenido mediante la técnica sol-gel a bajas temperaturas. A estas temperaturas el material se obtuvo en su estado amorfo (ZrO₂-a). Las características estructurales de ZrO₂-a fueron obtenidos por medio de difracción de rayos-x. Las características TL estudiadas fueron: curva TL, reproducibilidad de la señal TL y el desvanecimiento de la información. Los polvos de ZrO₂-a, previamente irradiados con partículas beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, presentaron una curva termoluminiscente con dos picos a 150 y 260°C. El desvanecimiento de la información del ZrO₂-a fue de 20% durante las dos primeras horas a partir de este tiempo hubo una pérdida de información del 5% al término de los 30 días. La reproducibilidad de la información fue de ± 2.5 % en desviación estándar.

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 más 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. 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 Zr-H₃ y Zr-O₂. Una de las ventajas de esta técnica es la obtención de geles a bajas temperaturas con muy alta pureza y homogeneidad. 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].

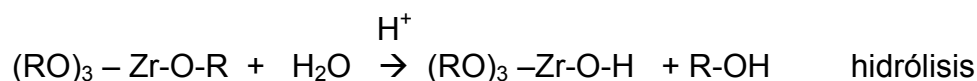
El ZrO₂ se ha usado en muchas aplicaciones, debido a sus características estructurales y propiedades electrónicas; ya que presenta un alto punto de fusión y baja conductividad térmica a altas temperaturas. Este material, dopado con cationes puede ser conductor por iones; además, como adquiere una estructura 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 ⁹⁰Sr/⁹⁰Y y su propuesta para usarlo como detector de partículas beta.

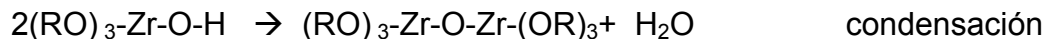
2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis de ZrO₂

Se prepararon partículas de óxido de circonio (ZrO₂) [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 Zr-O .

2.2. Características estructurales por 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 K_α de Cu. Los barridos fueron en escala 2θ entre 4 y 70 con intervalos de 0.03° y un tiempo de integración de 0.3s en cada punto.

2.3. 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 ($\text{ZrO}_2\text{-a}$) fueron sometidos a un tratamiento térmico de borrado, el cual consistió en calentar los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-a}$ a una temperatura de 120°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 $\text{ZrO}_2\text{-a}$ 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 $\text{ZrO}_2\text{-a}$, 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 $\text{ZrO}_2\text{-a}$, se colocaron los polvos en recipientes y fueron irradiados a una dosis de 5 Gy de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. 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°C/s. La señal Termoluminiscente fue digitalizada mediante dos canales de una interface RC232C integrando la señal TL entre 50 y 350°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_α de Cu. Los barridos fueron en escala 2θ entre 4 y 70 con intervalos de 0.03° 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.

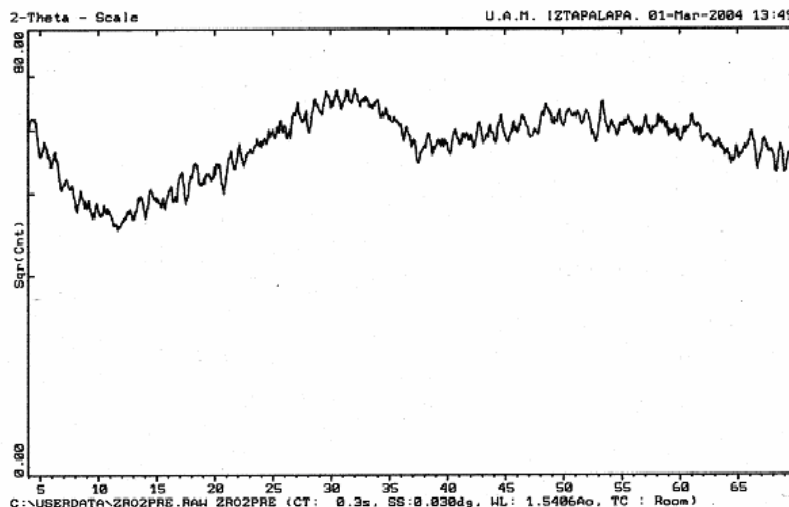


Figura 2 Patrón de Difracción de rayos-X de polvos de ZrO_2

3.4. Características Termoluminiscentes

En la Figura 4 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 $10^\circ C/s$.

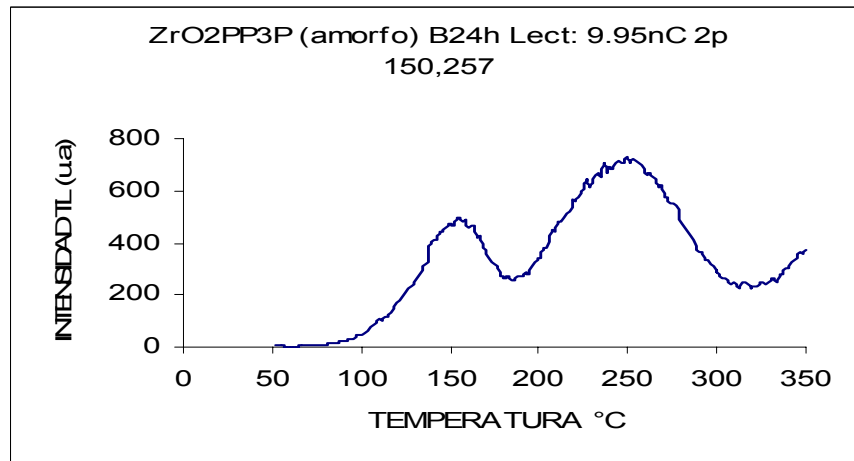


Figura 4. Curva de emisión Termoluminiscente de ZrO_2 -a en su estado amorfo

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 5 muestra la intensidad TL de los polvos irradiados con radiación beta en el intervalo de 1 y 70 Gy.

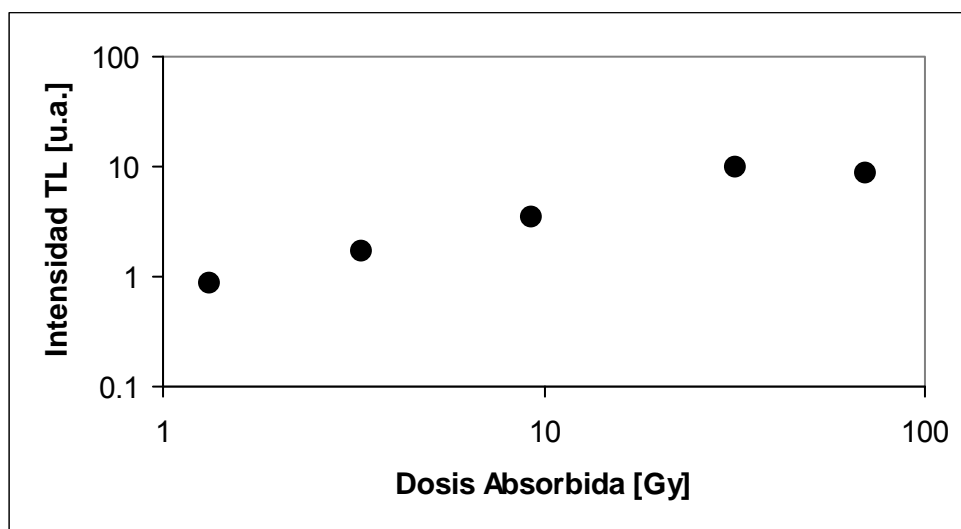


Figura 5. Linealidad de la respuesta TL de ZrO_2 amorfo

en función de la dosis absorbida de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

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. A dosis más altas se aprecia la fase de saturación, sin presentar la fase de supralinealidad.

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 6.

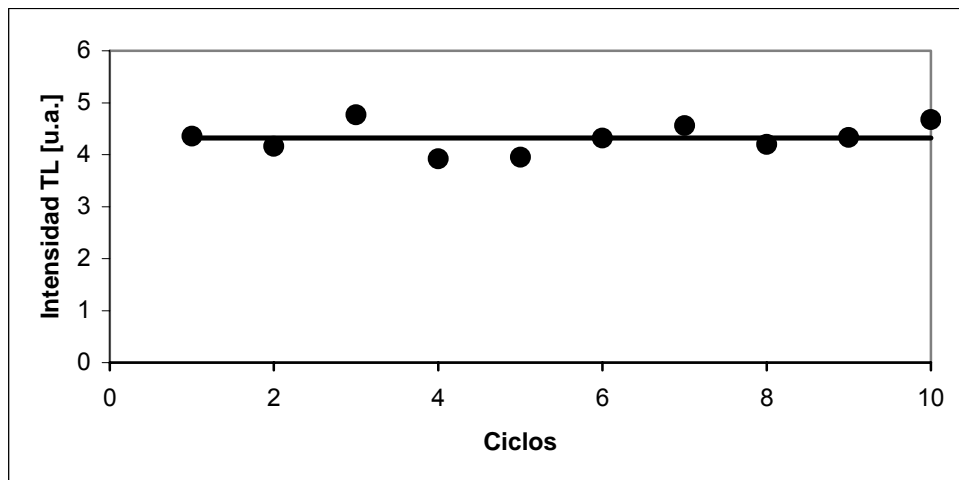


Figura 6. Respuesta TL de ZrO_2 amorfo después de diez ciclos de tratamiento ante radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

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°C) junto con su sobresaliente estabilidad son características atractivas para considerar la posibilidad de utilizar el ZrO_2 -a como un dosímetro termoluminiscente para radiación beta.

Agradecimientos

Trabajo apoyado por CONACYT mediante los proyectos 42473 y 48200, y parcialmente por el proyecto CGPI del IPN No. 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, ad 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 ZrO₂+PTFE prepared in Mexico to ⁹⁰Sr/⁹⁰Y 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 ZrO₂: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 Zr₂O 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.