

---

## Dosimetría de Radiación Ultravioleta con Polvos de BaHfO<sub>3</sub>

Abisai Alejandro Barrera Angeles<sup>1\*</sup>, Giovanni Ahmed Aguilar Delgado<sup>1</sup>,  
Jose Guzmán Mendoza<sup>1</sup>, Pablo Víctor Cerón Ramírez<sup>2</sup>, Teodoro Rivera Montalvo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria  
Av. Legaria 694 Col. Irrigación  
11500 Ciudad de México, México

<sup>2</sup>Universidad de Guanajuato  
León, Guanajuato, México

E-mail: [abalbal@hotmail.com](mailto:abalbal@hotmail.com)

### Resumen

Materiales cerámicos basados en hafnato de bario puro (BaHfO<sub>3</sub>), han sido obtenidos en forma de polvo mediante el método de co-precipitación. Los polvos obtenidos cuentan con una estructura cúbica que favorece las propiedades termoluminiscentes y ópticas, mediante las cuales se permite una mejor detección de la radiación no ionizante<sup>[1]</sup>. Se realizaron diversas pruebas con estos polvos en el rango del ultravioleta a diferentes tiempos de exposición. Estos estudios termoluminiscentes (TL) se llevaron a cabo utilizando un lector manual TL 3500 el cual nos arrojó una curva de brillo que se produjo a partir de la temperatura ambiente hasta los 350°C. Dicha respuesta del BaHfO<sub>3</sub> exhibe una amplia curva de brillo con un solo pico centrado alrededor de los 225°C. Finalmente, cabe señalar que existen materiales de hafnato de bario (BaHfO<sub>3</sub>) dopados con algunas tierras raras (Eu, Tb) los cuales en lugar de mejorar el rendimiento de los polvos, lo aminora, por lo que el uso del (BaHfO<sub>3</sub>) intrínseco es el más apropiado.

**Palabras Clave:** BaHfO<sub>3</sub> cerámicos; Radiación Ultravioleta; Detectores; Dosimetría.

## 1.- INTRODUCCIÓN

En el transcurso de las últimas dos décadas, la radiación ultravioleta (UVR) ha sido objeto de interés, por lo que ha tenido un seguimiento muy especial en cuanto a su monitoreo, debido a que cuando los tiempos de exposición a este tipo de energías no ionizantes superan cierto umbral, se producen algunos tipos de efectos biológicos no deseados en los seres humanos (Trüeb 2010), por mencionar algunos sin que los demás se tornen superfluos, tenemos los eritemas en la piel, inflamación de la membrana del ojo y cáncer de piel (Odom et al 1949, ICNIRP 2010, Słoma-Kuczyńska and Bilski 2004). La radiación ultravioleta puede llegar a ser clasificada en dos grupos, el primero de ellos corresponde a fuentes creadas por el hombre y el segundo a fuentes solares del medioambiente. El sol como fuente natural de UVR tiene efectos significativos perjudiciales en la vida cotidiana del hombre. No obstante, existen pocos estudios relacionados con los efectos reales que implica este tipo de radiación (Guzmán Mendoza et al. 2010, Rivera et al. 2007). Aunado a esto, pocos trabajos han sido realizados para producir nuevos materiales que permitan la dosimetría UVR tanto para personal como para el medioambiente (Chang and Su, 1993, Pagonis et al., 2008, Rivera Montalvo et al. 2005, Rivera 2011), por lo tanto es de carácter urgente la producción de nuevos materiales luminiscentes, con alta sensibilidad. Para esto, los materiales luminiscentes de alta sensibilidad se han caracterizado por tener una estructura de perovskita, cuya estructura generalmente es representada mediante la fórmula  $ABO_3$ , donde A y B son usualmente cationes y O el anión, en este caso, un componente de oxígeno. La posición de A y B pueden ser usadas por algún metal o semimetal de la tabla periódica. El átomo A está localizado en el centro del cubo rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, mientras que el pequeño radio del catión B (colocados en las aristas del cubo) está coordinado octaédricamente con 6 átomos de oxígeno. Perovskitas basadas en hafnio ( $AHfO_3$ ) han adquirido cierto interés debido a las aplicaciones que estas pueden tener como materiales de alto punto de fusión (Lukin 1973). Hafnato de bario pretende ser un atractivo fósforo huésped para energías ionizantes (Lambert et al 1998), no ionizantes e incluso algunas partículas aceleradas, que puedan ser alojadas dentro de su red cristalina. También se ha encontrado que si se agregan dopantes con iones de tierras raras en la matriz del hafnato de bario, este presenta propiedades ópticas muy interesantes, como

material luminiscente (Arai et al. 2002, Dobrowolska and Zych 2010, Ji et al. 2006) o centellador (Grezer et al. 2010, Vali 2008). Actualmente existen diversos métodos para la fabricación de BaHfO<sub>3</sub> en forma de polvo, los cuales se llevan a cabo mediante síntesis de estado sólido (John and Sobota 2013, Ji et al. 2006), método de combustión (Bo-Zhou et al. 2009, Ji et al. 2005, Venkataramani et al. 2004), síntesis Pechini (Grezer 2010), solvothermal (Modeshia and Walton 2010), hidrotermal, sol-gel, co-precipitación (Tretyak and Antanovich 2013), entre otros. Para nuestros fines, nos enfocaremos en el método de co-precipitación debido a su simplicidad y bajo costo. La meta de este trabajo, es verificar la reproducibilidad de la síntesis de BaHfO<sub>3</sub>, para obtenerlo en forma de polvo, revisar su estructura cristalina y así poder someterlo a radiación UVR, para su posterior estudio de las propiedades termoluminiscentes.

## 2.- MATERIALES Y METODOS

Polvos de hafnato de bario intrínseco fueron sintetizados por el método de co-precipitación, utilizando como elementos precursores, cloruro de hafnio (IV) (HfCl<sub>4</sub>), con un grado de pureza del 98% (marca Alfa-Aesar) y peróxido de bario (BaO<sub>2</sub>), con un grado de pureza del 99.9% (marca Aldrich). También se requirió de un agente precipitador y estabilizador de pH, para el cual se optó por Hidróxido de Sodio (NaOH), con un grado de pureza del 97% (marca Aldrich). Todos los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Sartorius modelo CP64. Para dar inicio a la síntesis de BaHfO<sub>3</sub>, se comenzó disolviendo dióxido de bario (BaO<sub>2</sub>) en 100 ml de agua desionizada, manteniendo agitando magnéticamente, esto para formar Ba(OH)<sub>2</sub>. Análogamente se disolvió HfCl<sub>4</sub> en 100ml de agua desionizada y se le añade hidróxido de sodio (NaOH) manteniendo agitación magnéticamente, de tal forma que se lograra observar un color blanco uniforme lo cual nos hace pensar que la solución ya tiene un pH definido así que tomamos la medición esperando obtener un pH de 13; se dejan reposar las soluciones por un tiempo aproximado de 30 a 45 minutos, hasta que se formen dos fases donde el precipitado resultante es Hf(OH)<sub>4</sub>. Para dar seguimiento al proceso se retira la fase superior del precipitado el cual es agua con cloruro de sodio realizando un lavado para el retiro de los restos de cloro que puedan quedar en el hidróxido. Una vez

obtenidos los hidróxidos  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  por separado; procedemos a combinarlos en un vaso de precipitado, manteniendo la agitándolo magnéticamente por 5 minutos. A continuación evaporamos el agua de la mezcla  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{HfCl}_4$ , calentando la sustancia a temperatura constante de  $250^\circ\text{C}$  por un tiempo de 45 minutos, tiempo en el cual esperamos ver un polvo blanco sedimentado en el fondo y en las paredes del vaso de precipitado. Recolectamos el polvo para ser colocado en un crisol de alúmina, con el cual llevaremos el polvo a un tratamiento térmico de  $800^\circ\text{C}$  por un tiempo de 16 horas dentro de una mufla. Una vez obtenidos los polvos de  $\text{BaHfO}_3$  se mandan a caracterizar mediante difracción de rayos X (DRX), para verificar que obtuvimos un arreglo cristalino cúbico y así poder proseguir con la caracterización TL.

En el proceso de caracterización TL los polvos fueron sometidos a un tratamiento térmico previo a la irradiación de  $350^\circ\text{C}$  durante 15 minutos en una mufla con control de temperatura, con el fin de obtener un borrado en el material a usar, posteriormente se colocaron diferentes muestras de el mismo polvo, las cuales fueron irradiadas en un arreglo lineal formado por la lámpara modelo UVGL 25 (en el modo onda corta de 254nm) colocada a 10 cm de los polvos. Se obtuvieron las curvas de brillo con el equipo lector Harshaw 3500. Con dicha longitud de onda se irradiaron muestras a diferentes tiempos de exposición para ver su linealidad con respecto al tiempo de irradiación.

### 3.- RESULTADOS

Con relación al análisis estructural que se realizó mediante difracción de rayos X, para polvos, se obtuvo la **figura 1**, donde se muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) obtenido para la muestra de  $\text{BaHfO}_3$  con tratamiento térmico a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , por 16 horas. La cual corresponde a lo reportado por Ji et al. (Ji et al 2006), pues se tienen bien definidos los picos angostos para representar una estructura de perovskita cúbica, aunado a esto se cuenta con los parámetros de red:  $a = b = c = 4.17\text{Å}$  y el grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (221). Además es posible apreciar los picos característicos (200), (220), (400), (422), (440) y (620) que corresponden a la fase Whiterite  $\text{BaHfO}_3$ . También podemos observar, que los picos de

máxima intensidad se encuentran centrados en  $2\Theta = 30.33^\circ$  y  $2\Theta = 53.85^\circ$  los cuales corresponden a los planos (220) y (422) respectivamente (Cullity and Stock 2001).

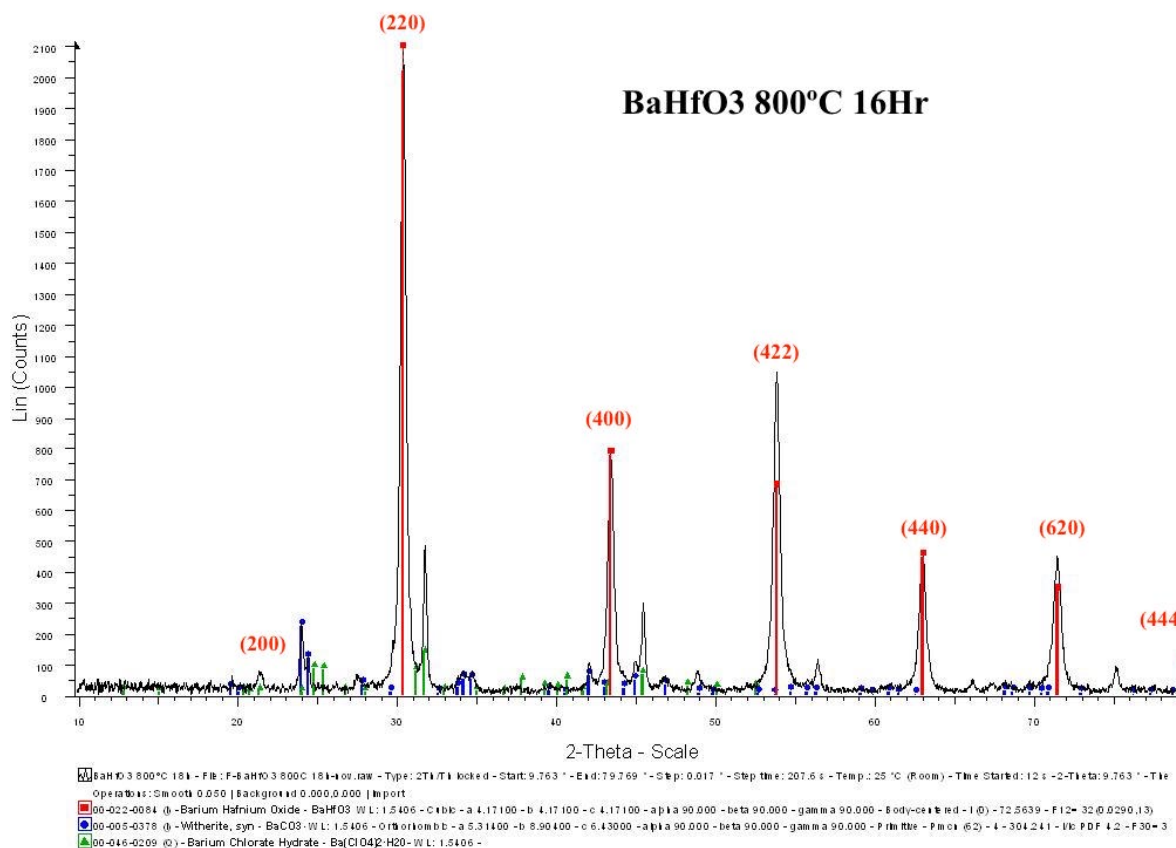


Figura 1.- Patrón de difracción de rayos X para la muestra de BaHfO<sub>3</sub>, con tratamiento térmico a 800°C, durante 16 horas.

El análisis cuantitativo de los elementos que conforman la muestra de BaHfO<sub>3</sub>, se presentan en la **tabla 1**, donde están los porcentajes en peso y atómicos relativos del Oxígeno, Bario y Hafnio para la muestra intrínseca. En esta se puede apreciar que los porcentajes obtenidos para el Bario, Hafnio y Oxígeno, se acercan mucho a la relación esperada 1:1:3 (BaHfO<sub>3</sub>).

Elemento	Peso %	Atómico %
O	12.87	59.09
Ba	41.08	21.96
Hf	46.05	18.95

Tabla 1.- Porcentajes atómicos relativos en la muestra BaHfO<sub>3</sub>

Por otro lado, los polvos tras haber sido irradiados con una fuente UVR, se procedio a ser medidos en el equipo Harshaw 3500, con los parámetros de lectura para  $T_{\max} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{ph}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 5 s y una rapidez de calentamiento  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ . Obteniendo así una curva de brillo.

La respuesta que se muestra en la **figura 2** pertenece al polvo de  $\text{BaHfO}_3$  que se obtuvo en la síntesis a  $800^{\circ}\text{C}$ , el cual se irradio con UVR durante 5 min, presentando un solo pico pronunciado, centrado alrededor de los  $225^{\circ}\text{C}$ , con una intensidad de 2347953.34 u.a. la intensidad de este pico es directamente proporcional al tiempo se irradiación con UVR, sin observar corrimientos del centro de la curva.

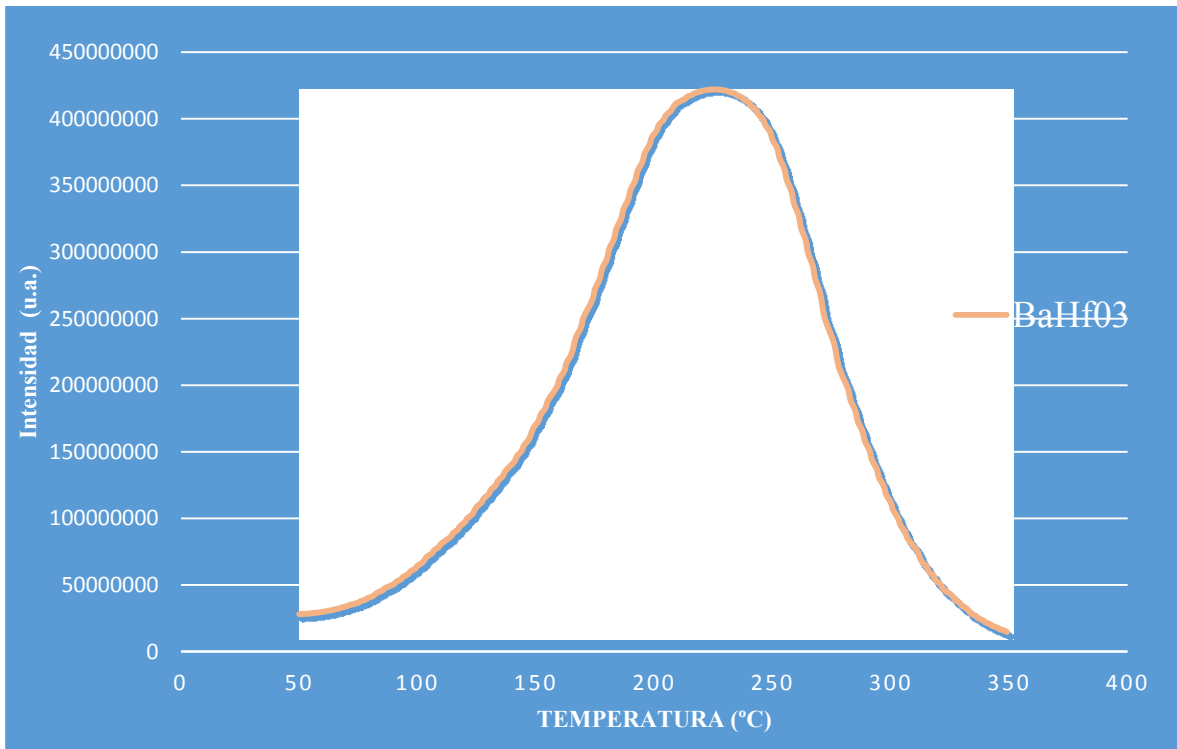


Figura 2.- Curva de brillo para  $\text{BaHfO}_3$  a  $800^{\circ}\text{C}$ , con un tiempo de exposición a UVR de 5min.

## 4.- DISCUSIÓN

La reproducibilidad de la síntesis del material por el método de co-precipitación, se logro de la misma forma en que se venia haciendo con el grupo de trabajo, como ya se dijo anteriormente existen diversas formas de preparar polvos de BaHfO<sub>3</sub>, no dudando que la temperatura de calcinación pueda variar con el método de síntesis, hasta la obtención de la fase cúbica reportada en este trabajo. Por otro lado la impurificación de este tipo de materiales de tipo fósforo con tierras raras, daría lugar a un mejoramiento de las propiedades ópticas y luminiscentes del material (Dobrowolska 2010, Venkataramani 2004, Villanueva-Ibañez et al. 2003), debido a que estaríamos agregando huecos en la red cristalina que funcionarían como huésped para los diferentes tipos de energía, en este caso UVR, cosa que nosotros no observamos, pues la capacidad de absorción del BaHfO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> y BaHfO<sub>3</sub>:Tb se veía muy afectada por el dopante, estamos hablando de 3-6 ordenes de magnitud en la intensidad. Quedando pendiente la explicación del por que el material intrínseco tiene una mejor respuesta en comparación con el impurificado.

## 5.- CONCLUSIONES

Polvos basados en BaHfO<sub>3</sub> fueron preparados mediante el método de co-precipitación. Los polvos en su estructura cristalina presentan una forma cubica, la cual se obtuvo cuando el material alcanzo los 800°C. La curva de brillo de el BaHfO<sub>3</sub> irradiado con UVR exhibe un solo pico centrado alrededor de 225°C. La caracterización termoluminiscente muestra que la respuesta máxima fue obtenida con el material sin impurificar. Además el análisis termoluminiscente para diferentes tiempos de exposición a UVR de 254nm, muestra un incremento en la intensidad de la curva de brillo, que es directamente proporcional a la cantidad de energía absorbida mientras el material estuvo expuesto a la radiación. Este comportamiento sugiere que las nanoparticulas de BaHfO<sub>3</sub> pueden ser usadas como un material candidato a dosímetro de UVR.

---

## AGRADECIMIENTOS

Damos las gracias a el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (CONACyT) así como también al SIP-IPN por el soporte de financiamiento a través de los proyectos No. 223069, 254932 and 20160101.

## REFERENCIAS

- Arai, N., Kim, T.W., Kubota, H., et al. (2002). Combinatorial fabrication and cathodoluminescence properties of composition spread  $\text{MHfO}_3:\text{Tm}^{3+}$  (M = Ca, Sr and Ba) films. *Applied Surface Science*. **197–198**, 402-405.
- Dobrowolska, A., and Zych, E. (2010). White colour emission from  $\text{BaHfO}_3:\text{Eu}$  phosphor. *Radiat. Meas.* **45**, (3–6) 621-623
- Grezer, A., Zych, E., Kepinski, L. (2010).  $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}$  sintered ceramic scintillators, *Radiat. Meas.* **45**, (3–6), 386-388.
- Guzmán-Mendoza J., Aguilar Frutis M.A., Alarcón Flores G., García Hipólito M., Maciel Cerda A., Azorín Nieto J., Rivera Montalvo T., Falcony C. 2010. Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications. *Appl. Radiat. Isot.* **68**, (4–5) 696–699.
- ICNIRP. ( 2010). International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. Statement-Protection of workers against ultraviolet radiation. *Health Phys.* **99** (1) 66-87
- Ji Y., Jiang D.Y., Chen J.J., Qin L.S., Xu Y.P., Feng T., Shi J.L. (2006). Preparation luminescence and sintering properties of Ce-doped  $\text{BaHfO}_3$  phosphors. *Opt. Mat.* **28**, (4), 436–440
- Ji Y.M., Jiang D.Y., Wu Z.H., Feng T., Shi J.L. (2005). Combustion synthesis and photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -activated  $\text{MHfO}_3$  (M = Ba, Sr, or Ca). *Mat. Res. Bull.* **40**, (9) 1521–1526
- John Ł. and Sobota P. (2014). Synthesis of heterometallic compounds with uncommon combinations of elements for oxide nanomaterials using organometallics. *Acc. Chem. Res.* **47** (2) 470-81.
- Lambert P.M., Jarrold, G.S. & Bryan P.S. (1998). US Patent # 5786600, US pat 578660



- Lukin, E.S., and Soyuzova, A.Y. (1973). The synthesis, sintering, and properties of strontium hafnate. *Refract. Ind. Ceram.* **14**, (3-4) 174-180
- Odom Guy L., Dratz H. M., and Kristoff F. V. (1949). The Effects of Ultraviolet Radiation on the Exposed Brain—Experimental Study. *Ann Surg.* **130 (1)** 68–75.
- Rivera Montalvo T., Furetta C., Azorín Nieto J., Falcony C., García M., Martínez E. (2005). Thermoluminescence properties of high sensitive ZrO<sub>2</sub>+PTFE for UV radiation dosimetry. *Mat. Sci. Forum.* **480-481** 373-736.
- Rivera, T. (2011). Synthesis and thermoluminescent characterization of ceramics materials - Chapter 6. *Advances in ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications.*
- Rivera, T., Olvera, L., Martínez, A., Molina, D., Azorín, J., Barrera, M., Soto, A.M., Sosa, R., Furetta, C. 2007. Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UVR dosimetry. *Radiat. Meas.* **42**, 665– 667
- Słoma-Kuczyńska J, Bilski B. (2004). Primary prevention in workers exposed to ultraviolet radiation and radiation-related risks. *Med. Pr.* **55 (3)** 283-7.
- Tretyak E. V. and Antanovich A. V. (2013). Preparation of BaHfO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> fine powders by co-precipitation method. *Phys. Chem. Appl. Nanost.* 297-300.
- Trüeb R. M., Tobin D. J. (2010). *Aging hair*. Springer-Verlag. p113
- Vali R. (2008). Lattice dynamics and electronic properties of the scintillator host material: Barium hafnate. *Sol. Stat. Comm.* **147**, (1–2) 1–3
- Venkataramani, V.S., Loureiro, S.M. & Rane, M.V. (2004). US Patent # 6706212
- Villanueva-Ibañez M., Le Luyer C., Marty O., Mugnier J. (2003). Annealing and doping effects on the structure of europium-doped HfO<sub>2</sub> sol–gel material. *Opt. Mat.* **24**, 51-57.
- Villanueva-Ibañez M., Le Luyer, C., Parola, S., et al., (2004). A new elaboration route by sol-gel process for cerium doped SrHfO<sub>3</sub> films and powders. *J. Sol-gel Sci. Tech.* **31**, (1-3) 277-281