

47 2ci

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ACTIVADOR EN LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DE $CaSO_4 \cdot 2Dy$

T E S I S
Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a
ELIZABETH VEGA RANGEL

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES	4
2-1. Dosimetría física	4
2-2. Dosimetría química	4
2-3. Dosimetría de estado sólido	5
2-3.1. Luminiscencia estimulada	5
2-3.2. Radiofotoluminiscencia	6
2-3.3. Termoluminiscencia	6
2-4. Modelo teórico del mecanismo TL	8
2-5. Determinación de la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s)	14
2-5.1. Decaimiento isotérmico	15
2-5.2. Diferentes velocidades de calentamiento .	16
2-5.3. Resplandor inicial	16

2-5.4.	Forma de la curva termoluminiscente	17
2-6.	Factores que pueden afectar la curva TL .	19
2-6.1.	Forma, conductividad y cantidad de la muestra	19
2-6.2.	Tipos de radiación	19
2-6.3.	Niveles de exposición	20
2-6.4.	Uniformidad en la velocidad de calentamiento	21
2-6.5.	Historia de la irradiación y calentamiento de la muestra	22
2-7.	Propiedades de los dosímetros TL	23
2-8.	Generalidades sobre el CaSO ₄ :Dy como dosímetro termoluminiscente	26

CAPITULO III

INSTRUMENTACION ASOCIADA	30
3-1. Irradiador	30
3-2. Detector termoluminiscente	30

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
4-1. Calibración de la fuente de radiación ...	36
4-2. Calibración del detector TL	37
4-2.1. Fuentes de error	37
4-3. Optimización del método de obtención del dosímetro de CaSO ₄ :Dy	40
4-3.1. Método de preparación	40

4-3.2. Variables que influyen en las propiedades del fósforo	41
---	----

CAPITULO V

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	44
5-1. Temperatura de incorporación	44
5-2. Tratamiento térmico post precipitación ..	44
5-2a. Temperatura en la mufla	44
5-2b. Tiempo de secado en la mufla	45
5-3. Cantidad de H_2SO_4	45
5-4. Concentración de disprosio	45
5-5. Intervalo de dosis de exposición	46

CAPITULO VI

CONSIDERACIONES FINALES	51
-------------------------------	----

REFERENCIAS

REFERENCIAS	53
-------------------	----

Capítulo I

INTRODUCCION

La energía nuclear ofrece amplias posibilidades de solucionar serios problemas en la época actual, como lo son las necesidades energéticas, así como las múltiples aplicaciones que tienen los radioisótopos y las radiaciones lo cual hace que el número de personas que intervienen en el conocimiento y desarrollo de nuevas técnicas nucleares sea cada vez mayor, esto exige medidas rigurosas en lo que a protección radiológica se refiere.

Lo anterior trae como consecuencia el desarrollo de nuevas técnicas en dosimetría, para obtener un método que permita medir la radiación ionizante que absorbió un objeto determinado. Este método debe ser sensible, exacto, que utilice materiales fáciles de preparar, además de tener un intervalo de aplicación amplio y que sean accesibles económicamente.

La dosimetría termoluminiscente es uno de los métodos más eficaces para medir la dosis de radiación absorbida. El fundamento en que están basados los dosímetros termoluminiscentes, los cuales son sólidos cristalinos, es que después de ser expuestos a la radiación y posteriormente al ser estimulados térmicamente, producen una cantidad de luz que puede ser relacionada con la dosis de radiación absorbida.

El principal problema en la preparación de los dosímetros termoluminiscentes son las condiciones experimentales que aunque aparentemente iguales, ligeras variaciones dan lugar a materiales de propiedades muy diferentes.

En la actualidad la termoluminiscencia tiene gran popularidad en

lo que a protección radiológica se refiere ya que encuentra muchas áreas de aplicación como lo es la medicina, arqueología, física del estado sólido, además de la dosimetría, donde ha tenido resultados fructíferos. Por lo que el principal objetivo del presente trabajo es el de proporcionar un dosímetro que cumpla con ciertas propiedades TL como lo son exactitud, alta sensibilidad, que sea económico y lo más importante, que se pueda sintetizar en el laboratorio fácilmente y que pueda medir dosis bajas de radiación.

En el primer capítulo, se hace una explicación sencilla de lo que es el fenómeno termoluminiscente (TL) y se describe uno de los posibles mecanismos que presentan estos dosímetros. También se incluye una visión de como calcular algunos de los parámetros TL, tales como la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s), basados en el análisis de la forma de la gráfica obtenida, al trazar intensidad TL vs temperatura.

Para el uso de la termoluminiscencia en el área de la dosimetría es de gran importancia conocer los materiales TL, condiciones del tratamiento térmico que se les debe dar a los mismos, así como la dependencia de la dosis y de la energía, todos estos parámetros se discutirán brevemente.

En el segundo capítulo se describe el principio básico que rige a los equipos lectores termoluminiscentes y los componentes de dichos equipos que pueden influir en la lectura de los dosímetros; incluyendo algunas innovaciones en dichos instrumentos.

Se describe brevemente la fuente de radiación utilizada tanto en la parte experimental, así como en la calibración de los dosímetros y del equipo lector.

En el tercer capítulo se presenta el método experimental para la optimización de las variables que influyen en la preparación del sulfato de calcio activado con disprosio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$) y también el intervalo de dosis en el que es de utilidad dicho dosímetro, material que por sus cualidades termoluminiscentes se utiliza cada vez más, ya que las principales ventajas de este material sobre otros dosímetros son, su alta sensibilidad y su poca pérdida de la energía absorbida.

En el capítulo cuarto, se hace el análisis de los resultados obtenidos para la optimización del dosímetro, así como la respuesta del mismo al ser expuesto a diferentes dosis de radiación y las gráficas obtenidas en cada caso, por último en el capítulo cinco se presentan las conclusiones a las que se llegaron, tales como intervalo útil del dosímetro, así como las condiciones apropiadas para la síntesis del mismo.

Capítulo II

GENERALIDADES

El rápido crecimiento en la existencia y uso de fuentes de radiaciones nucleares, hace necesario disponer de materiales que sean sensibles a la radiación y que la puedan detectar de manera inmediata.

Se conoce como dosimetría a la medida de un cambio físico o químico producido en un material por el paso de la radiación a través de él, dicho cambio es proporcional a la dosis recibida^[19].

Existen diversos procedimientos para medir la dosis de radiación absorbida, los cuales los podemos clasificar en tres grupos generales: Dosimetría física, dosimetría química y dosimetría de estado sólido.

2-1. Dosimetría Física.

En la dosimetría física la medición de la radiación se hace directamente, midiendo el cambio físico sufrido por el sistema, sin necesidad de calibrar el dosímetro, dentro de estos sistemas tenemos a la calorimetría y a la cámara de ionización^[20].

2-2. Dosimetría Química.

En la dosimetría química la dosis de radiación se determina por el cambio químico producido en un substrato estable. Para el cálculo de la dosis se requiere conocer el valor de G que se expresa como el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de

utilizada para excitar la emisión de luz, la cual tiene lugar en un cierto tiempo característico t_c después de la absorción de la radiación, tal tiempo permite clasificar los procesos luminiscentes como se puede ver a continuación: El proceso fluorescente es aquel en el que $t_c < 10^{-8}$ seg., este valor provee de una definición para el proceso ya que la emisión toma lugar simultáneamente con la absorción de la radiación y cesa inmediatamente en ausencia de ésta, sin embargo el proceso fosforescente se lleva a cabo cuando $t_c > 10^{-8}$ seg., un material que presente el fenómeno de fosforescencia, emitirá luz después de haber sido expuesto a la radiación ultravioleta, radiación ionizante o a cualquier otro agente excitante, durante este proceso, la temperatura se mantiene constante y el tiempo promedio de vida de emisión, que es el período de tiempo requerido para que la intensidad fosforescente decrezca a $(1/e)$ de su valor inicial, puede ser del orden de segundos para los materiales en estado sólido⁽²⁶⁾.

2-3.2 ' Radiofotoluminiscencia:

En el proceso de radiofotoluminiscencia la excitación se lleva a cabo mediante reacciones nucleares, rayos gamma, partículas beta, etc., en este caso el sólido es luminiscente sin irradiar. Los nuevos centros absorben luz y emiten luminiscencia a longitudes de onda mayores durante el tiempo en el que incide la luz.

2-3.3 Termoluminiscencia:

Se conoce como termoluminiscencia al fenómeno de emisión de luz visible al estimular térmicamente un sólido el cual se ha expuesto

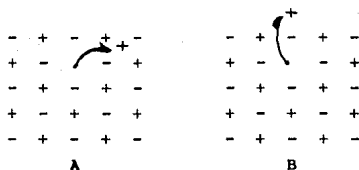


Figura 2-1. Cristal que presenta defectos,

A) Frenkel B) Schottky

2-4. Modelo Teórico del Mecanismo Termoluminiscente

Se han desarrollado varios modelos que explican el fenómeno termoluminiscente desde el punto de vista cualitativo. Los primeros en postular un modelo para este fenómeno fueron Randall y Wilkins en 1945, quienes proponen un modelo que supone que los electrones que se encuentran en estado metaestable, son llevados térmicamente a un estado excitado, del cual ellos regresan al estado base con emisión de termoluminiscencia^[19].

Posteriormente Klanses y Wise en 1946 siguieron con los estudios iniciados por Randall y Wilkins para que Lushchik (1955) e Hill (1955) continuaran desarrollando la teoría que ya habían propuesto Randall y Wilkins para los procesos bimoleculares y considerando reatrapamiento de electrones liberados. Mas recientemente Halperin y Braner (1960) evaluaron energías térmicas de activación haciendo uso ya de las curvas termoluminiscentes desarrolladas hasta esa época. En el presente trabajo solo se desarrollará el modelo base de Randall y Wilkins que describe el fenómeno termoluminiscente en forma general y sencilla.

La manera de explicar el fenómeno es utilizando el modelo de bandas de un sólido con respecto a sus niveles de energía como el que se describe en la figura 2-2.

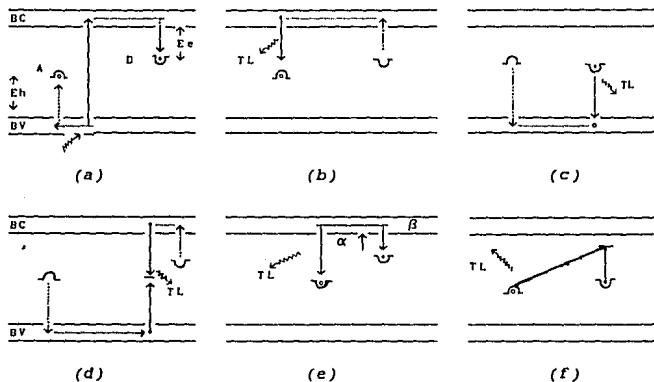


Figura 2-2. Diagrama del modelo de bandas para explicar el proceso de termoluminiscencia en un cristal aislado
a) bajo radiación b-f) procesos alternativos bajo calentamiento

donde se suponen una banda de valencia (BV), donde se encuentran localizados los electrones antes de ser excitados, una banda de conducción (BC), a donde pasan los electrones al ser excitados y permanecen en movimiento hasta recombinarse o ser capturados en un nivel energético metaestable^[23].

Si después de la irradiación se eleva la temperatura del cristal en cuestión, la probabilidad de que un electrón abandone el estado metaestable aumenta considerablemente.

Como puede observarse en la figura 2-2 los electrones localizados en la banda de valencia reciben de la radiación ionizante la energía necesaria (≈ 10 eV) para pasar a la banda de conducción. Un buen número de los electrones liberados pueden regresar a su estado base con la emisión de luz o no; así como otro tanto puede ser capturado al nivel de donador (D) con el correspondiente hueco al nivel aceptor (A). Los niveles donador-aceptor son simplemente niveles metaestables asociados con defectos del cristal (incluyendo impurezas), cuando el cristal es calentado, el electrón, el hueco o ambos (según la energía con que hallan sido atrapados) serán liberados térmicamente y la temperatura a la cual se lleva a cabo esta liberación, será una medida de la energía térmica de desactivación necesaria para que el electrón sea liberado ^[9].

El portador de carga liberado puede recombinarse con su parte opuesta todavía atrapada emitiendo termoluminiscencia como se muestra en b y c de la figura 2-2. También puede suceder que los electrones y los huecos sean liberados mas o menos simultáneamente y se recombinen en un sitio completamente nuevo llamado el centro de luminiscencia o de recombinación (figura 2-2d).

La curva de luminiscencia podrá en estos casos, representar la energía térmica efectiva de activación necesaria por el par electrón-hueco atrapado, para vencer una barrera potencial entre la trampa y el centro de recombinación ^[11].

Un portador de carga atrapado tiene una probabilidad finita de ser reatrapado (figura 2-2e). Se pueden presentar situaciones en las que los portadores liberados se recombinan directamente sin ser excitados dentro de las bandas de conducción-valencia (figura

2-2f). Según este modelo existen dos posibles caminos para que los fotones termoluminiscentes puedan ser emitidos, después de haber dado al cristal una energía E suficiente en forma de calor^[44]:

1) El electrón recibe la energía suficiente para ser llevado a la banda de conducción y moverse libremente hasta recombinarse con una trampa hoyo emitiendo un fotón termoluminiscente.

2) Al suministrar energía al cristal, la trampa hoyo que debe ser menos estable que la trampa electrón, puede moverse hasta recombinarse con un electrón atrapado emitiendo un fotón termoluminiscente.

La energía E (profundidad de la trampa), es la energía asociada con la temperatura que se necesita para que exista la emisión de fotones termoluminiscentes, al aumentar la temperatura se aumenta la probabilidad de emisión de fotones, hasta llegar a un máximo que es característico de cada fósforo.

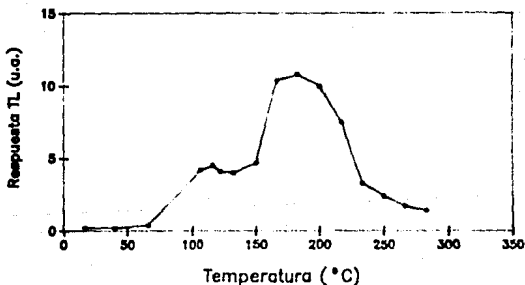


Figura 2-3. Curva termoluminiscente típica

La curva de luminiscencia es lo que mejor caracteriza a un fósforo, si en el cristal existen estados metaestables de diferente energía E_i , entonces aparecerán tantos máximos de probabilidad como estados metaestables de energía existan en el cristal (figura 2-3).

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se puede escribir el sistema simplificado de ecuaciones diferenciales de Schön, para la densidad de electrones en la trampa i ,

$$\frac{\partial h_i(t)}{\partial t} = -\gamma_i(t)h_i(t) \quad (1)$$

y la densidad de electrones en la banda de conducción,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \gamma_i(t)h_i(t) - \mu_i c_i \quad (2)$$

donde:

$\gamma_i(t)$ = Probabilidad por unidad de tiempo para que se libere un electrón de la trampa i , hacia la banda de conducción.

$h_i(t)$ = Concentración de electrones en la trampa i .

c_i = Concentración de electrones en la banda de conducción que viene de la trampa i .

μ_i = Probabilidad de transición por unidad de tiempo de los electrones hacia la banda de valencia.

Como la intensidad $I(t)$ de termoluminiscencia es proporcional al número de transiciones radiativas por unidad de tiempo y volumen durante el ciclo de calentamiento, se puede escribir:

$$I(t) = \sum I_i(t) = \sum \mu_i C_i \quad (3)$$

Si se considera que C_i , es constante, la solución de las ecuaciones (1) y (2) es la siguiente:

De la ecuación (1), se tiene,

$$\frac{\partial h_i(t)}{h_i(t)} = -\gamma_i(t) dt \quad (4)$$

haciendo la integración en ambos lados y despejando $h_i(t)$

$$h_i(t) = h_i(0) e^{-\int_0^t \gamma_i(t) dt} \quad (5)$$

como C_i es constante, de la ecuación (2) se despeja $\mu_i C_i$ de donde se tiene,

$$\mu_i C_i = \gamma_i(t) h_i(t) \quad (6)$$

sustituyendo (5) en (6) y utilizando la aproximación de la ecuación (3) se tiene:

$$I_i(t) = \gamma_i(t) h_i(0) e^{-\int_0^t \gamma_i(t) dt} \quad (7)$$

Por otro lado, la probabilidad por unidad de tiempo para que se libere un electrón de la trampa i , hacia la banda de conducción, con una profundidad de trampa E , a una temperatura T , es de la

forma ^[2]:

$$r_1(t) = s e^{-E/kT} \quad (8)$$

donde k es la constante de Boltzman y s es una constante, la cual puede variar con la temperatura. Si a la trampa se le considera como a una caja de potencial, s será del orden de la frecuencia vibracional del cristal (2000cm^{-1}) ^[23].

Sustituyendo (8) en (7),

$$I_1(t) = s e^{-E/kT} h_1(0) e^{-\int_0^t s e^{-E/kT} dt} \quad (9)$$

si se denomina β a la velocidad de calentamiento y se considera constante se tiene,

$$\beta t = \delta T / \beta \quad (10)$$

sustituyendo (10) en (9),

$$I_1(t) = h_1(0) s e^{-E/kT} e^{-s/\beta \int_0^T e^{-E/kT} \delta T} \quad (11)$$

Esta expresión, representa la curva termoluminiscente, para un fósforo que contiene trampas de una profundidad E , factor de frecuencia s y una velocidad de calentamiento β .

2-5. Determinación de la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s)

Existen varios métodos para determinar la energía de activación E y el factor de frecuencia s , los más comunes y que

describiremos brevemente aquí son: decaimiento isotérmico; diferentes velocidades de calentamiento; resplandor inicial y forma de la curva.

2-5.1 *Decaimiento isotérmico*: Este método consiste básicamente en un calentamiento rápido de la muestra, la cual ha sido previamente irradiada a una temperatura específica, posteriormente se procede a la medición del decaimiento fosforescente para lo cual se mantiene la muestra isotérmicamente a la temperatura específica⁽⁴⁰⁾. Posteriormente se traza la gráfica $\ln(t)$ vs T_m (temperatura máxima) la gráfica muestra convenientemente la siguiente relación lineal:

$$\ln(t) = T_m \left\{ \frac{[1+f(s,\beta)]\ln(s)}{T} \right\} - \ln(s) \quad (17)$$

donde T es la temperatura a la cual el fósforo decae por fosforescencia y β es la razón de calentamiento. En este procedimiento, T_m corresponde a la temperatura abajo de la cual la probabilidad de que el electrón escape de la trampa es igual a uno (figura 2-4).

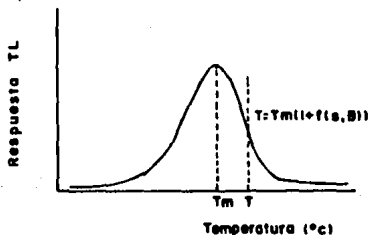


Figura 2-4. Curva típica que muestra la temperatura T a la cual la probabilidad de escape del electrón es igual a uno.

La función $F(s, \beta) \gg 1$ y dado el valor de E como:

$$E = T_m [1 + f(s, \beta)] K \ln s \quad (18)$$

En la ecuación (17) el valor de $[1 + f(s, \beta) \ln(s)] / T$ corresponde a la pendiente de la línea recta y $\ln(s)$ es una intersección. Haciendo $\ln(t)=0$ se obtiene $f(s, \beta) = (T_m - T) / T_m$.

2-5.2 *Diferentes velocidades de calentamiento:* Hoogenstraaten en 1958, propuso utilizar diferentes velocidades de calentamiento para evaluar E , basandose en la variación de T_m con la velocidad de calentamiento. De la gráfica de $\ln(T_m^2 / \beta)$ contra $1 / T_m$ se obtiene la siguiente relación lineal^[25].

$$\ln(T_m^2 / \beta) = E/K(1 / T_m) + \ln(sK/E) \quad (19)$$

La línea recta que resulta de la ecuación (19) da una pendiente igual a E/K y la intersección de $\ln(sK/E)$. La energía de activación E se puede evaluar de la pendiente y s de la intersección.

2-5.3 *Resplandor inicial:* Esta teoría fué propuesta por Garlick y Gibson en 1948, considerando una cinética de segundo orden y con la siguiente ecuación termoluminiscente:

$$I = n_0^2 s \cdot \exp(-E/KT) \left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/KT) \delta T \right]^{-2} \quad (20)$$

Para calcular E y s , este método considera básicamente que dentro de la parte del resplandor inicial ($T \ll T_m$) la razón de cambio del electrón atrapado es insignificante y por tanto la intensidad es estrictamente proporcional a $\exp(-E/KT)$, el factor de frecuencia esencialmente permanece constante a todas las temperaturas y esto no se debe a que el resplandor del pico pertenezca a diferentes niveles de trampas⁽⁴⁾. Así al dibujar una gráfica de $\ln(I)$ contra $1/T$ se obtiene una línea recta con una pendiente igual a $-E/K$. Esto es lo que hace posible la evaluación de E sin conocer previamente el valor de s , con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$E = -K \frac{\partial(\ln I)}{\partial(1/T)} \quad (21)$$

2-5.4 Forma de la curva luminiscente: Los parámetros requeridos se muestran en la figura 2-5

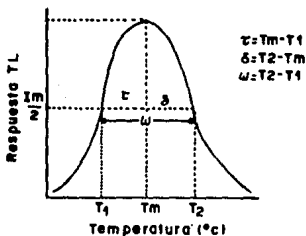


Figura 2-5. Curva de un pico termoluminiscente aislado mostrando los parámetros de la forma de la curva.

donde T_m , T_1 y T_2 son respectivamente la temperatura del resplandor en el pico y las temperaturas a cada lado de T_m .

corresponden a la mitad de la intensidad del pico.

Estas temperaturas son dependientes sobre la forma de la curva, se han desarrollado algunas ecuaciones para relacionar E con todas o algunas de estas temperaturas presentándose algunas de ellas a continuación:

* **Método de Lushchik.** Este método gráfico utiliza la parte descendiente de la curva considerando que el área de la mitad del pico es igual a el área del triángulo, teniendo idéntica altura y anchura. Para una cinética de segundo orden la expresión para evaluar E es:

$$E = 2KT_m^2 / \delta \quad (22)$$

donde $\delta = T_2 - T_m$ es la anchura hacia la parte descendiente de la curva^[31].

* **Método de Halperin-Braner.** Este método considera que el área de la mitad del pico es la misma que el área de un triángulo y para una cinética de segundo orden la expresión es:

$$E = \frac{2KT_m^2}{\tau} (1-3\Delta) \quad (24)$$

donde $\Delta = 2KT_m/E$ y $\tau = T_m - T_1$ es la anchura de la parte elevada de la curva^[21].

* **Método de Chen.** Este es un método empírico y es una aproximación del método anterior. Utilizando T_1 y T_2 y considerando que $\exp A = 1 + A$. La ecuación (24) se transforma en:

$$E = 2Kt_m \frac{1.76T_m}{\omega - 1} \quad (25)$$

donde $\omega = T_2 - T_1$ es el ancho del pico. En todos los casos el factor de frecuencia puede ser evaluado por medio de la derivada de Randall-Wilkins^[40], que es una ecuación en función de T , e igualando a cero nos queda^[15]:

$$\frac{BE}{KTm^2} = s \exp(-E/KT) \quad (26)$$

2-6 Factores que pueden afectar la curva termoluminiscente.

2-6.1 Forma, conductividad y cantidad de la muestra.

Dado que la muestra se calienta gradualmente empezando con la parte que está en contacto con la plancheta, posteriormente el calor se conduce al resto de la muestra, una cantidad muy grande de la misma, puede ocasionar que la parte que no está en contacto con la fuente térmica emita un pico termoluminiscente a baja temperatura o también puede ocurrir que se emita un pico a mayor temperatura debido a la porción de muestra que está en contacto con la plancheta. Esto traería como consecuencia que la curva termoluminiscente no estuviera bien definida. Este efecto se acentúa a velocidades de calentamiento muy altas⁽⁴³⁾.

Al trabajar muestras en polvo se debe considerar que éste no tiene la misma conductividad que los cristales, por lo tanto si se desea obtener una curva termoluminiscente con exactitud razonable se debe considerar una cantidad igual de muestra para efectuar todas las lecturas y además se debe tratar de que el polvo siempre constituya una capa delgada sobre la plancheta del detector termoluminiscente.

2-6.2 Tipos de radiación.

También se pueden producir diferentes curvas de termoluminiscencia al utilizar diversos tipos de radiación, esto se debe principalmente a que no tienen la misma energía. En la figura 2-6

se puede ver el cambio en la curva al ser expuesta a diferentes tipos de radiación como lo son los neutrones térmicos y los rayos gamma⁽¹⁰⁾.

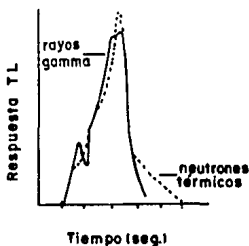


Figura 2-6. Curva de termoluminiscencia del LiF (TLD-100) al ser irradiado con neutrones térmicos y rayos gamma.

2-6.3 Nivel de exposición.

Las variaciones en los niveles de exposición algunas veces producen cambios en la forma de la curva termoluminiscente, debido

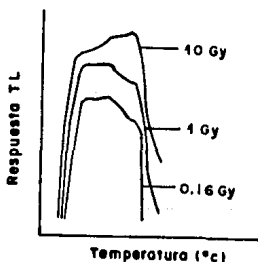


Figura 2-7. Curva de respuesta termoluminiscente de CaF₂:Dy a diferentes exposiciones de radiación.

a que no todas las trampas se saturan a la misma exposición, en la figura 2-7 se puede apreciar el cambio en la forma de la curva del $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ con diferentes exposiciones de dosis⁽¹⁰⁾.

Siempre que la respuesta del fósforo sea reproducible y constante, además de utilizar el dosímetro en forma rutinaria, este fenómeno no tendrá gran importancia.

2-6.4 Uniformidad en la velocidad de calentamiento.

Aunque la profundidad de la trampa es una característica de una imperfección dada, la temperatura a la cual aparece un determinado pico no es una magnitud fija, ya que el hecho de introducir cambios en la velocidad de calentamiento de una misma muestra tiene pronunciados efectos en la curva. Ignorando otros factores, el duplicar la velocidad de calentamiento, duplica la altura de un pico y la curva es correspondientemente mas estrecha, como se puede ver en la figura 2-8⁽¹⁰⁾.

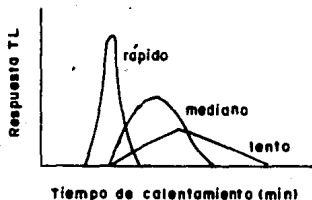


Figura 2-8. Efecto de la velocidad de calentamiento en la curva termoluminiscente

Por lo visto anteriormente, todo informe de la temperatura a la cual aparece un pico debe, considerarse en función de la velocidad de calentamiento utilizada para las lecturas del fósforo.

Para determinar la dosis absorbida, se mide la cantidad de luz emitida que corresponde a el área total bajo la curva o una parte de la misma, o bien se lee la altura de un determinado pico. En el último caso la velocidad debe ser reproducible para evitar fluctuaciones en la altura del pico al variar la misma.

2-6.5 Historia de la irradiación y calentamiento de la muestra.

Como se puede ver en la figura 2-9, un calentamiento previo a la lectura del fósforo modificará la curva del dosímetro, este tipo de calentamientos se utiliza generalmente para eliminar picos a bajas temperaturas, así como para lograr efectos de sensibilización en los mismos.

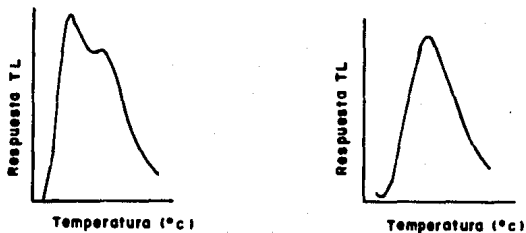


Figura 2-9. Curvas de termoluminiscencia de CaSO_4
(a) lectura sin precalentamiento
(b) lectura después de un precalentamiento de 10 min. a 100°C .

Si el fósforo se vuelve a utilizar sin el tratamiento térmico adecuado, la curva termoluminiscente puede variar; esto puede ocurrir también después de que el fósforo ha sido expuesto a cantidades muy grandes de radiación, apareciendo lo que se conoce como radiación no deseada.

2-7. Propiedades de los dosímetros termoluminiscentes

Para que un fósforo sea útil en dosimetría termoluminiscente debe de cumplir con ciertas características, a medida en que éstas se cumplan nos dará una idea de que tan adecuado resultará nuestro dosímetro para las aplicaciones que se le desee dar al mismo. La respuesta termoluminiscente de un fósforo es específica para cada material, por lo que nos puede servir para clasificarlo además de identificarlo en un momento dado. Desde este punto de vista se puede intentar preparar un dosímetro que reúna ciertas características para los fines que convengan. Los requisitos básicos entonces son los siguientes:

a) Alta sensibilidad. La sensibilidad es la cantidad de luz liberada por el fósforo por unidad de exposición a la radiación. Las características del fósforo son las que determinarán los límites en el intervalo de sensibilidad útil, además del detector de termoluminiscencia que se esté empleando para la lectura de los fósforos. En el caso de los dosímetros preparados en el laboratorio, la sensibilidad se puede ver afectada por el tratamiento a que son sometidos antes de utilizarse y también al variar la concentración de los reactivos utilizados. La sensibilidad se puede incrementar al introducir un activador^[40], en la estructura cristalina del compuesto original.

b) Curva de termoluminiscencia simple. Es la representación gráfica de la cantidad de luz emitida como una función del tiempo o de la temperatura. El área bajo la curva termoluminiscente es una constante para un material y una dosis determinados.

La curva de termoluminiscencia de un dosímetro es lo que mejor lo caracteriza; ésta presenta un número de máximos correspondientes al número y concentración de los diferentes tipos de trampas.

La aparición de picos en la curva termoluminiscente a temperaturas altas son inconvenientes ya que sería difícil distinguir entre termoluminiscencia y luz infrarroja, lo que ocasiona errores en la lectura, convirtiéndose en un problema de instrumentación. Así la aparición de picos a temperaturas bajas, implica que existen trampas en el sólido que se desocuparán fácilmente a temperaturas tan bajas como la ambiente, por lo que estos dosímetros resultan inadecuados para utilizarse en mediciones a largo plazo. Una curva de termoluminiscencia sin picos bien definidos hace difícil la selección del punto final apropiado para la integración, ya que la integral de la TL como una función del tiempo es proporcional a la termoluminiscencia total.

c) Estabilidad de las trampas. Un dosímetro será estable cuando la energía absorbida durante una irradiación previa se libera a temperatura ambiente en cantidades insignificantes comparada con la cantidad total; esta pérdida se relaciona directamente con el nivel de energía al cual se encuentran localizadas las trampas en el dosímetro. Lo ideal es que éstas se concentren a la temperatura en que aparece el pico principal en la curva TL del dosímetro, como es común que algunos electrones queden atrapados en otros niveles de energía inferior, es conveniente dar un tratamiento

térmico previo a la lectura con el fin de liberar estos electrones obteniendo así respuestas reproducibles.

d) Curvas de respuesta a la dosis. La curva ideal de respuesta de un dosímetro TL contra dosis, debe ser lineal o bien producir una línea recta en escala logarítmica, el intervalo de exposición donde es útil el dosímetro para facilitar de esta manera su calibración y su uso.

e) Independencia de la rapidez de dosis. Un buen dosímetro no debe presentar diferencia en su respuesta a una intensidad de dosis dada, aunque se varíe el tiempo de exposición.

f) Independencia de la energía. Un dosímetro tendrá buena respuesta a la energía si su respuesta por unidad de dosis o exposición muestra solo un pequeño cambio con la energía de la radiación. Este problema se puede solucionar en algunos fósforos mediante el diseño de filtros o blindajes apropiados, dependiendo de las características de cada uno.

g) Supralinealidad y tribotermoluminiscencia mínima. Estos dos fenómenos constituyen un factor negativo para el uso rutinario de los fósforos termoluminiscentes y es frecuente que se presenten en muchos de ellos. La supralinealidad se presenta en el dosímetro cuando su respuesta a la radiación deja de ser lineal con respecto al tiempo o a la cantidad de termoluminiscencia liberada. Con el fin de explicar el fenómeno de supralinealidad Suntharalingam y Cameron^[10] discuten la posibilidad de un nivel extra de atrapamiento en el modelo de bandas de energía. Muchos modelos se han desarrollado con el fin de explicar características particulares del comportamiento de un cierto material. Esto significa que el fenómeno tiene varias explicaciones plausibles

pero ninguna puede predecir observaciones experimentales hasta el momento. Otra causa alternativa relacionada con la medida de la exactitud es la tribotermoluminiscencia o captura de cargas en las trampas termoluminiscentes y se considera como la luz emitida cuando algunos materiales se someten a determinados procesos mecánicos como lo son: molido, tamizado, frotamiento y manipulación. Muchos fósforos exhiben este fenómeno, el cual puede causar muchos errores si no se le considera. Este es más problemático para muestras en polvo que en aquellos materiales en forma cristalina, debido a que interviene un constante movimiento lo que provoca fricción, se ha supuesto que su eliminación se puede obtener mediante el uso de una atmósfera libre de oxígeno durante el tiempo de lectura ya que se cree que la presencia del oxígeno es necesaria para obtener una respuesta tribotermoluminiscente significativa; por esta razón la lectura se desarrolla en una atmósfera de nitrógeno o argón. Estos dos fenómenos constituyen factores negativos para el uso de los dosímetros.

Otras características son:

- h) Espectro de emisión TL en el intervalo de 3000-6000Å.
- i) Fácil preparación, economía y reutilización.

2-8. Generalidades sobre el sulfato de calcio
activado con disprosio como dosímetro II

La curva termoluminiscente del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ presenta un pico principal a 220°C y su espectro de emisión consiste básicamente en dos picos a 480 y 570nm. Los fósforos expuestos a miles de Grays estan

dominados principalmente por un pico a 220°C y los fósforos que están expuestos a dosis más elevadas se ven dominados prácticamente por un pico a 250°C; el cual incrementa la supralinealidad, siendo dominado en su totalidad por este pico a una dosis de 10⁶Gy. El dosímetro tiene una respuesta lineal hasta 10⁵Gy y con dosis mayores a ésta llega a la supralinealidad. Se pueden ver signos de saturación a dosis de 10⁷Gy^[48].

Los datos presentados por Mc Dougall^[33] sobre este fósforo muestra respuesta lineal hasta 2*10⁵Gy y supralineal hasta 2.5*10⁵Gy.

Becker para este dosímetro midió exposiciones de ≈ 30mGy, con una desviación estándar de 100 a 1000mGy $\sigma \approx \pm 4\%$ y $\sigma \approx \pm 2\%$ para dosis que exceden 2*10³mGy^[8].

Mc Dougall encontró que para energías mayores de 10³Kev se tiene una respuesta constante, observando una fuerte dependencia a bajas energías del fotón^[33].

Por otra parte Yamashita publicó que la respuesta del fósforo a energías de 60Kev es 1.4 veces la de la radiación gamma de ⁶⁰Co^[48].

También se ha observado que el CaSO₄:Dy tiene un decaimiento en el pico principal de 1-2% en un mes y de 5-8% en 6 meses para radiación gamma^[34], conservando la muestra en la obscuridad y con una exposición mensual a la luz del 5%.

El pico a 80°C se pierde en pocas horas y el pico a 120°C en solamente unos días.

La tribotermoluminiscencia que presenta el CaSO₄ es menor por un factor de 5 que la del LiF:Mg al comparar las alturas de los picos de las curvas termoluminiscentes y en un factor de 30 cuando se

comparan las sumas de la luz.

Una hora de exposición a la luz del sol equivale a una exposición a los rayos gamma de aproximadamente 10^3 mGy^[27].

El fósforo presenta una eficiencia constante para más de 100 irradiaciones después de que se le dió el tratamiento térmico adecuado para borrar la información del fósforo^[48].

Chandra encontró que se puede medir la radiación UV para el CaSO₄:Dy entre $4 \cdot 10^2$ y $4 \cdot 10^4$ erg/mm² linealmente; la curva resultante de dicha irradiación exhibe tres picos a 145, 215 y 365^oC, se observa una dependencia al aumentar la sensibilidad 300 veces cuando la longitud de onda disminuye de 250 a 200nm^[14].

Una de las principales ventajas del sulfato de calcio activado con disprosio, es que presenta una sensibilidad muy alta, es por eso que se eligió dicho material para llevar a cabo este trabajo de tesis, además de que es un dosímetro que se ha estudiado previamente.

A continuación se presenta una tabla mostrando la sensibilidad relativa del CaSO₄:Dy comparada con otros dosímetros termoluminiscentes

Detector	Forma	Medida	Sensibilidad
LiF:Mg,Ti (TLD-100)	Cristales	3x3x1 mm ³	1.0
CaF ₂ :Dy	Cristales	3x3x1 mm ³	20.0
LiF:Mg,Ti	En teflón	6mmx0.4mm	0.25
CaSO ₄ :Dy	En teflón	6mmx0.4mm	10.0
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	En teflón	6mmx0.4mm	0.005

Tabla 2-1. Sensibilidad relativa de algunos fósforos TL a gammas de Cobalto-60

Fósforo	Sensibilidad rel. a LiF	Fondo (mR-γ-equiv)
LiF:Mg,Ti (TLD-100)	1.0	2
CaF ₂ :Dy	4.3	2
LiF:Mg,Ti	30.5	1
CaSO ₄ :Dy	31.0	0.1
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	38.0	0.2

Tabla 2-2. Respuesta a radiación gamma de fósforos TLD

Capítulo III
INTRUMENTACION ASOCIADA

En el Instituto de Ciencias Nucleares se cuenta con dos irradiadores gamma de ^{60}Co , que son el Gammabeam-651PT y el Gammacell-200.

3-1. El Gammacell-200.

El gammacell-200 es un irradiador con 3650 Ci nominales de ^{60}Co , consiste básicamente de una fuente de forma anular, un blindaje de plomo alrededor de la fuente y una cavidad cilíndrica (émbolo) que se mueve verticalmente a través del centro de las fuentes con una cámara de irradiación de 13.9cm de largo por 8.9cm de diámetro, donde se coloca la muestra a irradiar desde afuera. Pueden introducirse hasta la cámara muestras líquidas ó gaseosas. Las conexiones mecánicas y eléctricas son por la parte superior del émbolo de la unidad, como se puede ver en la figura 3-2

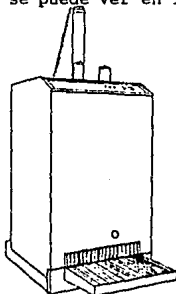


Figura 3-2. Gammabeam-200

3-2. Equipo lector termoluminiscente.

El equipo necesario para llevar a cabo la lectura

termoluminiscente puede ser muy simple o se puede utilizar con instrumentos más sofisticados, de acuerdo a las aplicaciones específicas que se deseén.

El núcleo de todos los diseños es el sistema de detección, la unidad de control de temperatura y la estufa o calentador.

Se describirán a continuación algunos de los componentes necesarios para la detección de la termoluminiscencia^[28,36].

El proceso de calentamiento de los dosímetros generalmente se divide en tres etapas diferentes para su estudio, que son:

El 1) pre-calentamiento, 2) la lectura en sí y 3) el post-calentamiento.

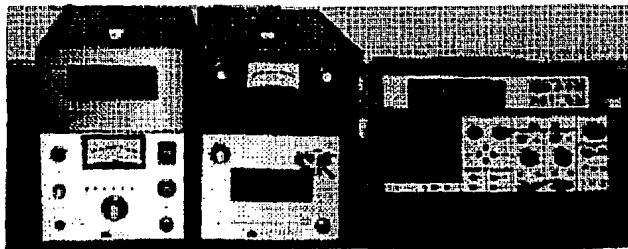
El *precalentamiento* se aplica para remover los picos de la curva de luz más bajos, es decir, con el propósito de vaciar las trampas de baja energía ya que por debajo de los 100°C están sujetos a un fuerte desvanecimiento.

El procedimiento de *post-calentamiento* se efectúa con el fin de borrar o remover la señal residual del dosímetro y/o restaurar la distribución de las trampas en la red cristalina del mismo para que se pueda utilizar nuevamente.

Los pasos anteriores se llevan a cabo utilizando generalmente mufas, en algunos casos se puede combinar para que sólo se efectúe un ciclo de calentamiento en 1) y 2), pero para esto el instrumento de lectura debe estar programado previamente.

Cuando se trata de investigaciones es importante que la respuesta entre la temperatura y el tiempo sea lineal, pero en medidas rutinarias esta relación es demasiado lenta, por lo que es preferible hacer un incremento rápido en la temperatura aunque la respuesta no sea lineal.

El crióstato es necesario para obtener las gráficas de la respuesta termoluminiscente entre temperaturas que van desde temperatura ambiente (20°C) hasta temperaturas cercanas a los 600°C, el crióstato contiene una cámara que encierra al calentador, un gas de llenado de la cámara, el cual debe ser de alta pureza; comunmente se utiliza nitrógeno o argón. Una consideración que se debe tomar en cuenta para el diseño de la cámara es la posición del detector de luz, que generalmente es un tubo fotomultiplicador, con respecto a la muestra. El tubo fotomultiplicador debe estar suficientemente cerca de la muestra para que de esta manera se tenga una buena colección de luz, teniendo cuidado de que no quede tan cerca que pueda ser dañada por el calor emitido por la plancheta. La siguiente figura muestra el equipo lector termoluminiscente.



*Figura 3-2. Equipo lector termoluminiscente
modelo Harshaw 2000*

La parte más crítica del crióstato es la plancheta, que es una lámina delgada con dimensiones típicas de 0.025cm por 1-2cm por

4-5cm. El método más común para elevar la temperatura de la plancheta es mediante el paso de corriente eléctrica a través de ésta. La baja inercia de la plancheta origina velocidades de calentamiento altas ($10^{\circ}\text{C}/\text{seg.}$), lo cual facilita eficazmente el enfriado al finalizar la lectura.

Para medir la intensidad de la emisión termoluminiscente, el dispositivo más conveniente es el tubo fotomultiplicador del cual hay dos métodos posibles de operación, los cuales son el de corriente directa y conteo de fotones.

Dentro del método de corriente directa la mayoría de los tubos fotomultiplicadores utilizados en aplicaciones termoluminiscentes tienen algunos diodos (6-14) y ventanas de aproximadamente 52mm de diámetro. La sensibilidad que se pueden obtener con estos cátodos es de $70\text{-}100\mu\text{A}/\text{lumen}$ aproximadamente, y del ánodo es de $2000\text{A}/\text{lumen}$ aproximadamente. Generalmente la corriente del ánodo es amplificada y leída posteriormente en un picómetro y la señal obtenida es transformada por un convertidor análogo-digital para ser archivada en la memoria de una computadora para que analice los datos. Los fotocátodos más comunes son los bioalcalinos, estos son importantes ya que son la parte más esencial de los tubos fotomultiplicadores, generalmente son de KCs ó RbCs, estos materiales tienen una alta ganancia, pero tienen un gran inconveniente ya que presentan respuesta espectral, generalmente los fotocátodos bioalcalinos tienen una respuesta aguda en 420nm, lo cual corresponde a una máxima emisión de longitud de onda de muchos fósforos termoluminiscentes por lo que se ve limitado el uso del tubo fotomultiplicador en la detección de regiones de longitud de onda corta.

Los materiales del fotocátodo tienen la tendencia de producir electrones mediante la emisión termoiónica y aun estando en ausencia de luz presenta una corriente de 10^{-9}A aproximadamente. Esta corriente oscura conocida también como ruido se puede reducir mediante el enfriamiento del tubo durante su uso sin la necesidad de perder sensibilidad. Otro de los problemas de los tubos fotomultiplicadores es su envejecimiento, es decir que la sensibilidad decrece progresivamente con el uso o simplemente por la edad del mismo. Para cerciorarse de tal envejecimiento y de esta manera conocer la sensibilidad del tubo fotomultiplicador se debe hacer una calibración constantemente con una fuente de luz calibrada, con una muestra radiactiva o también es posible utilizar cristales como por ejemplo NaI:Tl.

Dentro del método de conteo por fotones se involucra el procesamiento digital de la corriente en pulsos del ánodo que corresponden a la interpretación individual de los fotones en el cátodo. Cada fotón que incide en el cátodo produce un pulso de electrones en el ánodo, cada uno de estos pulsos duran varios nanosegundos y puede haber más de 10^6 arribando por segundo. Los pulsos pueden ser contados en intervalos de tiempo establecidos. El total de cuentas durante un cierto periodo es una medida del número de fotones que interactúan con el cátodo. Un convertidor digital analógico se puede utilizar para convertir la señal y usar gráficas representativas del fenómeno en cuestión, mientras que la salida digital proveniente del contador puede ser procesada por una computadora para su análisis. Este método tiene gran utilidad para medidas de bajas intensidades de luz y también resulta muy provechoso por su baja razón de señal de ruido que lo hace muy

sensible (Beta secondary Standar).

En este trabajo se utilizó un osciloscopio digital a la salida del detector termoluminiscente, dicho aparato da opciones para almacenar las señales en disco y posteriormente ser analizadas en una computadora PC.

Para el análisis de las gráficas se utilizó el paquete de lotus 123 y un programa de conversión para que se puedan leer en dicho paquete.

Capítulo IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL

4-1. Calibración de la fuente de radiación de ^{60}Co
Gammacell-200

Con el fin de conocer exactamente la exposición a la cual fueron expuestos los dosímetros en estudio, en la fuente de radiación de ^{60}Co , Gammacell-200, se hace una calibración de la misma con un dosímetro que generalmente es primario como lo son las cámaras de ionización de gases o los calorímetros, o en su defecto hacerla con un dosímetro que aunque no es primario, se conoce el comportamiento exacto que sigue dicho material. Este es el caso del dosímetro de Fricke, el cual se utilizó en este trabajo.

La calibración de cualquier fuente de radiación, consiste básicamente en irradiar el dosímetro a diferentes dosis de exposición, posteriormente se traza la gráfica de la respuesta del fósforo contra el tiempo de irradiación. Una buena calibración dará como resultado una línea recta o conduce a la misma cuando se hace la gráfica en forma logarítmica.

El Gammacell-200 se calibró con el dosímetro de Fricke, que es una solución de sulfato ferroso en ácido sulfúrico, los tiempos elegidos fueron: 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 180 min, una vez que ya se irradió la solución, se leyó en un espectrofotómetro UV a 304nm, obteniéndose como resultado la densidad óptica DO del Fe^{3+} producido, el cual nos permite conocer la dosis si sustituimos en la siguiente fórmula: $D = 278 (DO)$, obteniéndose la dosis de exposición en Gy directamente, a continuación se presentan los

resultados en la figura 4-1.

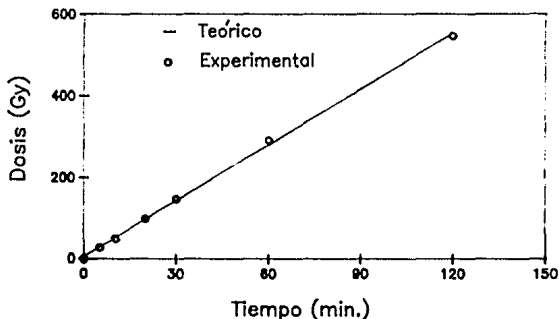


Figura 4-1. Gráfica de la calibración del Gammacell

4-2. Calibración del Detector Termoluminiscente

Para cualquier dosimetría que pretenda ser confiable y exacta es necesario que la instrumentación asociada con la misma sea calibrada, en el caso de la dosimetría termoluminiscente cualquier variación en el equipo nos arroja resultados totalmente diferentes^[34].

4-2.1 Fuentes de error.

Las principales fuentes de error en un equipo termoluminiscente, se clasifican en: variación en la sensibilidad del detector, variaciones en la eficiencia de colimación de la luz emitida por el fósforo, variaciones en el ciclo de calentamiento y variaciones en la corriente oscura^[41].

* *Variación en la sensibilidad del detector:* esta variación es la sensibilidad a la señal de salida por unidad de luz que entra al detector. Los errores más comunes generalmente son: i) agotamiento del detector y ii) cuando la señal de salida no es linealmente proporcional a la luz que entra al detector.

* *Variaciones en la eficiencia de colimación de la luz emitida por el fósforo:* los detectores se diseñan de tal forma que una fracción constante de la luz emitida por un cierto tipo de fósforo llegue al detector de esta manera los posibles errores son: i) variaciones en la posición del fósforo con respecto al detector y ii) variaciones en las propiedades ópticas del fósforo y en el camino que tiene que viajar para llegar al detector.

* *Variaciones en el ciclo de calentamiento:* al fósforo se le debe aplicar un calentamiento perfectamente controlado, esto se debe a que en la mayoría de los casos la emisión termoluminiscente es fuertemente dependiente del tratamiento térmico que se le dé al dosímetro. Dos de los métodos por los que se puede llevar a cabo el calentamiento son^(10, 47): 1) Método indirecto, consiste en poner el dosímetro sobre una plancheta que se calienta por medio de corriente eléctrica o haciendo pasar gas sobre él. 2) Método directo, consiste en calentar el dosímetro por ultrasonido, infrarrojo ó un dieléctrico.

Para uso comercial el método que se utiliza comunmente es el indirecto, en el cual pueden existir errores como lo son: transferencia de calor del medio de calentamiento al fósforo y también el ciclo de calentamiento.

* *Variación en la corriente oscura:* ésta se define como la lectura obtenida cuando un fósforo no irradiado es leído. Aún cuando esta

lectura esta asociada al dosímetro una gran parte se debe al instrumento de lectura en sí, la cual proviene de: i) ruido en el detector. ii) radiación infrarroja de áreas que están sujetas a calentamiento y iii) quimiluminiscencia (luz emitida durante la oxidación de impurezas orgánicas).

Para la calibración del detector se deben mantener todos los parámetros constantes una vez que ya se eligieron, ya que el variar cualquiera de ellos implicaría una nueva calibración. Un parámetro importante es la razón de la rapidez de calentamiento que se le da al dosímetro, a continuación se presenta la gráfica de temperatura contra tiempo de integración (figura 4-2)

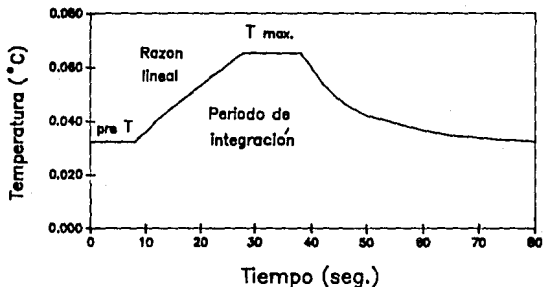


Figura 4-2. Gráfica de calentamiento contra tiempo del detector termoluminiscente

que se obtuvo del detector utilizado en este trabajo, en la cual se puede ver la temperatura máxima, la temperatura de precalentamiento y la razón lineal de la temperatura, con la que se calcula la razón de calentamiento del detector. Para la integración de la respuesta termoluminiscente se utilizó un

periodo de 30seg. y la máxima temperatura se fijó en 300°C.

Otros de los parámetros que se tomaron en cuenta antes de leer los dosímetros, fue la corriente oscura del detector y el ruido del mismo, con el fin de evitar éstos problemas se hacían 10 lecturas de cada uno de los parámetros anteriores antes de leer el fósforo, conociendo así cual es la emisión que se debe realmente al dosímetro.

4-3. Optimización del método de obtención del dosímetro de sulfato de calcio activado con disprosio

Este trabajo surgió de la necesidad de contar con un dosímetro para ser utilizado con fines biológicos y ambientales capaz de medir bajas dosis, además de que fuera altamente sensible y que la pérdida de la energía adquirida por el material TL, debido al paso de la radiación con respecto al tiempo, fuera insignificante. De esta manera se eligió el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ya que es un material que presenta las características anteriores.

4-3.1 Método de preparación.

Para la optimización del método de preparación del dosímetro se tomaron como base los trabajos previos de Yamashita^[48] y Becker^[7], estos métodos se describen a continuación:

* Método de Yamashita: se mezcla $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con Dy_2O_3 de manera que la concentración del último sea 0.1 mol % y se disuelven en H_2SO_4 . El ácido se evapora a 300°C, para que la evaporación sea completa se utiliza un tratamiento en la mufla a 700°C durante algunas horas. Los cristales son molidos en un mortero y

posteriormente tamizados en mallas de 100-200 μ ^[48].

* Método de Becker: se disuelven 75mg de Dy₂O₃ en algunos ml de H₂SO₄ diluido, agregando a la solución 250ml de H₂SO₄ concentrado. Se calienta a 250°C para agregar 34.4g de CaSO₄·2H₂O al ácido caliente. Se lleva a evaporación a 300°C por un tiempo aproximado de 5 horas. Después de un tratamiento en la mufla de 1 ó 2 horas a 700-750°C, se utilizan los cristales que sean retenidos entre mallas de 100-300 μ ^[7].

Se reprodujeron ambos métodos con el objeto de conocer si las diferencias marcadas en las técnicas, provocan diferencias en las respuestas de los dosímetros.

La evaporación se llevó a cabo en un sistema sellado, el cual consta de dos matraces, un refrigerante y una canastilla para llevar a cabo el calentamiento. Con el fin de evaporar el ácido, se le hace pasar una corriente de aire purificado al matraz que contiene la muestra.

Después de un análisis cuidadoso de los parámetros experimentales que pudieran influir en las propiedades finales del fósforo discutido en este trabajo, se llegó a la conclusión de que las variables experimentales más importantes que tenían que ser optimizadas son las siguientes:

4-3.2 Variables que influyen en las propiedades del fósforo

Variable	Intervalo estudiado
i) Temperatura de incorporación del Dy al CaSO ₄	De 200 a 300°C
ii) Temperatura en la mufla	De 400 a 900°C

- iii) Tiempo de secado en la mufla De 30 a 120min
 iv) Cantidad de H_2SO_4 conc. De 50 a 150ml
 v) Concentración de Dy_2O_3 con respecto al $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ De 0.01 a 5mol%

Para seleccionar la parte más adecuada u óptima, del intervalo estudiado en cada una de las variables, es decir que la respuesta sea la más alta. El criterio que se utilizó en este trabajo para juzgar la calidad del fósforo obtenido fue cuando cumplieran satisfactoriamente las siguientes condiciones:

- * La pérdida de la energía absorbida con respecto al tiempo debe ser lo más baja posible.
- * La respuesta termoluminiscente debe ser la más alta posible, es decir que tenga mayor sensibilidad.
- * El pico principal de la curva de TL se debe encontrar a una temperatura entre 200 y 250°C.

Para la cantidad fija de 20g de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se presentan en la tabla siguiente las cantidades de Dy_2O_3 que se utilizaron para las diferentes concentraciones.

Concentración de Dy_2O_3 en el dosímetro (mol%)	Cantidad de Dy_2O_3 utilizada (g)
0.01	0.00434
0.05	0.02172
0.1	0.04344
0.2	0.08689
0.5	0.21722
1.0	0.43443
2.0	0.86886
5.0	2.17216

Tabla 4-4. Concentraciones de Disprosio

El tiempo promedio para la síntesis de los cristales a diferentes concentraciones fue de una semana y el rendimiento obtenido fue

prácticamente del 100%.

Una vez que ya se tuvieron todas las concentraciones deseadas para su estudio, se procedió al molido y tamizado de los cristales, con el fin de homogeneizar el tamaño de los mismos. Se utilizaron mallas de 180, 150, 125 y 106 micras. La respuesta TL obtenida con los diferentes tamaños de cristal, no tiene gran diferencia, por lo que se decidió utilizar los cristales retenidos, en la malla de 125 μ , por ser los cristales mejor formados. Los fósforos obtenidos se colocaron en frascos ambar pequeños con el fin de que no les afecte la luz, para posteriormente ser irradiados a diferentes dosis en una fuente de rayos gamma de ^{60}Co , Gammacell-200. Los tiempos que se irradiaron los cristales de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ se encuentran en el intervalo de 5-180min, después de cada tiempo de irradiación se leyeron en un detector termoluminiscente modelo Harshaw 2000-A, el cual tiene un integrador automático modelo Harshaw 2000-B. Las lecturas obtenidas están dadas en μC ó nC según la energía con que se les haya irradiado.

Para obtener las gráficas termoluminiscentes se le adaptó al equipo un osciloscopio modelo Nicolet 310, el cual digitaliza las señales para que posteriormente se puedan leer con un programa de Lotus.

Para poder utilizar nuevamente los cristales se les somete a un tratamiento térmico, éste consiste en calentar el dosímetro a 400°C durante 90min y a 100°C por 120min. con esto se tiene la seguridad de que se les ha borrado totalmente la información a los dosímetros.

Capítulo V

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5-1 *Temperatura de incorporación:* La temperatura de incorporación es aquella a la cual se calienta la mezcla formada por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Dy_2O_3 + H_2SO_4 para que se lleve a cabo la introducción del Dy a la red cristalina del CaSO_4 . El encontrar la temperatura adecuada fue crítico, pues se tienen que balancear dos factores que actúan en forma opuesta. Por un lado se tiene que la sensibilidad del dosímetro aumenta al incrementar la temperatura de incorporación; pero por otro lado se tiene que la pérdida de la energía absorbida por el dosímetro es mayor cuando la temperatura disminuye. Se consideró que la temperatura apropiada es $300 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Esta temperatura se eligió en base a que a temperaturas mayores se presenta el problema de que los cristales se tornan de color negro y la incorporación del disprosio no se lleva a cabo correctamente, ya que la energía suministrada es tan alta que al momento de iniciarse la precipitación de los cristales de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$, la mezcla se proyecta fuera del matraz.

5-2 *Tratamiento térmico post precipitación.*

a) *Temperatura en la mufla:* Después de que se llevó a sequedad la mezcla formada por el sulfato de calcio, el ácido sulfúrico y el óxido de disprosio, los cristales obtenidos se colocaron en una caja petri y se les dió un tratamiento térmico en la mufla con el fin de eliminar en su totalidad el H_2SO_4 , además de difundir los iones Dy^{3+} hasta los lugares más adecuados de la red cristalina del CaSO_4 ; lo que posteriormente dará a estos cristales mejores propiedades TL.

El tratamiento elegido fue de 400°C, ya que a temperaturas menores en la mufla, la energía térmica proporcionada no es suficiente para que todos los iones se difundan a las trampas adecuadas. Asimismo, a temperaturas superiores a 400°C la energía es tan alta que los iones del activador no pueden retenerse en las trampas óptimas, siendo atrapadas en trampas menos profundas.

5-2.b) *Tiempo de secado en la mufla:* Después de que los cristales se sacaron del matraz una vez evaporado el ácido, es necesario someterlo a una temperatura más elevada, la cual fue establecida a 400°C, con el fin de eliminar los restos de ácido que pudieran permanecer en el CaSO₄:Dy. Dado que no se presenta ninguna diferencia en la respuesta TL al variar el tiempo en la mufla se consideró que 60min. eran suficientes para evaporar totalmente el ácido. Además de que el pH en la solución fue de 6.5 lo cual indica que ya no hay ácido remanente en los cristales.

5-3 *Cantidad de H₂SO₄:* La siguiente variable que se estudió fue la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para que se logre la incorporación óptima del disprosio en la estructura cristalina del sulfato de calcio. Manteniendo fija la concentración del disprosio y del sulfato de calcio se utilizaron diferentes cantidades de ácido sulfúrico concentrado: 50, 80, 100, 120 y 150ml. Se observó que no se presenta ningún cambio en la respuesta TL al variar la cantidad de ácido, excepto que con cantidades muy pequeñas no se mezclan completamente los reactivos, y con cantidades mayores el proceso es más lento, por lo que solo por cuestiones económicas y de tiempo se decide utilizar 100ml de H₂SO₄.

5-4 *Concentración de disprosio:* Por ésta se entiende, la cantidad en $\frac{1}{2}$ mol, que se tiene del activador (Dy³⁺) en el sólido de

CaSO₄. El efecto de la concentración de disprosio se estudió en el intervalo comprendido entre 0.01-5mol% de Dy₂O₃.

Los puntos de cada gráfica son el promedio de 5 mediciones cada una, esto se realizó con el fin de observar que tan reproducible era cada dato, encontrándose que no había gran desviación del valor promedio.

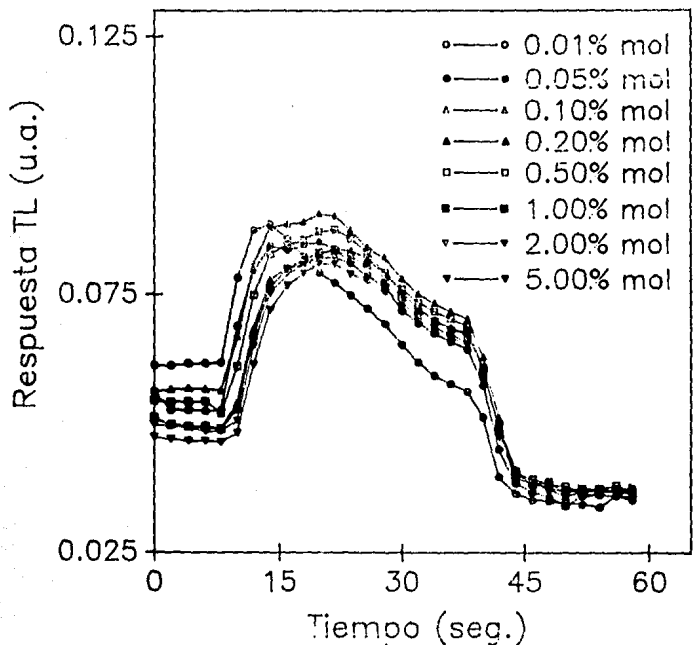
De las gráficas (5-1 y 5-2) se observa que los fósforos preparados con cantidades comprendidas entre 0.05 y 0.1% mol de Dy₂O₃, tienen una respuesta máxima a la radiación. Concentraciones menores fueron insuficientes para agotar la capacidad del CaSO₄ para la formación de centros termoluminiscentes; y concentraciones mayores al intervalo señalado como óptimo provocan distorsiones en la malla cristalina del sulfato de calcio, de tal manera, que un número considerable de los iones del activador, quedan ocupando lugares en la red que no corresponden a aquellas que dan buenas características TL.

El efecto que tiene la concentración del activador sobre la forma de la curva, se manifiesta como un ligero corrimiento de la respuesta TL. Este fenómeno puede verse en las siguientes gráficas (5-1 y 5-2). Sólo se presentan para 5 y 30 minutos de irradiación ya que todas las gráficas son similares. La concentración de 0.1% mol resultó ser la óptima; presentando el pico máximo a una temperatura de 220°C. Este efecto es de los más críticos para la optimización del dosímetro.

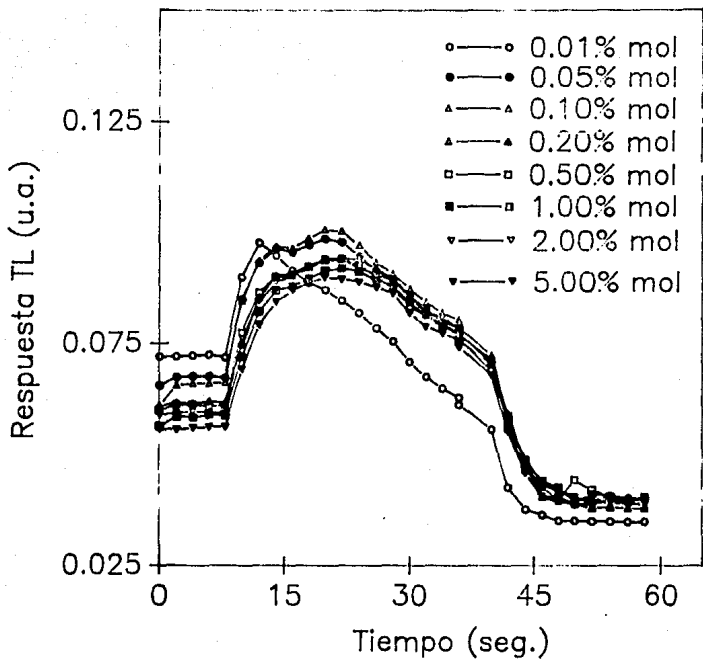
5-5 *Intervalo de dosis de exposición:* La respuesta TL también depende fuertemente de la dosis a la que estuvo expuesto el fósforo. Para este estudio el intervalo elegido fue de 5 a 120min a una exposición de dosis de 291.5 Gy/h. El aparato lector

presentó problemas de saturación para algunos fósforos con dosis desde 300Gy como se puede ver en la gráfica de respuesta TL contra tiempo de irradiación (5-3), se tiene una parte lineal hasta 30 minutos de irradiación.

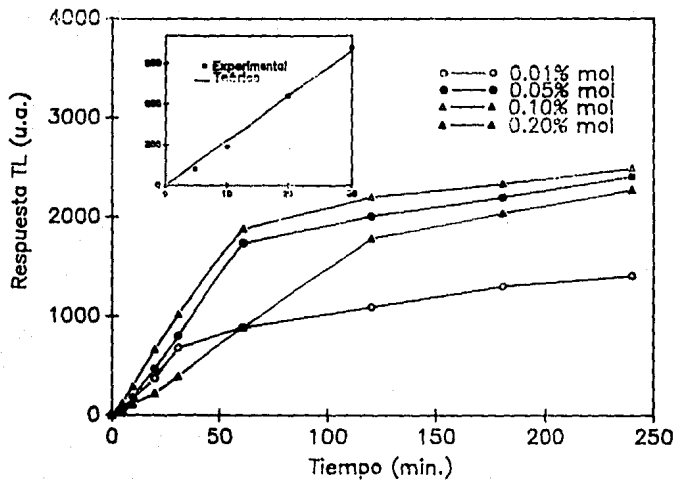
Se presenta la concentración de 0.1% mol solamente ya que todas las gráficas obtenidas son similares.



5-1. Gráfica de respuesta termoluminiscente contra tiempo de integración del equipo lector.
Irradiado 5 minutos



5-2. Gráfica de respuesta termoluminiscente contra tiempo de integración del equipo lector.
Irradiado 30 minutos



5-3. Gráfica de respuesta termoluminiscente contra tiempo de irradiación.
Concentración 0.1 % mol

Capítulo VI

CONSIDERACIONES FINALES

En este trabajo se llevó a cabo la optimización de las variables experimentales que de una manera determinante influyen en las propiedades dosimétricas del fósforo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, uno de los materiales termoluminiscentes más utilizados en la actualidad para dosimetría.

La respuesta de los fósforos obtenidos en este trabajo se compara favorablemente con los resultados publicados. Simultáneamente a la buena calidad lograda es de recalcar el alto grado de reproducibilidad que se obtuvo en la respuesta de los fósforos, con resultados estadísticos satisfactorios, esto representa una gran ventaja ya que es bien conocido que la falta de esa reproducibilidad constituye un serio problema en el uso rutinario de la mayoría de los materiales termoluminiscentes.

Las variables experimentales que se estudiaron en este trabajo son:

- I. Temperatura de incorporación del Dy en el CaSO_4 (de 200 a 300°C).
- II. Temperatura en la mufla (de 400 a 900°C).
- III. Tiempo de secado en la mufla (de 30 a 120min).
- IV. Cantidad de H_2SO_4 (de 50 a 150ml).
- V. Concentración de Dy_2O_3 respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de 0.01 a 5% mol).

El análisis de los resultados obtenidos en este estudio, nos permite hacer las siguientes observaciones.

1. Con la optimización del método de preparación del fósforo

se logra obtener un material con propiedades termoluminiscentes adecuadas para ser utilizado como dosímetro personal con una alta sensibilidad y poca pérdida de la energía.

2. El dosímetro obtenido, resultó ser económico, por ser sintetizado en el laboratorio .

3. El dosímetro es de utilidad para medir dosis bajas de radiación del orden de 20 Gy.

4. Es de gran importancia contar con un equipo lector que sea capaz de detectar dosis superiores a 300 Gy para evitar que el aparato se sature. Esto es importante para conocer el intervalo real en el que el dosímetro es útil.

5. La manipulación del dosímetro en forma de polvo es difícil, aunque reproducible, por ello se sugiere realizar un estudio sobre la preparación de pastillas del fósforo embebido en teflón.

REFERENCIAS

- 1). Abedin-Zadeh, R. Proc. of 3rd Internat. Conf. on Luminescence Dosimetry, Riso. 41 (1971).
- 2) Adirovitch, E. I. J. Phys. Rad. 17 , 705, (1956).
- 3). Attix, H. F. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. John Wiley & Sons. USA (1986).
- 4). Azorin, N.J. Salvi, R. Nuclear Instruments and Methods. 175 , 81, (1980).
- 5). Azorin, N.J. Gutiérrez, C.A. Martínez, A.C. Radiation Effects 84 , 263, (1985).
- 6). Azorin N.J. Gutiérrez A. Nucl. Tracks, 11 , 167, (1986).
- 7). Becker, K. Nuclear Inst. Meth., 104 , 405 (1972).
- 8). Becker, K. Health Phys., 27 , 321 (1974).
- 9). Bjergbakke, E. Sehested, K., Advan. Chem. Ser. 81 , 579 (1968).
- 10). Cameron, J. R., Thermoluminescence Dosimetry. Univ. of Wisconsin. London (1968).
- 11). Campos, L.L. Appl. Radiat. Isot. 39 , 233, (1988).
- 12). Chandra, B. Proceeding Nat. Symposium on TL and Appl. Bombay India (1975).
- 13). Chandra, R. Bhatt, R. Nuclear Instruments and Methods. 164 , 571, (1979).

- 14). Chandra, R.B. et al. International Journal of Applied Radiation and Isotopes 32 , 553, (1981).
- 15). Chen, J. R. Appl. Phys. 40 , 570 (1969).
- 16). Connolly J. T. Fundamentos de Ingeniería Nuclear. Limusa. México (1983).
- 17). Dekker, A. J. Solid State Physics. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962).
- 18). Dougall, Mc. Health Physics 25 , 6, 612, Dec (1973).
- 19). Eggermont G., et al, National and International Standardization of Radiation Dosimetry. 2 , 317, IAEA-SM-222/42 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978).
- 20). Fricke H. y Hart E. J. In Radiation dosimetry, 11 , 167 (1966).
- 21). Halperin, A y Braner, A.A. Phys. Rev. 117, 408 (1960).
- 22). Harshaw, Instruction Manual. Thermoluminescence detectors, models 2000-A y 2000-B.
- 23). Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure. 2nd Ed. New York, D. Van Nostrand (1950).
- 24). Holm N. W. y Berry, R. J., Manual on Radiation Dosimetry 83, Marcel Dekker, New York, (1970).
- 25). Hoogenstraaten, W, Philips Res. Rept., Eindhoven, 13 , 515 (1958).
- 26). Horowitz, S. Y. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry Volume I and II. CRC Press, Inc. (1984).
- 27). Johnson-Pentreath, R. Nuclear Power Man And The Environment. Taylor and Francis LTD. The Wykeham Science Series. London (1980).

- 28). Julius, H.W. Applied Thermoluminescence Dosimetry. Ed. Adam Hilger, Bristol, Britain (1981).
- 29). Lankshmanan, A.R. et al. Radiation Protection Dosimetry. 22 , 173, (1988).
- 30). Lovell, S. An Introduction to Radiation Dosimetry. Cambridge University Press. (1979).
- 31). Lushchik, C.B. Sov. Phys. JETP, New York 1 , 390 (1956).
- 32). Mattheus, W,R, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 33 , 1159 (1982).
- 33). Mc Dougall. Health Physics 25 , 6, 612 Dec. (1973).
- 34). McKeever, S.W.S. Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press. (1985).
- 35). Muñoz Picone, E. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM. (1970).
- 36). Oberhofer, M. Applied Thermoluminescence Dosimetry. Ed Adam Hilger, Britain, (1981).
- 37). Pedraza, C, L. Dosimetría ambiental con detectores de estado sólido termoluminiscentes. Tesis UNAM (1978).
- 38). Pentreath, R.J Nuclear Power, Man and the Environment. Taylor & Francis LTD, London (1980).
- 39). Piesch, E. y Burgkhardt, B. Proc of 5th Internat. Conf. on Luminescence Dosimetry. Sao Paulo, Brasil (1977).
- 40). Randall, J.T. y Wilkins, M.H.F. Proc. Roy. Soc. (London) A 184, 366 (1945).
- 41). Robertson, M.E.A. y Gilboy, W.B. Proc. of 4th Internat. Conf. on Luminescence Dosimetry, Kraków, Poland. 691 (1974).
- 42). Roosbroeck, W. y Casey, H.C. Phys. Rev. B. 5 , 2154 (1972).

- 43). Shambon, A., USAEC Report HASL-270, Dec. (1972).
- 44). Swalin, R.A. Thermodynamics of Solids. John Wiley, New York (1972).
- 45). Tait, W. H. Radiation Detection. Butterworth Icn. (1980).
- 46). White, E. H. Introducción a la física atómica y nuclear. Alhambra, S. A. España (1970).
- 47). Wolf, R.A. y Bowser, M.L. Rev. Sci. Instrum. 38 , 1806 (1967).
- 48). Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H. and Kitamura, S., Health Physics 21 , 2, Aug (1971).