



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SINTERIZADO, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE
DOSIMETRÍA TERMOLUMINISCENTE DE $\text{LiF}+\text{MgF}_2$
DOPADO CON IONES Ce y Eu**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A:

LITUANIA PÉREZ CRUZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
VOCAL: PROF. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
SECRETARIO: PROF. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
1er. SUPLENTE: PROF. MARÍA TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO
2º SUPLENTE: PROF. JESUS GRACIA MORA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD RADIOLÓGICA DEL
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM**

ASESOR

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

SUSTENTANTE

LITUANIA PÉREZ CRUZ

Índice

Índice de figuras y tablas.....	IV
Objetivos.....	1
Resumen.....	2
Capítulo 1. Antecedentes.....	3
Capítulo 2. Introducción.....	7
2.1 Los sólidos cristalinos.....	8
2.2 Defectos en sólidos.....	8
2.2.1 Defectos intrínsecos.....	9
2.2.2 Defectos extrínsecos o químicos.....	11
2.2.3 Defectos inducidos por la radiación.....	12
2.3 Elementos de los lantánidos.....	14
2.3.1 Capacidad de enlace.....	15
2.3.2 Carácter químico de los elementos.....	16
2.3.3 Halogenuros de los lantánidos.....	16
2.3.4 Estabilidad y reactividad de los halogenuros.....	17
2.4 Fósforos.....	17
2.4.1 Síntesis de los fósforos termoluminiscentes.....	18
2.4.2 Sinterizado.....	20
2.5 Interacción de la radiación gamma con la materia.....	22
2.5.1 Cobalto 60 y unidades.....	23
2.6 Luminiscencia.....	25
2.6.1 Teoría de bandas.....	27
2.6.2 Termoluminiscencia.....	28
2.6.2.1 Dosimetría termoluminiscente.....	31
2.6.2.2 Propiedades de los materiales termoluminiscentes.....	32

2.7 Técnicas de caracterización	38
Capítulo 3. Desarrollo experimental	41
3.1 Reactivos y dopantes.....	41
3.2 Obtención del material policristalino.....	42
3.2.1 Sinterizado de la mezcla a 1080°C.	42
3.2.2 Triturado y lavado de los policristales	43
3.3 Técnicas de caracterización de las muestras	44
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX) en polvos.....	44
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y	
espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	44
3.4 Irradiación de las muestras policristalinas	45
3.5 Procedimiento para obtener las lecturas TL.....	45
3.5.1 Determinación del tratamiento óptimo de sensibilización	47
3.5.2 Determinación de la intensidad TL en función de la	
concentración del dopante	47
3.5.3 Respuesta termoluminiscente	47
3.5.4 Desvanecimiento de la señal TL.....	48
3.5.5 Reproducibilidad de la señal TL.....	48
3.5.6 Blanqueo térmico	48
3.5.7 Medidas de T_{\max} - T_{stop}	49
3.5.8 Cálculo de la energía de activación (E)	49
Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión	51
4.1 Caracterización de los policristales $\text{MgF}_2(\text{LiF})$	52
4.2 Tratamiento térmico de las muestras.	61

4.3 Respuesta TL en función de la dosis	63
4.4 Decaimiento de la señal TL	72
4.5 Reproducibilidad de la señal TL.....	75
4.6 Blanqueo térmico de las muestras	76
4.7. Medidas T_{\max} - T_{stop} de las curvas de brillo	80
4.8. Determinación de los parámetros cinéticos: energía de activación (E) y factor de frecuencia (s)	82
Conclusiones.....	87
Referencias	90
Apéndice A	99
Apéndice B	100

Índice de figuras y tablas

Figura 2.1 Defectos de Schottky y de Frenkel en un cristal iónico. Las flechas indican el desplazamiento de los iones.	11
Figura 2.2 Tabla periódica que muestra en color amarillo los cationes que generalmente son usados como centros activadores	17
Figura 2.3 Diagrama esquemático que ilustra el arreglo de las partículas en un sinterizado en fase líquida.....	21
Figura 2.4 Clasificación del proceso de luminiscencia. La fluorescencia es esencialmente independiente de la temperatura, mientras que la fosforescencia es acelerada por el aumento en la temperatura	26
Figura 2.5 Esquemas de la ocupación electrónica de las bandas correspondientes a metales, semiconductores y aislantes	27
Figura 2.6 Diagrama de bandas de energía para el modelo de termoluminiscencia.....	30
Figura 2.7 Aplicaciones principales de los materiales TLD.....	32
Figura 3.1 Irradiador Gammacell-200 con fuente de ^{60}Co , la flecha indica el sitio de colocación de las muestras.....	46
Figura 3.2 Equipo Harshaw 3500 TLD, la flecha indica posición de la plancheta de calentamiento para las muestras.	46
Figura 4.1 Difractogramas de policristales $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ sin dopante y con dopante.....	53
Figura 4.2 Difractograma del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con cerio al 2.0 mol% y sinterizado por 30 minutos. Se muestran en colores las fases identificadas con la bases de datos, EVA.....	54
Figura 4.3 Difractograma del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con europio al 0.4 mol% y sinterizado por 4h. Se muestran en colores las fases identificadas con la base de datos, EVA.	54
Figura 4.4 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$: Ce 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos. La flecha indica el gránulo ampliado a la derecha. Se notan pequeños cristales con superficies definidas.....	55
Figura 4.5 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$: Eu 0.4 mol%, sinterizado por 4h. El círculo indica el gránulo ampliado a la derecha.	56

Figura 4.6 Micrografía del policristal $MgF_2(LiF)$ sin dopante, sinterizado por 30min. Se observan pequeños monocristales crecidos durante el sinterizado. .	56
Figura 4.7 Micrografía del policristal $MgF_2(LiF):Eu$ 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos. Se observan manchas blancas casi regulares que son atribuidos a agregados de la impureza.	57
Figura 4.8 Diagrama de equilibrio del sistema $LiF-MgF_2$	58
Figura 4.9 Espectro de energía dispersiva del policristal $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos.	59
Figura 4.10 Espectro de energía dispersiva del policristal $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%, sinterizado por 4h.	60
Figura 4.11 Determinación del tratamiento térmico de los policristales, a) $MgF_2(LiF):Ce$ con diferente concentración del dopante y b) $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% con diferentes tiempos de sinterizado.	62
Figura 4.12 a) Respuesta TL en función de la dosis del $MgF_2(LiF):Ce$ y b) intervalo lineal (0.5-50Gy) de los policristales dopados con cerio.....	65
Figura 4.13 a) Curvas de brillo de los policristales dopados con cerio e irradiados a 180Gy, b) Curvas de brillo de $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% sinterizada 30min e irradiada a dosis entre 0.5 a 180Gy.	66
Figura 4.14 a) Respuesta TL en función de la dosis para los policristales $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% sinterizados en diferentes tiempos, y b) Intervalo lineal (0.5 -120Gy) de los policristales dopados con europio	68
Figura 4.15 a) Curvas de brillo de los policristales dopados con europio e irradiados a 180Gy, b) Curvas de brillo de $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% sinterizada 4 h e irradiada a dosis entre 0.5 a 180Gy..	69
Figura 4.16 Decaimiento de la respuesta TL para periodos de tiempo de a) 0h, 6h, 12h, 1, 2, 3, 5, 6, 12, 20, 25 y 30 días y b) el ajuste exponencial se realizó para los tiempos de 0h, 0.25h, 2, 3, 20 y 30h para la muestra dopada con europio y tiempos de 0h, 0.25h, 2, 3, 5, 12, 20 y 30h para la muestra dopada con cerio.	74
Figura 4.17 Reproducibilidad de la señal TL de $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% y $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% durante 13 ciclos de: tratamiento térmico, irradiación a 10Gy, y lectura TL.	76
Figura 4.18 Blanqueo térmico de $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% sinterizado 30 min..	77
Figura 4.19 Blanqueo térmico de $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% sinterizado 4h.....	78

Figura 4.20 Blanqueamiento térmico, respuesta TL en función de la temperatura.	79
Figura 4.21 Curvas de brillo remanentes, la temperatura que se indica es la temperatura en que se detuvo (T_{stop}) el calentamiento en el equipo TL. a) para la muestra de $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% y b) para la muestra de $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%.	81
Figura 4.22 Comportamiento de $T_{max}-T_{stop}$ de $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% y $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%.	82
Figura 4.23 Determinación de la energía de activación para seis curvas de brillo diferentes. a) policristal $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% y b) policristal $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%, a diferentes temperaturas... ..	85
Tabla 2.1 Configuraciones electrónicas de los lantánidos.....	14
Tabla 2.2 Unidades radiológicas del SI.....	24
Tabla 2.4 Características de algunos fósforos TL.....	37
Tabla 3.1 Muestras preparadas de $MgF_2(LiF)$ sinterizado.	43
Tabla 4.1 Promedios obtenidos en porcentaje atómico para los policristales $MgF_2(LiF)$ dopados con Ce 2.0 mol% y Eu 0.4 mol%.	60
Tabla 4.2 Datos del análisis exponencial.....	73
Tabla 4.3 Parámetros de cinéticos de los policristales $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% sinterizado 30 min y $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% sinterizado 4h, calculados de las curvas de brillo del análisis de $T_{max}-T_{stop}$	84

Objetivos

- Obtener el material sinterizado de fluoruro de litio y fluoruro de magnesio, $\text{MgF}_2(\text{LiF})$, dopado con iones de tierras raras, Ce^{3+} y Eu^{3+} .
- Caracterizar estructuralmente el producto del sinterizado por medio de difracción de rayos X (DRX) en polvos, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de electrones de energía dispersiva (EDS).
- Determinar las concentraciones y tratamientos térmicos óptimos para obtener la mayor sensibilidad termoluminiscente (TL). Seleccionar los policristales con mejor respuesta TL.
- Realizar la caracterización dosimétrica termoluminiscente con radiación ionizante (fotones gammas de ^{60}Co) a bajas dosis.
- Estudiar las propiedades de termoluminiscencia.
- Obtener los parámetros cinéticos: energía de activación, E , y factor de frecuencia, s .

Resumen

En este trabajo de tesis se realizó el sinterizado de la mezcla de LiF y MgF₂ dopado a diferentes concentraciones de iones de tierras raras, Ce³⁺ y Eu³⁺.

En el capítulo 1 se expone la importancia que tiene el encontrar materiales que sirvan como detectores eficientes de la radiación ionizante, de preferencia que respondan en un largo intervalo de dosis para posibles aplicaciones. De ahí la importancia de la contribución y realización de esta tesis.

En el capítulo 2 se presentan los principales antecedentes relacionados con la teoría que servirá para comprender el trabajo que se presenta en esta tesis. Se describe el fenómeno de la termoluminiscencia. También se presentan las principales características de dosimetría TL del material, tales como: tratamiento térmico de sensibilización, respuesta TL en función de la dosis, análisis de la forma de las curvas de brillo, decaimiento de la señal TL, reproducibilidad de la señal TL, blanqueo térmico, y medidas de $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ para encontrar los máximos de temperatura de las curvas de brillo obtenidas.

En el capítulo 3 se presentan la descripción de los materiales, equipos, y método usados en la obtención, y caracterización de los policristales obtenidos.

En el capítulo 4 se exponen los resultados experimentales que se obtuvieron y su respectivo análisis.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones.

Capítulo 1

Antecedentes

El desarrollo de este trabajo se enmarca dentro del interés creciente por conocer propiedades luminiscentes de aquéllos materiales que pueden ser de utilidad para determinar niveles de dosis cuando son expuestos a campos bajos o altos de radiación ionizante. Entre las aplicaciones que pueden tener los materiales llamados dosimétricos, es decir, con propiedades para dosimetría de la radiación, destacan la detección de niveles bajos de dosis en el medio ambiente, determinación de dosis o dosimetría personal, geológica, arqueológica o datación, y su aplicación en diagnóstico o terapia clínica, e idealmente que respondan muy bien a dosis altas como en el tratamiento de desinfección por radiación de alimentos o productos industriales. Diversos grupos en todo el mundo están produciendo nuevos materiales termoluminiscentes (TL), los cuales tengan mejores propiedades dosimétricas y bajos costos de producción. Idealmente un material dosimétrico debiera tener propiedades tales como un buen intervalo de linealidad de respuesta respecto de la dosis de radiación, las señales reproducibles, baja pérdida de señal o "fading" en el transcurso del tiempo, químicamente amigable con el ambiente, no tóxico al cuerpo humano, y sin higroscopicidad.

En el laboratorio del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, es de interés la obtención de nuevos materiales útiles en dosimetría termoluminiscente (TLD). Se han publicado trabajos previos a esta tesis, los cuales están relacionados con el material propuesto como fósforos termoluminiscentes, tanto sintéticos como de origen natural.

En esta tesis, se plantea el trabajo con un material tipo fluoroperovskita. En particular, el material KMgF_3 dopado fue propuesto por primera vez por el grupo de Furetta y Scacco en 1990 [Furetta y col., 1990] en la Universidad La Sapienza. Previamente, del trabajo de De Vries y Roy en 1953, se sabía que este tipo de material se podía preparar [De Vries y Roy, 1953] pero para otras aplicaciones. A esta fluoroperovskita se le incorporaron iones de metales de transición y tierras raras, las cuales actuaron como activadores de la luminiscencia, este material presentó buenas propiedades TL.

En 2002, el mismo grupo de Furetta [Kitis y col., 2002] en su búsqueda de materiales con estructura tipo perovskita y con composición de fluoruros alcalinos y alcalino terreos, publicaron resultados preliminares de termoluminiscencia del material LiMgF_3 dopado con iones de cerio, erbio y disprosio. El material se había preparado como monocristal transparente siguiendo el método de Czochralski. Presentaron propiedades TL de las muestras cuando son irradiadas con una fuente de betas de ^{90}Sr - ^{90}Y a dosis relativamente bajas ($<150\text{mGy}$). Concluyen que la forma de las curvas de brillo es independiente del dopante incorporado. Sin embargo, la sensibilidad del material si depende del tipo de dopante, es importante decir que la sensibilidad de $\text{LiMgF}_3:\text{TR}$ (donde TR puede ser cerio, erbio y disprosio) es mejor que la del $\text{LiF}:\text{Mg, Ti}$, material comercial conocido como TLD-100 y muy usado, en varias de las preparaciones.

Más tarde en 2007 [Bernal y col., 2007] se publica otro artículo de LiMgF_3 dopado con disprosio. Entre los grupos que colaboran se encuentra el de Furetta y el nuestro. En este trabajo el material fue

obtenido de la fundición de las sales, debido a la no homogeneidad de las muestras, se trituró y sinterizaron los policristales. En este trabajo las muestras en polvo fueron expuestas a radiación beta con una fuente de ^{90}Sr . Se realizó el estudio TL en muestras no sinterizadas y sinterizadas, se concluye que el proceso de sinterizado es necesario para aumentar la homogeneidad de la mezcla policristalina y por lo tanto de la reproducibilidad de la señal TL.

En 2012 [Muñoz y col., 2012] se tiene el último antecedente respecto al material LiMgF_3 dopado con iones de erbio, en donde también está involucrado nuestro grupo de investigación. También se presenta las propiedades termoluminiscentes y parámetros cinéticos correspondientes a la distribución de trampas del gap del material. Se concluye que la respuesta lineal del material se encuentra entre 1-10Gy, se tiene un decaimiento de la señal del 10% en 24 horas. Los máximos en las curvas de brillo dependen de la concentración del dopante. Se dice entonces que el material sería útil para el almacenamiento de información dosimétrica debido a que las señales TL son muy estables a temperatura ambiente.

En todos los trabajos anteriormente mencionados se realiza el análisis termoluminiscente de LiMgF_3 dopado, sin embargo solo en uno de ellos se muestran micrografías como parte de la caracterización del material previa a la irradiación. No se encontró ningún artículo que reporte la formación del compuesto ternario LiMgF_3 dopado en forma de monocristal debido a la inestabilidad que presenta su formación, por lo que nuestro grupo lo ha reportado en forma de policristal, $\text{LiF}+\text{MgF}_2$. Como continuación de esos estudios del grupo, se ha propuesto este

trabajo de tesis, considerando el sinterizado en fase líquida $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ en forma de polvo. Para ello se realiza la respectiva caracterización, ya que es indispensable tener la composición y estructura para predecir y explicar hasta nuestro alcance los fenómenos físicos y químicos que se puedan presentar, como en este caso, la propiedad TL y dosimétricos del material sinterizado. En la discusión y análisis de los resultados también se comparan con medidas TL realizadas con otros compuestos ya reportados.

Capítulo 2

Introducción

Para la determinación de dosis de la radiación ionizante, se han desarrollado varios materiales, que son vendidos comercialmente. Estos materiales son de naturaleza inorgánica, generalmente se les agregan iones que actúan como activadores de la luminiscencia. La importancia de encontrar materiales o fósforos dosimétricos con mayor sensibilidad a bajas dosis de la radiación y largo intervalo de dosis-respuesta, se encuentra asociado generalmente con los altos costos de producción de estos materiales. De ahí la importancia del desarrollo de este trabajo.

En este capítulo se describen los tipos de defectos que puede presentar un sólido cristalino, ya que son de gran importancia para que se lleve a cabo el fenómeno de la termoluminiscencia (TL). También se hace mención de los principales métodos de síntesis de los fósforos termoluminiscentes.

Además, se describe la importancia de la excitación por medio de la radiación ionizante en un sistema dosimétrico termoluminiscente. Así mismo, se mencionan los tres principales procesos que ocurren con mayor probabilidad al interaccionar la radiación gamma con la materia.

Por último, se describe el fenómeno de termoluminiscencia con la ayuda de los diagramas de bandas. En esta parte también se mencionan las principales características que un material TL debe cumplir.

2.1 Los sólidos cristalinos

Se sabe que los sólidos tienen un volumen y forma definidos, tienen alta densidad y son virtualmente incompresibles, sus moléculas vibran en torno a posiciones fijas. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. Los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos.

Un sólido cristalino posee un ordenamiento estricto y regular, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. En el caso ideal, la repetición de unidades estructurales idénticas en el espacio sería infinita [Kittel, 1993]. Debido a la distribución ordenada de los átomos en el sólido cristalino, las fuerzas netas de atracción intermolecular son máximas. Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de Van der Waals, puentes de hidrogeno o una combinación de ellas. Los sólidos cristalinos pueden tener fronteras de grano, en este caso se les llama sólidos policristalinos y cuando se tiene un cristal solo sin fronteras de grano se le llama monocristal. Un sólido amorfo, carece de una estructura ordenada a largo alcance que sea bien definida.

2.2 Defectos en sólidos

En un cristal perfecto todos los átomos se encontrarían en posiciones periódicas dentro de la red cristalina, sin embargo, esta situación ideal no existe en condiciones estándar. Esta situación sólo puede existir a la temperatura del cero absoluto, 0 K. Por arriba de 0 K se producen

defectos en la estructura del cristal. La variación de la entalpía, ΔH , asociada con la formación de defectos es endotérmica y aumenta linealmente con su número. A cualquier temperatura la presencia de defectos es un requisito termodinámico para la estabilidad del cristal [Hughes y Pooley, 1975; West, 1992].

Los defectos en la red son importantes en el proceso de termoluminiscencia, estos se clasifican principalmente en tres categorías: defectos intrínsecos, que son parte integral del cristal, estos no cambian la composición general; los defectos extrínsecos o químicos, los cuales son creados cuando átomos diferentes se insertan dentro de la red; y defectos inducidos por la radiación también llamados de tipo electrónico.

2.2.1 Defectos intrínsecos

Cuando se le aumenta la temperatura a un cristal, se crean un gran número de defectos en la red, principalmente vacancias, esto es importante cuando a un fósforo termoluminiscente se le da un tratamiento térmico previo a irradiarse. Cuando en un cristal se crean defectos a alta temperatura y después se enfría rápidamente, un gran número de defectos serán retenidos en la red. A pesar de que un cristal tiene un estado altamente ordenado, se puede introducir el desorden por la creación de defectos puntuales tales como defectos Schottky o Frenkel. En haluros alcalinos los defectos intrínsecos son pares Schottky. En cristales con la estructura de la fluorita tal como CaF_2 y UO_2 los defectos intrínsecos son pares Frenkel [Hughes y Pooley, 1975].

Defectos puntuales. Se pueden generar en posiciones atómicas aisladas, pueden ser tanto por la presencia de átomos en un sitio particular en la red o por la vacancia donde normalmente se esperaría tener un átomo. Los defectos puntuales pueden tener efectos considerables en las propiedades físicas y químicas de los sólidos; son consecuencia del estado del sistema (presión, temperatura y composición) y se forman como respuesta del material al aumento de temperatura [Kittel, 1993; Smart y Moore, 2005].

- **Vacancias e intersticios**

Durante el crecimiento del cristal se pueden generar sitios vacantes en la red cristalina, ya sea por la ausencia de un catión o un anión en un sitio definido en el cual debería de estar comúnmente. Las vacancias también se pueden generar por desplazamientos de átomos en la red. Estas vacancias son generalmente estables a temperatura ambiente, sin embargo, al aumentar la temperatura del cristal se puede dar un desplazamiento de estas.

En las vacancias se pueden seguir dos procesos de producción de defectos, los defectos Frenkel y Schottky (Fig. 2.1). La formación de un defecto Schottky puede verse como la transferencia de un catión y un anión de sus sitios regulares en la red a una superficie externa. En el defecto de Frenkel se lleva un átomo de una posición de la red a una posición intersticial que no está ocupada normalmente por un átomo [Kittel, 1993; Agullo y col., 1988].

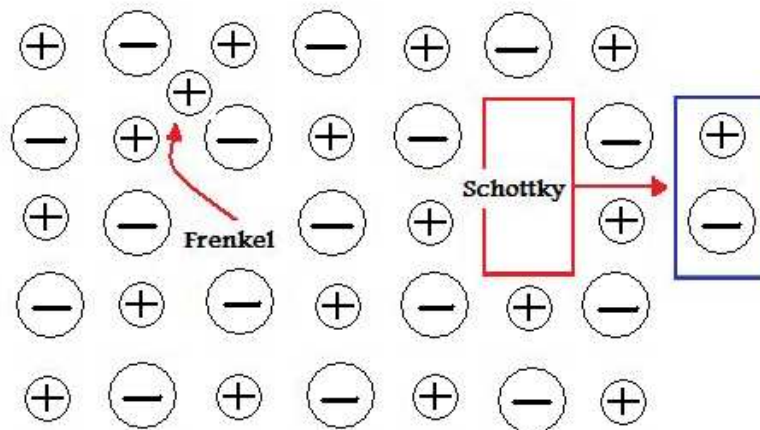


Figura 2.1 Defectos de Schottky y de Frenkel en un cristal iónico. Las flechas indican el desplazamiento de los iones.

2.2.2 Defectos extrínsecos o químicos

En el caso de los defectos químicos, como se había dicho anteriormente, las impurezas están siempre presentes en los cristales reales. La incorporación de una impureza dentro de una red depende de su concentración y la temperatura en la cual se crece o se forma el cristal. Se establece entonces, que se tiene un límite de solubilidad, en el cual las cantidades de impurezas pueden ser incorporadas en solución como átomos aislados; este límite depende de la temperatura, generalmente incrementa conforme aumenta la temperatura. Cuando se llega a una concentración superior al límite de solubilidad, comienza a formarse una nueva fase de la impureza. Las impurezas pueden generar defectos como vacancias e intersticios [Hughes y Pooley, 1975; Martini, 1998]. Estos defectos de vacancias o intersticios, juegan un papel importante para que ocurra el atrapamiento o retención de los defectos electrónicos, es decir, electrones que provienen de la ionización del material. El tipo de impureza (defecto extrínseco) que se pueda

introducir en la red puede cambiar las propiedades de luminiscencia del material y con ello la respuesta a la radiación.

2.2.3 Defectos inducidos por la radiación

La irradiación de un sólido con partículas altamente energéticas, tales como neutrones, electrones, o partículas alfa, pueden producir vacancias e intersticios por desplazamiento directo de átomos o iones. El número de defectos producidos es proporcional a la dosis de irradiación. Sin embargo, durante tiempos largos de irradiación el número de defectos producidos puede disminuir gradualmente debido a la posibilidad de recombinación de las vacancias e intersticios [Hughes y Pooley, 1975; Scacco y col., 1994]. Los altos niveles de dosis en los sólidos pueden inducir efectos no deseados en los materiales, generalmente es llamado daño por radiación [McKinlay, 1981].

En el caso de irradiación del material con radiación ionizante con fotones, como gammas y rayos X, ocurre primero la excitación del sistema de la red atómica y enseguida la ionización, por lo que los defectos que se generan son principalmente iónicos y electrónicos, es decir, ionización de algún átomo y liberación de electrones. Estos últimos pueden atraparse en estados metaestables generados por los defectos intrínsecos o extrínsecos presentes.

En general, un defecto inducido por la radiación es cualquier estado de no equilibrio electrónico o especie atómica que exista en el material después de la irradiación.

Dentro de los defectos producidos por la radiación en los cristales iónicos (halogenuros alcalinos) están los llamados centros de color, que son importantes para la emisión TL.

- **Centros F**

Muchos no metales son muy sensibles a la coloración por la radiación. El color puede variar con la dosis que reciba el material. Este fenómeno ha sido mejor entendido para los haluros alcalinos [Cruz-Zaragoza y col., 2005; Cruz-Zaragoza y col., 2009].

Los cambios en el color de estos materiales son atribuidos principalmente a la excitación e ionización [Furetta y col., 1994]. La coloración de los cristales puros depende de la presencia de vacancias en sitios de la red. Los electrones expulsados por la radiación quedan atrapados en vacancias para iones negativos, formando *centros F*. La excitación de electrones en estos centros da lugar a una banda de absorción, llamada la banda de absorción *F*. Debido a que muchas de estas bandas de absorción están en la región visible del espectro, son llamados centros de color. La cantidad de *centros F* son casi proporcionales a la dosis.

Un centro de color es un defecto de la red, que absorbe luz visible; es un electrón atrapado el cual tiene un espín no apareado y por lo tanto, son paramagnéticos [West, 1992]. Su estructura puede ser estudiada por espectroscopia óptica y mediciones de relajación del espín en la red, y los modelos son confirmados por doble resonancia nuclear electrón (ENDOR) o EPR [Bespalov-V, 1997]. En este último el *centro F* ha sido identificado como un electrón ligado a una vacante de ion negativo [Kittel, 1993; Agullo, 1988].

2.3 Elementos de los lantánidos

Los lantánidos han sido históricamente llamados "tierras raras". Su química es única y este comportamiento está relacionado con sus configuraciones electrónicas (Tabla 2.1) [Carriedo, 2010]. Del Ce al Lu ambos inclusive forman el bloque 4f. Los iones de tierras raras son los iones usados más frecuentemente para la activación luminiscente.

Las transiciones electrónicas $4f^n \rightarrow 4f^n$ de iones trivalentes como Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb hacen que tengan una importante aplicación en la preparación de materiales que son utilizados en dosimetría de la radiación ionizante. Estos iones son incorporados a diferentes compuestos cristalinos donde su función es activar el material para hacerlo luminiscente gracias a las transiciones electrónicas [Ropp, 2004; Paul y col., 2006; Mahliky col., 2010; Marcazzó y col., 2010; Seo y col., 2000].

Tabla 2.1 Configuraciones electrónicas de los lantánidos.

Ce	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹	Tb	[Xe] 6s ² 4f ⁹
Pr	[Xe] 6s ² 4f ³	Dy	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰
Nd	[Xe] 6s ² 4f ⁴	Ho	[Xe] 6s ² 4f ¹¹
Pm	[Xe] 6s ² 4f ⁵	Er	[Xe] 6s ² 4f ¹²
Sm	[Xe] 6s ² 4f ⁶	Tm	[Xe] 6s ² 4f ¹³
Eu	[Xe] 6s ² 4f ⁷	Yb	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴
Ga	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	Lu	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴

Como puede apreciarse, la distribución de los electrones entre los orbitales s , d y f sigue el esquema $[\text{Xe}] 6s^2 5d^n 4f^m$ para $M(\text{Ce-Lu})$ donde n puede ser 0 o 1 y m varía entre 0 y 14. Es evidente la preferencia por orbitales f semi o totalmente ocupados: $\text{Eu}(6s^2 4f^7)$, $\text{Ga}(6s^2 5d^1 4f^7)$, $\text{Yb}(6s^2 4f^{14})$ y $\text{Lu}(6s^2 5d^1 4f^{14})$.

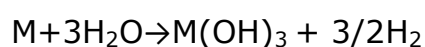
2.3.1 Capacidad de enlace

La influencia de los electrones f sobre la capacidad de enlace de estos átomos es fuerte al principio de la serie pero va disminuyendo progresivamente. Las configuraciones electrónicas de los elementos $4f$ explican la formación de especies estables en estado de oxidación +3. De hecho, para todos ellos la pérdida de tres electrones de valencia genera los cationes M^{+3} de configuración $4f^n$ con $n=1$ (Ce^{3+}) hasta 14 (Lu^{3+}). El estado de oxidación +4 sólo es accesible a los tres primeros lantánidos (Ce , Pr , Nd) y los dos que siguen al central (Tb y Dy). El estado de oxidación 2+ lo presentan todos los lantánidos, excepto Gd y Lu . El estado de oxidación 2+ es muy típico del Eu . De hecho, la química del catión Eu^{+2} guarda ciertas semejanzas con la del ion Ba^{+2} . La química de los elementos $4f$ está dominada por el estado M^{+3} (único conocido para Gd y Lu), Ce^{+4} y Eu^{+2} [Carriedo, 2010].

Entre los compuestos de los lantánidos destacan los halogenuros MX_n y óxidos M_2O_n . Los tamaños atómicos de los lantánidos son relativamente grandes aunque disminuyen gradualmente del Ce al Lu (*contracción de los lantánidos*). Como consecuencia de los tamaños atómicos, estos elementos muestran una definida tendencia a adquirir números de coordinación altos, siendo 6, 7, 8 y 9 muy típicos. Algunos compuestos son débilmente coloreados debido a transiciones electrónicas $f-f$ y $f-d$ no estrictamente prohibidas [Carriedo, 2010].

2.3.2 Carácter químico de los elementos

Los lantánidos son muy reactivos (especialmente el Eu). En general tienen cierto parecido con los alcalino térreos y al final de la serie con el aluminio. Se oxidan al aire dando M_2O_3 (excepto Ce, Pr y Tb que dan otros óxidos, y liberan H_2 con agua y ácidos pasando a cationes M^{+3} (el Eu en medio básico da el dihidróxido). Con bases sólo reaccionan Yb y Lu.



2.3.3 Halogenuros de los lantánidos

Todos los lantánidos forman los halogenuros MX_3 con $X=F, Cl, Br$ y I . Son bastante iónicos y presentan números de coordinación para el metal comprendidos entre 6 y 9. De los MX_4 sólo se han descrito los MF_4 de Ce, Pr y Tb, aunque otros se conocen estabilizados como halocomplejos (NdF_7^{-3} y DyF_7^{-3}). Los dihalogenuros MX_2 conocidos son todos los de Sm, Eu e Yb, los de Nd, Dy y Tm con $X=Cl, Br, I$ y todos los MI_2 excepto con $M= Tb, Ho, Er$ y Lu. Sus estructuras son de fluorita (EuF_2) o de ioduro de cadmio (YbI_2). Una gran cantidad se conocen como hidratos, por ejemplo, $MBr_3 \cdot 6H_2O$ y los trifluoruros $MF_3 \cdot H_2O$. La preparación de compuestos ternarios tipo perovskita, fluoruros dobles y de fluoruros simples dopados con iones de tierras raras ha sido ampliamente estudiada con la finalidad de desarrollar nuevos materiales, los cuales, sean aplicables en aéreas como dosimetría termoluminiscente y óptica [Paul y col., 2006; Furetta y col., 1990].

2.3.4 Estabilidad y reactividad de los halogenuros

Los halogenuros más estables de los lantánidos son los MX_3 . Excepto los MF_3 , todos son solubles en agua y al concentrar las disoluciones cristalizan como hidratos $\text{MF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. El calentamiento de $\text{MX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no conduce al halogenuro del metal (MX_3) sino al oxianión del metal (MOX), salvo que se lleve a cabo en atmósfera de HX .

2.4 Fósforos

El término fósforo es usado para designar todo material sólido o líquido luminiscente, en particular para materiales termoluminiscentes [McKinlay, 1981]. En la elección adecuada de un fósforo, se está limitado a ciertos cationes en estados específicos de valencia (Fig. 2.2).

										(1-)	(0)	(1+)	(2+)	(3+)		
					(1+)	(2+)	(3+)									
					Cr	Mn	Fe					Cu	Zn	Ga	Ge	As
						Tc						Ag	Cd	In	Sn	Sb
			La				Re					Au	Hg	Tl	Pb	Bi
			Ac													
(3+)		Ce	Pr	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
(3+)		Th		U												

Figura 2.2 Tabla periódica que muestra en color amarillo los cationes que generalmente son usados como centros activadores [Ropp, 2004].

Este tipo de activadores no muestran una fuerte absorción, pero muestran una fuerte y eficiente emisión una vez que comienzan a ser excitados. Es por esta razón que también se les llama "activadores". El activador, debe estabilizar los huecos del cristal, debe de tener el estado de valencia correcto para obtener la configuración electrónica requerida en la cual de cómo resultado una luminiscencia eficiente. El activador actúa como un centro luminiscente [Ropp, 2004; McKinlay, 1981].

Entre los principales materiales que se han propuesto para aplicación en dosimetría termoluminiscente están los fluoruros, ya sea en forma simple (AF y MF₂), como fluoruros dobles (M(TR)F₅) o como compuestos con estructura tipo perovskita (AMF₃); los óxidos de aluminio (Al₂O₃), óxido de berilio (BeO) y óxido de magnesio (MgO); sulfato de calcio (CaSO₄) y sulfato de bario (BaSO₄); borato de litio (LiB₄O₇) y borato de magnesio (MgB₄O₇) [Azorín, 1993; McKeever y col., 1995].

2.4.1 Síntesis de los fósforos termoluminiscentes

Los fluoruros simples son dopados generalmente con iones como magnesio, cobre, silicio, titanio y fósforo, y en el caso del fluoruro de calcio también se le ha incorporado disprosio y tulio [Azorín y col., 1990; Lilley y Newkirk, 1967]. En el caso de los fluoruros dobles y tipo perovskita, son dopados principalmente con iones de tierras raras como lutecio, europio, samario, cerio, erbio, iterbio, disprosio, terbio, lantano y gadolinio, y con metales de transición como plomo, cromo y plata [Furetta y col., 1990; Marcazzó y col., 2010; Ugemuge y col., 2012; Gonzalez y col., 2006; Azorín y col., 2007; Furetta y col., 2002; Kitis y col., 1996; Gambarini y col., 1999; Kitis y col., 1999].

Los fósforos de tipo AX, MX₂, y AMX₃, (donde A es un metal alcalino, M es un metal alcalino terreo y X es un halogenuro) son sintetizados por métodos tales como: reacciones en estado sólido, en solución acuosa, en fase vapor e hidrotermal. Para la obtención de lingotes, se usan técnicas como: Czochralski, Bridgman, Kyropoulos y zona de fusión [Roy 1992]. Cuando no es necesario obtener el lingote del compuesto, se pueden utilizar otras técnicas como: precipitación en soluciones acuosas, activación mecanoquímica, procesos hidrotermales y procesos solvotermales [Ugemuge y col., 1012; Kitis y col., 1996; Parhi y col., 2008; Jia y col., 2001; Zhu y col., 2009; Hua y col., 2003].

El óxido de aluminio en fase α -alúmina es dopado con carbono y cromo (III). Los óxidos de berilio y magnesio son dopados generalmente con litio, sodio, potasio, magnesio, carbono e itrio. La alúmina generalmente se puede obtener por precipitación del sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio [Azorín y col., 1990; Le Masson y col., 2001].

Los sulfatos de metales alcalino térreos (siendo más utilizados calcio y bario) son dopados generalmente con iones disprosio, europio y tulio. Los métodos más usados para obtenerlos son por reacciones de precipitación y reacciones en estado sólido [González y col., 2013; Lakshmanan 2005; Annalakshmi y col., 1012].

Los boratos de litio y magnesio son dopados comúnmente con iones sodio, manganeso, hierro, cobalto, plata, cobre y disprosio. Los iones de metales de transición son incorporados en forma de cloruros, nitratos, y óxidos. Los boratos se preparan por reacciones en estado sólido, se utiliza carbonato de estroncio (SrCO₃), carbonato de litio (Li₂CO₃) y ácido bórico (H₃BO₃), se le da un tratamiento térmico a alta temperatura. También se utiliza la técnica de Czochralski para

obtenerlos en forma de monocristales [Cano y col., 2008; Jiao y col., 2011; Kar y col., 2007].

2.4.2 Sinterizado

El proceso de tratamiento térmico en el cual un polvo o material poroso se convierte en un sólido es referido como un sinterizado. El sinterizado es el resultado del calentamiento de una masa consolidada por partículas, referido como el cuerpo verde o polvo compacto, a una temperatura que está en el intervalo de aproximadamente 50% a 80% de la temperatura de fusión. La temperatura de sinterizado se logra en pocas horas.

El material sinterizado tiene una reducción de la porosidad (adquiere mayor densidad) del cuerpo. Durante el horneado, la rigidez y la resistencia del cerámico se incrementan [Mohamed, 2008; Hannay, 1976].

En cerámicas cristalinas, el transporte de materia ocurre predominantemente por difusión de átomos, iones, y otras especies cargadas. La velocidad de difusión depende del tipo y concentración de defectos en el sólido. Siguiendo la ley de Fick de la difusión, el flujo puede ser analizado en términos del gradiente de concentración de las especies difundidas. Este tipo de sinterizado es referido como un sinterizado en estado sólido [Mohamed, 2008; Hannay, 1976].

También se pueden usar aditivos los cuales forman pequeñas cantidades de fase líquida entre las partículas o granos a la temperatura de sinterizado. Este método es referido como sinterizado en fase líquida. La fase líquida provee una alta difusión lo cual conduce al transporte de materia dentro de los poros para producir densificación (Fig. 2.3).

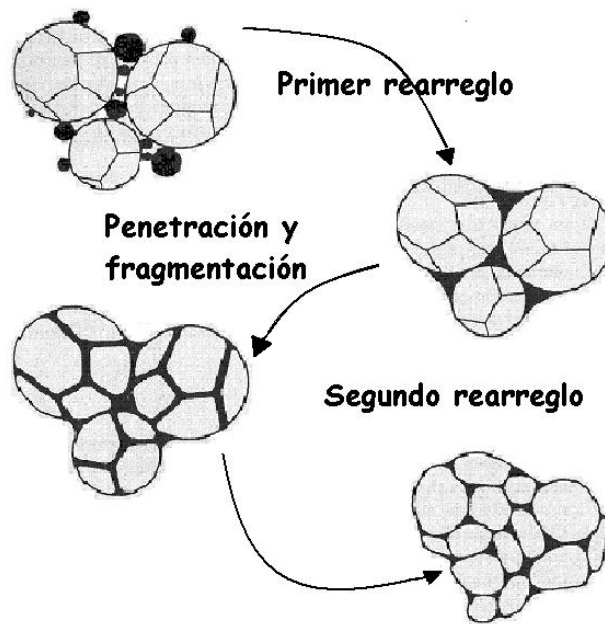


Figura 2.3 Diagrama esquemático que ilustra el arreglo de las partículas en un sinterizado en fase líquida [Mohamed, 2008].

Cuando se tienen dificultades en la densificación, se recurre a la aplicación de una presión externa hacia el cuerpo durante el calentamiento ya sea en un sinterizado en fase líquida o fase sólida. Este método es referido como sinterizado con presión asistida o sinterizado a presión.

El sinterizado viscoso es referido al proceso de sinterizado en un material amorfo, como vidrio, en el cual el transporte de materia ocurre predominantemente por un flujo viscoso. Este tipo de sinterizado también es referido como vitrificación [[Mohamed, 2008; Hannay, 1973].

2.5 Interacción de la radiación gamma con la materia

Los rayos gamma (γ) son radiaciones electromagnéticas de alta energía y alta frecuencia que generalmente son emitidos por los núcleos atómicos y que pueden generar ionización en la materia. La radiación de alta energía es aquella que puede causar cambios en los sólidos, es decir excitación e ionización. Sin profundizar en la teoría de la interacción, solo se describe en general tal proceso. Cuando un núcleo se encuentra excitado y decae a un nivel más bajo de energía, se produce una emisión de rayos gamma por el núcleo. La energía de los rayos γ está comprendida entre keV a MeV. Los rayos γ también son llamados fotones.

Los fotones que tengan una energía en el intervalo de 10 keV a 10 MeV, y que al incidir en los sólidos, pueden generar con mayor probabilidad tres tipos de interacciones: absorción (*Efecto fotoeléctrico*), dispersión (*Efecto Compton*) y producción de pares. A continuación se les describe brevemente [Acosta, 1975].

Efecto fotoeléctrico. El fotón es completamente absorbido por un átomo en el sólido. Cuando un fotón que incide en un cristal tiene la energía suficiente para excitar electrones en su camino, tendrá cierta probabilidad de ser absorbido. Una vez que la absorción ocurre su energía será usada en la generación de un electrón de alta energía y un hueco en la banda de energía del sólido. Este proceso es llamado absorción fotoeléctrica y el electrón expulsado es llamado fotoelectrón.

Efecto Compton. Solo parte de la energía del fotón es absorbida, el resto la lleva el fotón dispersado de energía más baja que el original. Si un fotón interactúa con una partícula o un átomo y es dispersado, la energía puede cederse a la partícula, el fotón deja la colisión con una energía menor que la inicial. Si la energía del fotón es alta, será

dispersado por uno de los electrones en el sólido como si se tratara de un electrón libre, sin ataduras del núcleo del átomo del que proviene. En este caso es llamado dispersión Compton. El producto directo de la dispersión Compton son electrones de alta energía, sus huecos asociados y fotones dispersados con energía reducida.

Producción de pares. Este proceso ocurre cuando la energía del fotón es muy alta. El fotón es absorbido por el sólido y se generan dos nuevas partículas β (pares electrón-positrón) en el proceso. La energía del fotón es usada directamente en la creación de la masa de dos nuevas partículas.

Para energías de rayos gamma menores a 60keV predomina el efecto fotoeléctrico, para energías comprendidas entre 60keV y 1.5 MeV predomina el efecto Compton, y la producción de pares ocurre para energías mayores a 1.5 MeV [Acosta, 1975; Navarrete y Cabrera, 1993].

2.5.1 Cobalto 60 y unidades

El cobalto 60 (^{60}Co) es un isótopo con vida media de 5.24 años, es decir, en ese lapso de tiempo se habrán desintegrado 50% de los átomos radiactivos que estaban presentes inicialmente. En la desintegración radiactiva se emite una partícula β^- de 0.314 MeV (99%) y 1.488 MeV (0.01%), y enseguida se logra emitir dos fotones o rayos gamma pero dos de ellos se llevan la mayor energía (99%) y son altamente energéticos; con 1.173 MeV y 1.332 MeV [Acosta, 1975; Navarrete y Cabrera, 1993] estos son los que se utilizan, y finalmente el isótopo ^{60}Co decae o se transforma al elemento estable Níquel 60.

Las unidades actuales en el Sistema Internacional (SI) de Unidades, aprobadas por la Comisión Internacional en Unidades de Radiación y Medidas (por sus siglas en Inglés ICRU), y usadas por la Comisión Internacional en Protección Radiológica (por sus siglas en Inglés ICRP) se resumen en la tabla 2.3.

Tabla 2.2 Unidades radiológicas del SI [Martin y Harbison, 1979]

<i>Cantidad</i>		<i>Unidad SI</i>	<i>Símbolo</i>
Actividad (A)	Es definida como 1 desintegración nuclear por segundo.	Becquerel (Bq) recíproco del segundo	desintegraciones/s
Exposición	Es una expresión que cuantifica la cantidad de ionización causada en aire por radiación de tipo X o γ .	Coulomb por kilogramo	C/kg
Dosis absorbida	Es una medición de la energía depositada en algún medio material por algún tipo de radiación ionizante.	Gray (Gy) Joule por kilogramo	J/kg
Dosis equivalente	Se obtiene de multiplicar la dosis absorbida de cada tipo de radiación por un factor (Q) que refleja la habilidad de un tipo de radiación en particular para causar daño en tejido.	Sievert (Sv) joule por kilogramo ya que Q es adimensional	J/kg

Nota: Todavía se utiliza la actividad (Bq) en Curie (Ci), donde $1\text{Bq}=2.7\times 10^{-11}\text{Ci}$. También, $1\text{Gy}=1\text{J/Kg}=100\text{rad}$.

2.6 Luminiscencia

Cuando la radiación está incidiendo en un material, parte de la energía puede ser absorbida por el material y después emitida como luz de una longitud de onda más larga. Este proceso de emisión es llamado luminiscencia. Es importante decir que la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación incidente [Mahesh y col., 1989].

La excitación luminiscente implica la transferencia de energía a los electrones y su desplazamiento a estados de alta energía o estados excitados E . Cuando los electrones regresan inmediatamente a su estado energético original, se da la emisión espontánea de luz, el proceso es llamado fluorescencia, porque no hay estados metaestables que retengan al electrón por más tiempo en volver a su estado base, lo cual ocurre en un tiempo menor a 10^{-8} segundos. Sin embargo, en el sólido cristalino también se presentan trampas para electrones o también llamados estados metaestables M . Si el electrón cae a un estado M , el regreso del electrón a su estado inicial se verá retrasado, en este caso el proceso es llamado fosforescencia. Utilizando la ecuación de Boltzman, se puede obtener la probabilidad p de escape de un electrón de un estado metaestable a un estado excitado [Mahesh y col., 1989]:

$$p = s \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

donde s es una constante, ΔE es la diferencia de energía entre los estados E y M , k es la constante de Boltzman y T es la temperatura en Kelvin.

Al aumentar la temperatura del material de manera controlada, la probabilidad de escape de los electrones se incrementa, ya que al suministrar energía térmica, se permite que progresivamente se vacíen los estados metaestables más profundos y se recombinen preferencialmente con huecos en la banda de valencia en sitios llamados centros luminiscentes y en consecuencia se provoca la emisión de luz de cierta intensidad. A este proceso se le llama termoluminiscencia [Furetta y Weng, 1998; McKinlay, 1981].

Se les ha dado nombre a varias emisiones luminiscentes las cuales llevan el prefijo del tipo de estimulación o excitación para la emisión de la luz. Es decir, la adición de un prefijo, generalmente, describe el medio por el cual el material recibe la energía de excitación (Fig. 2.4).

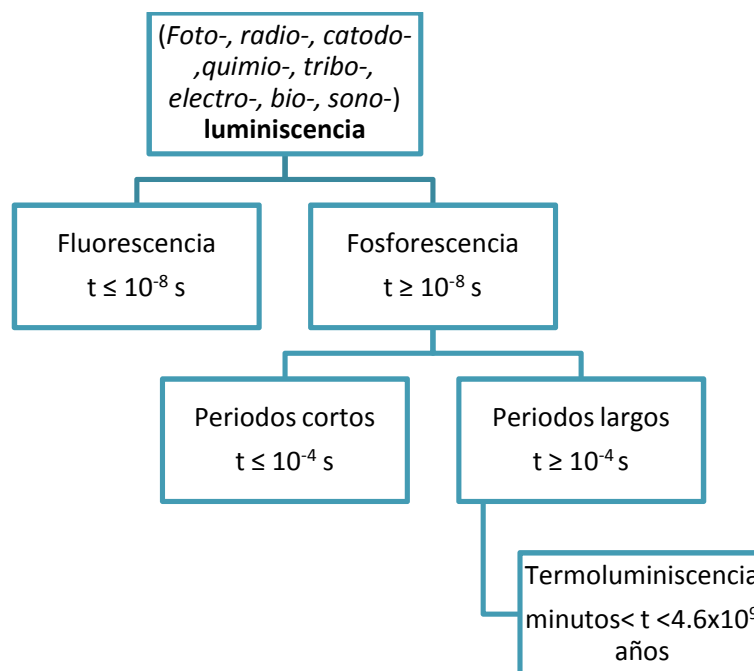


Figura 2.4 Clasificación del proceso de luminiscencia. La fluorescencia es esencialmente independiente de la temperatura, mientras que la fosforescencia es acelerada por el aumento en la temperatura [Furetta y Weng, 1998].

2.6.1 Teoría de bandas

La estructura de las bandas de energía puede ser representada por un diagrama de bandas de energía. En la estructura periódica dentro de un cristal, los electrones están repartidos en bandas de energía separadas por regiones de energía en las que no existen orbitales electrónicos. A estas regiones no permitidas se les denomina bandas prohibidas. Estas regiones o huecos en la distribución de energía entre los estados cuánticos separan las energías permitidas en bandas. Estas bandas determinan las propiedades electrónicas de los sólidos, clasificándolos en conductores y no conductores. La interacción entre todos los átomos de un cristal, formara tantos estados cuánticos que se fusionan en lo que se convertirá en un continuo de energías que forman bandas de energías permitidas.

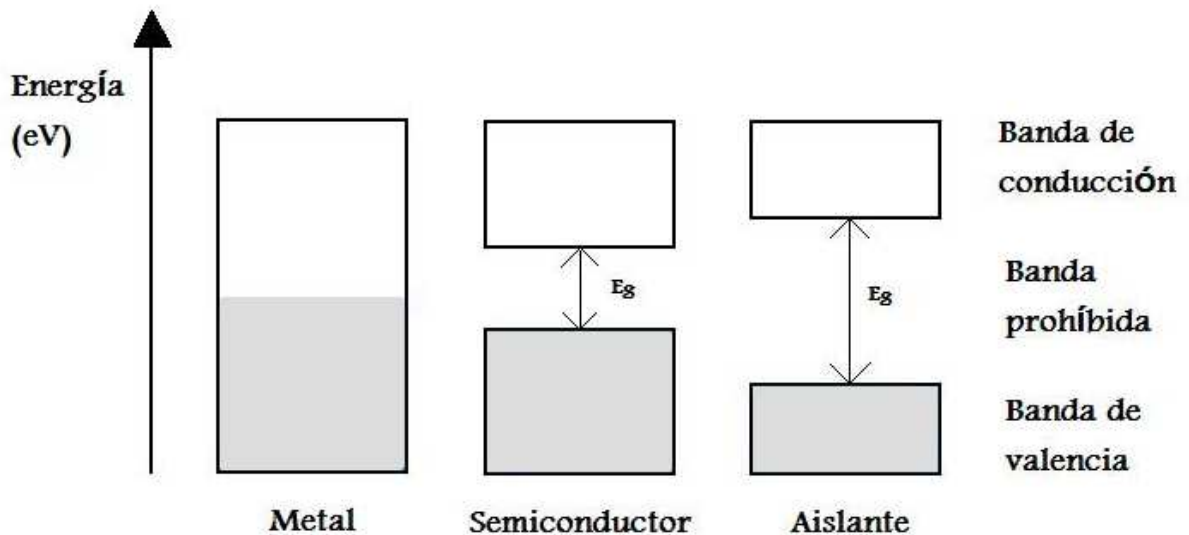


Figura 2.5 Esquemas de la ocupación electrónica de las bandas correspondientes a metales, semiconductores y aislantes.

La banda de energías más alta que contiene los electrones de valencia es la banda de valencia (*BV*), mientras que la siguiente banda vacía es la de conducción (*BC*). El que un cristal se comporte como un aislante, conductor o semiconductor (Fig. 2.5), depende de la población alta o baja de los estados metaestables en la banda prohibida o gap. La energía entre la banda de conducción y la banda de valencia en el sólido se da en unidades de electronvoltios, eV [Kittel, 1993; Acosta, 1975].

2.6.2 Termoluminiscencia

El modelo simple de termoluminiscencia que se basa en la teoría de bandas para explicar el fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada, es el que se describirá y utilizará en esta tesis [McKinlay, 1981; Mahesh y col., 1989; Cameron y col., 1968].

La liberación en forma de luz, de la energía almacenada en un fósforo (aislante o semiconductor) que ha sido expuesto a la radiación, y que cuando es calentado ocurre el fenómeno de termoluminiscencia (TL). Es decir, si un fósforo TL ha sido previamente excitado por algún tipo de radiación donde la energía es retenida dentro de la red cristalina; cuando el fósforo es calentado a una temperatura apropiada, esta energía es liberada como luz visible y puede detectarse.

La radiación incidente en una muestra TL produce movimiento de electrones y huecos (también llamados cargas), los cuales son capturados en sus respectivas trampas o por los estados metaestables, dentro de la banda prohibida en el cristal. La población de defectos electrónicos atrapados sería en principio proporcional a la dosis de radiación ionizante incidente. Como la intensidad de la emisión TL es también proporcional a la densidad de trampas ocupadas, la muestra

puede actuar como un dosímetro TL [McKinlay, 1981; Furetta y Weng, 1998].

La producción de termoluminiscencia en un sólido cristalino por exposición a la radiación ionizante puede ser dividida en dos etapas (Fig. 2.6):

- *Ionización y captura de un electrón, y*
- *recombinación electrón-hueco con la emisión de un fotón luminoso.*

Cuando la radiación ionizante es absorbida por el sólido, se lleva a cabo la producción de electrones libres. Estos electrones ahora son libres de moverse a través de la red cristalina, sin embargo, si están presentes estados de energía que funcionan como niveles de captura (estados metastables), los electrones podrán empezar a atraparse. La producción de electrones libres está asociada con la producción de huecos positivos libres que también pueden migrar, en la banda de valencia. Los huecos también comienzan a atraparse en trampas para huecos. Los centros de atrapamiento de electrones generalmente son vacancias, y enseguida formarán los ya conocidos centros F , mientras que los centros de captura para huecos formarán los centros V_K . Estos últimos son térmicamente inestables y pueden migrar en la red hasta que se puedan recombinar en un centro luminiscente.

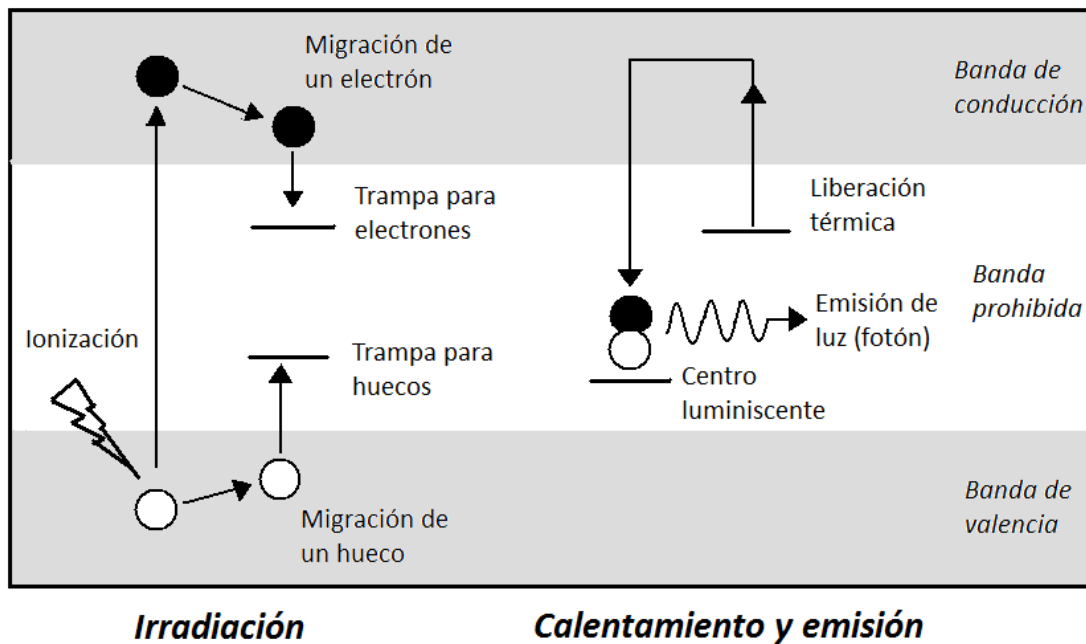


Figura 2.6 Diagrama de bandas de energía para el modelo de termoluminiscencia.

Los electrones atrapados permanecerán en sus trampas ya que no adquieren la energía suficiente para escapar. Esto puede ser determinado principalmente por dos factores: la profundidad de las trampas y la temperatura del material. Si la temperatura del material se eleva, los electrones atrapados adquieren la energía térmica suficiente para ser liberados, lo que en la teoría TL se llama energía de activación (E). Ello ocurre después de un cierto número de intentos de escape de la trampa, lo que se conoce como frecuencia s y debiera ser del orden de 10^{13} s^{-1} . La liberación de los electrones puede recombinarse con los huecos en centros luminiscentes (CL), y el exceso de energía es radiada como fotones visibles, ver figura 2.6. La emisión de luz es el resultado de la relajación de las cargas electrónicas de estados excitados, metaestables a configuraciones del estado fundamental.

Por lo tanto, la captura del electrón y la recombinación retrasada con un hueco en un centro luminiscente es el mecanismo para que ocurra la termoluminiscencia.

2.6.2.1 Dosimetría termoluminiscente

La dosimetría termoluminiscente (*TLD*) es un método de medición de la dosis que genera la radiación ionizante. La dosis mide la energía absorbida por unidad de masa del material (J/kg). La dosimetría, también se puede llevar a cabo mediante un dosímetro químico como la solución de Fricke, o bien con dosímetros de estado sólido (aislantes y semiconductores), y dispositivos electrónicos que utilizan semiconductores o aislantes dopados con iones impurezas como Tl y Eu, así como dosímetros de burbujas hechos con ciertos polímeros para detectar partículas cargadas.

Las principales áreas de aplicación que tiene la TLD son principalmente en el monitoreo personal; en clínica, con el monitoreo de la dosis en los pacientes cuando reciben tratamientos de radioterapia; en el monitoreo ambiental (geología y arqueología), se aprovecha que en la composición de las rocas y minerales hay trazas de algunos elementos de naturaleza radiactiva. En la figura 2.7 se muestra un esquema de las aplicaciones de la dosimetría termoluminiscente [Cameron y col., 1968; McKeever y col., 1995].

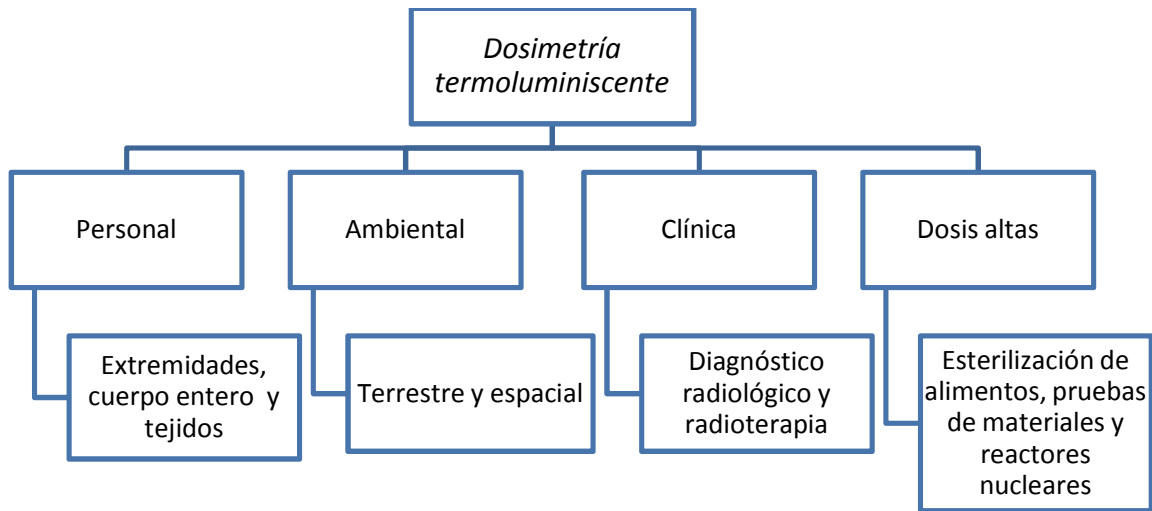


Figura 2.7 Aplicaciones principales de los materiales TLD [McKeever y col., 1995].

2.6.2.2 Propiedades de los materiales termoluminiscentes

En esta sección se describen las principales características que requiere un material TL para ser utilizado en dosimetría.

Curvas de brillo. El término curva de brillo se refiere al gráfico de la intensidad TL como una función de la temperatura o del tiempo. El área bajo la curva de brillo puede asumirse como una medición de la exposición a la radiación ionizante. En un fósforo real, están presentes diferentes niveles de trampas para electrones. Cada nivel de trampa estará asociado a un máximo en la curva de brillo. Por lo tanto, cada tipo de trampa en la curva de brillo será caracterizado por la temperatura de máxima emisión de luz, T , la energía de activación, E , (o profundidad de la trampa), y o factor de frecuencia, s . Las curvas de brillo tienen un máximo de intensidad luminiscente debido a la disminución por recombinación de la población de cargas atrapadas en

el material a medida que se va calentando la muestra. El área y altura de cada pico en la curva, dependerá del número de trampas de electrones presentes. Esto a su vez depende de los defectos en la red, el tipo y cantidad de impurezas de átomos presentes, así como de la historia térmica y tratamiento del material [McKinlay, 1981; Cameron y col., 1968].

Dosis respuesta. Una característica importante es que los fósforos tengan una respuesta (área integrada bajo la curva de brillo) lineal con la dosis que a la que se expone el material. En general, es deseable que la dosis-respuesta sea lo más larga en su intervalo posible de dosis. Hay materiales que responden a dosis relativamente bajas (mGy) hasta decenas de Gy de utilidad en radioterapia. También hay otros que responden a dosis más altas hasta decenas de kGy, para uso en dosimetría de altas dosis en la industria, como por ejemplo los materiales de óxidos y los derivados del aminoácido alanina que soportan muy bien dosis altas.

Estrictamente, la dosis respuesta $f(D)$ es definida como la dependencia funcional de la intensidad de la señal TL con la respuesta medida. Un material dosimétrico ideal podría tener una respuesta lineal a la dosis por encima de un rango de dosis extenso; sin embargo, muchos materiales usados en dosimetría, muestran efectos no lineales ya sea a bajas dosis (Gy) o a altas dosis (kGy). Generalmente podemos encontrar que un material TLD es lineal a valores bajos de dosis absorbida ($f(D)=1$), después es supralineal ($f(D) >1$) y finalmente sublineal ($f(D)<1$) cuando se satura en valores altos de dosis. Es importante mencionar que $f(D)$ depende de la transferencia lineal de

energía (LET) o densidad de ionización del tipo de radiación. De aquí que para cada tipo de radiación se debe elegir un cierto tipo de fósforo.

Sensibilidad. La sensibilidad termoluminiscente de un material TLD se puede definir como la intensidad de la señal TL (cantidad de luz liberada por el fósforo) por unidad de dosis absorbida. El límite inferior de sensibilidad útil para dosimetría de la radiación ionizante, depende de las características del fósforo y del lector TLD. Normalmente se ha definido la sensibilidad relativa de un fósforo, por comparación de la señal TL del material de interés con la señal de LiF (TLD-100). En tal caso, el TLD-100 tiene una sensibilidad de 1; y la sensibilidad de $S(D)$ es definida como:

$$S(D) = \frac{F(D)_{material}}{F(D)_{TLD-100}}$$

Frecuentemente si se utiliza un material TLD que no ha sido expuesto a cambios de temperatura en comparación con las condiciones en que fue crecido o sintetizado, se observará que presenta una baja sensibilidad. Para aumentar la sensibilización a la radiación de un fósforo TLD, se recurre a tratamientos de calentamiento previos a la exposición a la radiación. Es decir, se necesita generar la mayor cantidad posible de vacancias para el atrapamiento de las cargas libres por la ionización cuando se expone el fósforo a la radiación para alcanzar cierta dosis [McKinlay, 1981; McKeever y col., 1995].

Condiciones de recalentado. Generalmente los materiales TLD son reutilizables y debido a esto requieren el uso de tratamientos térmicos. El tratamiento térmico normalmente consiste en un protocolo de

calentamiento previo a la irradiación, con el fin de lograr la difusión de los iones dopantes presentes en el material.

Cuando se busca un pico TL para fines de disimetría, es importante hacer un calentamiento después de irradiar, para remover picos que aparecen a bajas temperaturas respecto del pico principal en la curva de brillo que pueden traslaparse con la señal del pico dosimétrico.

La velocidad de enfriamiento del TLD después de ser calentado también es importante, ya que un enfriamiento rápido puede "congelar" defectos aislados generados a alta temperatura mientras que un enfriamiento lento puede ayudar a la agregación de defectos y estos pueden influir en señales TL del material que pueden ser reproducibles [McKeever y col., 1995].

Estabilidad (decaimiento de la señal TL). Si un fósforo muestra una pérdida insignificante de TL a temperatura ambiente se dice que tiene una buena estabilidad. Después de la exposición de un fósforo TL a la radiación ionizante, la medición de la dosis absorbida es el número de electrones que permanecen atrapados en varios niveles de trampas. La liberación involuntaria de estos electrones antes de la lectura en el equipo lector TL es llamado decaimiento (*fading*). El decaimiento puede ser debido a una liberación estimulada de los electrones térmicamente u ópticamente, o una combinación de ambas [McKinlay, 1981; Cameron y col., 1968]. Generalmente al transcurrir el tiempo y en condiciones de almacenamiento en la oscuridad y a temperatura ambiente (~20-25°C) el fading ocurre y un material que presente una pérdida de porcentaje bajo (<15%) es un buen material que puede guardar información TL relevante para cuantificación de dosis.

Parámetros cinéticos. Cuando un fósforo se expone a la radiación ionizante e incluso no ionizante como la luz ultravioleta, se puede obtener la curva de brillo correspondiente y su análisis puede realizarse mediante el cálculo de los parámetros cinéticos. Los principales parámetros cinéticos que definen una curva de brillo en termoluminiscencia, son la energía de activación E , y el factor de frecuencia, s . Este último, indica la frecuencia de intento de escape, número de veces por segundo, de las cargas que se encuentran en estados metaestables.

La energía de activación dada en eV, indica la cantidad de energía necesaria para liberar las cargas (electrones y huecos) que se encuentran atrapadas en estados metaestables dentro del sólido.

Existen diferentes métodos de análisis para obtener los parámetros cinéticos en una curva de brillo [Pagonis y col., 2006]. En este trabajo se aplicará el método de levantamiento inicial (Initial Rise, IR) para determinar los parámetros cinéticos [Furetta y col., 1998].

En este método se usa el 15% de los valores experimentales de la curva de brillo, a partir de donde empieza a levantarse la curva de brillo. Generalmente este método se aplica para curvas de brillo con picos bien definidos y simétricos. Cuando los picos no son bien definidos, puede realizarse blanqueamientos térmicos o bien usar el método de T_{max} - T_{stop} propuesto por McKeever [McKeever, 1980], tanto el blanqueamiento térmico como el método de T_{max} - T_{stop} son útiles para separar los picos en las curvas de brillo que son atribuidos normalmente a cierta distribución de trampas en el gap del material.

En la tabla 2.4 se muestran las características de los fósforos TL más utilizados [McKinlay, 1981; Cameron y col., 1968; Furetta y col., 2001; Shiran y col., 1995; Furetta y Yi-Kang, 1983; Furetta y Yi-Kang, 1985].

Algunos de ellos fueron comercialmente disponibles, por lo que hoy día se les debe preparar en el laboratorio para su uso, hay otros más en los que se buscan propiedades con número atómico efectivo (Z_{eff}) lo más cercano al tejido humano ($Z_{eff} = 7.4$) y no tóxicos, además de las propiedades TL que se han mencionado.

Tabla 2.3 Características de algunos fósforos TL.

Característica del fósforo	LiF	Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	CaF ₂ :Mn	CaF ₂ :natural	CaF ₂ :Dy	BeO	CaSO ₄ :Mn	CaSO ₄ :Tm	CaSO ₄ :Dy	KMgF ₃ :Ce	KMgF ₃ :Er
Densidad (g/cm ³)	2.64	2.3	3.18	3.18	3.18	3.01	2.61	2.61	2.61	3.14	3.14
No. Atómico efectivo (Z_{eff})	8.2	7.4	16.3	16.3	16.3	7.1	15.3	15.3	15.3	13	13
Pico del espectro de emisión TL (nm)	400	600	500	380	480, 577	330	500	452	478, 571		
Temperatura del pico principal en la curva TL	190-210°C	200-220°C	260°C	200, 275°C	200, 240°C	180, 220°C	110°C	220,250°C	220, 250°C	207-227°C	214-272°C
Rango útil de dosis absorbida (Gy)	5x10 ⁻⁵ -10 ⁻²	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -2x10 ⁻³	<10 ⁻⁵ -10 ⁻²	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻⁷ -10 ⁻²	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	10 ⁻⁷ -10 ⁻²	10 ⁻⁵ -10 ⁻²
Decaimiento del pico dosimétrico principal	5% en 3-12 meses	5-10% en 3 meses	15% en 2-4 semanas (10% en las primeras 24h)	<3% en 9 meses	25% en 4 semanas (10% en las primeras 24 h)	> 5% en 5 meses	35% en 24h	6% en 6 meses	6% en 6 meses	3-4% en 4 días	2% en 4 días
Estabilidad química	Buena	Higroscópico	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Forma física	Cristales, polvos, discos de PTFE, micro barras	Polvos, chips, micro barras con base de PTFE	Polvos, chips, micro barras	Cristales	Cristales, polvos, chips	Cerámico	Polvos	Cristales	Polvos, discos, chips	Cristales	Cristales
Principales aplicaciones	Dosimetría personal y radioterapia	Dosimetría en radioterapia y diagnóstico radiológico	Mediciones de alta y baja dosis absorbida	Mediciones de baja dosis absorbida	Mediciones de alta y baja dosis absorbida	Dosimetría personal	Dosimetría ambiental y de corto plazo	Dosimetría ambiental	Dosimetría ambiental	Dosimetría personal	Dosimetría personal

2.7 Técnicas de caracterización

Usualmente se utilizan técnicas microscópicas para caracterizar a muestras de interés. Las más comunes son la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido, ambas se explican brevemente a continuación.

- **Difracción de rayos X (DRX) en polvos**

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda aproximadamente de 1\AA (10^{-10}). Los rayos X se producen cuando partículas cargadas, como los electrones, de alta energía colisionan con la materia y pierden energía. Los rayos X que son usados en casi todos los experimentos de difracción son producidos por diferentes procesos que llevan a los rayos X monocromáticos. Un haz de electrones que es acelerado llega a un blanco de metal, frecuentemente de cobre, los electrones incidentes tienen la suficiente energía para ionizar electrones $1s$ del cobre (capa K). Un electrón en un orbital exterior ($2p$ o $3p$) inmediatamente cae para ocupar el nivel $1s$ vacante y la energía liberada en la transición se emite como radiación X. Las energías de transición tienen valores fijos por lo que resulta un espectro de rayos X característico. Para el cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$ llamada $K\alpha$, tiene una longitud de onda de 1.5418\AA y la transición $3p \rightarrow 1s$, $K\beta$, 1.3922\AA . La transición $K\alpha$ ocurre más frecuentemente que la transición $K\beta$, y es más intensa la radiación $K\alpha$, por lo cual es utilizada en experimentos de difracción [West, 1992].

La teoría de la difracción se basa en la ley de Bragg [Kittel, 1993]. La aproximación de Bragg de la difracción considera el cristal como un arreglo de capas o planos tales que cada uno actúa como un espejo

semi transparente. Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado del ordenamiento atómico en un cristal. Al final, el equipo de DRX con su detector ofrece datos de la intensidad de las emisiones detectadas en función del ángulo θ de la detección. Los datos del difractograma se le comparan con datos de la biblioteca del equipo y se determina el tipo de compuesto.

- **Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)**

El microscopio electrónico de barrido al igual que el de transmisión, utilizan un haz de electrones para iluminar las muestras. El microscopio de barrido (MEB) se utiliza principalmente para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de las muestras.

El proceso que sigue un microscopio electrónico de barrido inicia cuando un haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por la bobinas de barrido, mientras que un detector acoplado cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. En casi todos los tipos de microscopios electrónicos, los electrones primarios atraviesan o chocan contra la muestra y los mismos u otros diferentes salen de ella para formar la imagen. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos (TRC) para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) son barridos de forma similar a

la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada. El voltaje de aceleración de un microscopio electrónico de barrido se encuentra entre 2kV y 40kV, y sus resolución entre 50 y 20 Å. El microscopio electrónico de barrido puede utilizar para formar una imagen cualquier tipo de emisión secundaria que se pueda medir [Abella, 1993].

La emisión de rayos X característicos cuando un haz de electrones incide sobre una muestra permite analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de las mismas. El análisis en microscopía electrónica se ha convertido en una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos. Un detector acoplado al equipo MEB, permite obtener un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, y luego determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir realizar un análisis cualitativo. La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo [Abella, 1993].

Para analizar una muestra, sea en un microscopio de transmisión o de barrido, hay que elegir entre dos métodos diferente para obtener datos de interés: considerando la medida de la longitud de onda de los rayos X, que da lugar al espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica, o bien, medida de la energía de los rayos X, base del espectrómetro de dispersión de energías. Este tipo de medida, aunque quizá menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado. El desarrollo del análisis por dispersión de energías ha supuesto una revolución en el uso de microscopios electrónicos para la microcaracterización de materiales. En el caso del material estudiado en esta tesis, se le hizo caracterización con estas técnicas por lo que se explica aquí brevemente.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1 Reactivos y dopantes

Fluoruro de litio: LiF, Merck Suprapur.

Fluoruro de magnesio: MgF_2 , 99.99% de pureza, Aldrich Chem Co.

Cloruro de europio (III) hexahidratado: $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, 99.99% de pureza, Aldrich Chem Co.

Cloruro de cerio (III) heptahidratado: $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, 99.99% de pureza, Aldrich Chem Co.

Disolución de HCl 6M

Etanol: C_2H_6O , reactivo analítico.

Agua destilada

Los dopantes se agregaron en disolución acuosa, Cloruro de europio (III) hexahidratado y Cloruro de cerio (III) heptahidratado ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$ y $CeCl_3 \cdot 7H_2O$) en concentraciones 0.1364 y 0.67 M respectivamente. Las disoluciones se prepararon con agua destilada en matraces volumétricos de 100 mL.

3.2 Obtención del material policristalino

Se pesó 1.0406g de LiF y 2.5g de MgF₂ manteniendo una relación estequiométrica 1:1, estos reactivos se colocaron en un crisol de porcelana. A la mezcla de los fluoruros en polvo, se le agregó los mililitros del dopante en disolución acuosa necesarios para tener el porcentaje en mol del dopante requerido y se homogenizó mediante agitación.

Se evaporó el disolvente de la mezcla en un crisol sobre una parrilla a 100 °C, y se transfirió la mezcla ya seca a un crisol de platino de aproximadamente 25 mL en una estufa a 100°C para la evaporación total del disolvente.

El dopante se incorporó en la mezcla en polvo de los fluoruros, esto se realizó con respecto a los moles de fluoruro de litio. El porcentaje en mol de los dopantes incorporados fue: 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mol% para cerio, y 0.2, 0.4, 0.5 y 2.0 mol% para europio. Con este último dopante también se modificó el tiempo de sinterizado siendo estos 2h, 4h y 5h; en estas preparaciones la concentración del dopante europio fue de 0.4 mol%. También se realizó una preparación sin dopante, la cual sería la muestra blanco.

3.2.1 Sinterizado de la mezcla a 1080°C

El crisol de platino con la mezcla en polvos se colocó en un horno vertical de cuarzo. El sistema del tubo vertical se cerró, se hizo circular un flujo de gas nitrógeno para tener una atmósfera inerte. El termostato del horno se programó a temperatura de 400°C, la mezcla permaneció por media hora, y enseguida la temperatura del termostato se aumentó a 1080°C, al alcanzar esta temperatura, la mezcla permaneció por

media hora a 1080°C. Se disminuyó la temperatura a 450°C, y la mezcla se dejó por media hora a 450°C. El crisol de platino se extrajo con el producto sinterizado, el cual se enfrió a temperatura ambiente.

El sinterizado de media hora, se realizó para todas las concentraciones de cerio y europio. Para el caso del dopante europio, también se hicieron mezclas con una concentración de 0.4 mol% a diferentes temperaturas de sinterizado. Sólo se modificó el tiempo en el cual, la muestra permaneció a 1080°C, siendo estos de 2h, 4h y 5h. En la tabla 3.1 se muestran las preparaciones realizadas con cada dopante y el tiempo de sinterizado.

Tabla 3.1 Muestras preparadas de MgF₂(LiF) sinterizado.

<i>Dopante</i>	<i>Muestra</i>	
	<i>Cerio</i>	<i>Europio</i>
% mol del dopante	0.5, 1.0, 1.5 y 2.0	0.2, 0.4, 0.5 y 2.0
Tiempos de sinterizado	Sólo 30min	30 min (para todas las concentraciones) 2h, 4h y 5h (tres muestras con concentración de 0.4)

3.2.2 Triturado y lavado de los policristales.

El material policristalino se trituró hasta tener gránulos. Los gránulos pequeños se lavaron con HCl 6M por 10 minutos, con agua destilada y caliente, y enseguida con etanol; estos se secaron en una estufa a aproximadamente 70°C hasta la evaporación del etanol. Los gránulos se porfirizaron en un mortero de ágata, el polvo se tamizó y seleccionaron los granos con tamaño entre 74 y 177µm, utilizando las mallas

correspondientes. Los polvos obtenidos se colocaron en viales, los cuales fueron etiquetados indicando el dopante incorporado, el porcentaje en mol del dopante, la fecha en que se realizó el sinterizado y el tamaño de grano.

3.3 Técnicas de caracterización de las muestras

El estudio de la estructura y composición del material obtenido en el proceso de sinterizado implicó la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS, del inglés Energy Dispersive Spectrometer) de rayos X para determinar la composición del material logrado.

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX) en polvos

Para el análisis de rayos X, se tomó una pequeña cantidad de cada uno de los materiales policristalinos, los cuales, se enviaron a difracción de rayos X. Las difracciones de rayos X se realizaron en un Difractómetro de polvos, del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Bruker AXS Modelo D8 ADVANCE ($\alpha_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$) con un monocromador de germanio, operado a 30kV y 40mA.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Para el análisis de la morfología y la composición de las muestras, se realizaron las técnicas de MEB y EDS. Las muestras se analizaron en un

microscopio electrónico de barrido JEOL/JSM modelo 5900-LV, con un detector EDS Oxford ISIS (Si-Li), operado a 20kV. El análisis se llevó a cabo en la Unidad USAI de la Facultad de Química UNAM.

3.4 Irradiación de las muestras policristalinas

Para las pruebas de termoluminiscencia se utilizaron las muestras con un tamaño de grano menor que 74 μ m. En todas las mediciones se utilizaron 40mg de cada muestra de policristales. Los policristales se colocaron en discos de aluminio. Se cuidaron todos los detalles experimentales para hacer reproducible las condiciones del trabajo con las muestras y equipos.

Los policristales fueron expuestos a radiación gamma de ^{60}Co en el irradiador autoblandado de plomo Gammacell-200, marca MDS Nordion (Fig. 3.1). La razón de dosis del irradiador era de 0.2418 Gy/min. Las dosis de irradiación estuvieron en el intervalo de 0.5-180 Gy. El irradiador está instalado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

3.5 Procedimiento para obtener las lecturas TL

Para las lecturas de termoluminiscencia se utilizó un equipo TL Harshaw 3500 TLD (Fig. 3.2) con flujo de nitrógeno hacia la muestra para evitar señales luminiscentes falsas. Se obtuvieron el fondo natural de cada muestra, utilizando la velocidad de calentamiento a 2°C/s. Después cada muestra se irradió. Todas las lecturas se hicieron con un tiempo de

adquisición de 10°C, temperatura máxima de 400°C y en un tiempo de 200 segundos; con el fin de tener un calentamiento lineal en el equipo Harshaw. No se utilizó precalentamiento de la plancheta. Las lecturas se realizaron con luz roja para evitar la pérdida de información de las muestras. Se utilizó una PC con el programa Origin 8 para hacer el análisis de las curvas de brillo, obteniéndose la intensidad TL como función de la temperatura.



Figura 3.1 Irradiador Gammacell-200 con fuente de ^{60}Co , la flecha indica el sitio de colocación de las muestras.



Figura 3.2 Equipo Harshaw 3500 TLD, la flecha indica posición de la plancheta de calentamiento para las muestras.

3.5.1 Determinación del tratamiento óptimo de sensibilización

Para la determinación del tratamiento térmico, los discos se colocaron en una caja petri, la cual sólo sirvió como soporte para introducir las muestras a la mufla y evitar la pérdida de masa. Las temperaturas que se variaron fueron de 300, 400, 450, 500, 550 y 600°C. Una vez que la mufla alcanzó la temperatura deseada, se introdujo la muestra, la cual permaneció ahí por media hora. Después los discos se enfriaron rápidamente, sobre un bloque de latón. Para este experimento las muestras se irradiaron a 10Gy y después se realizaron las lecturas en el equipo TL.

3.5.2 Determinación de intensidad TL en función de la concentración del dopante

En este experimento se utilizaron todas las muestras con diferentes concentraciones para cada dopante. Se les dio el tratamiento térmico de sensibilización determinado anteriormente, después se irradió a 10 Gy y posteriormente se realizaron las lecturas TL de las muestras.

3.5.3 Respuesta termoluminiscente

La determinación de la respuesta TL en función de la dosis se inició con el tratamiento térmico de las muestras, después se irradió a la dosis deseada y posteriormente se realizaron las lecturas TL. Las muestras se irradiaron en un intervalo de 0.5-180Gy.

3.5.4 Desvanecimiento de la señal TL

El desvanecimiento (*fading*) de la señal TL sólo se realizó a las muestras de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizada en 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizada en 4 horas. Este experimento se hizo por duplicado. A las muestras se les dio el tratamiento térmico y se irradiaron a 10Gy. Los tiempos entre el fin de la irradiación y las lecturas TL fueron de 0h, 6h, 12h, 1, 2, 3, 5, 6, 12, 20, 25 y 30 días. Las muestras se almacenaron en un cuarto oscuro y temperatura ambiente para evitar la pérdida de información.

3.5.5 Reproducibilidad de la señal TL

En este experimento también se usaron los policristales de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizada en 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizada en 4 horas. Primero, se les dio tratamiento térmico a las muestras, después se irradiaron a 10Gy y posteriormente se tomaron las lecturas TL. Este experimento se realizó por 13 ciclos tratando de que siempre se tuvieran las mismas condiciones experimentales y de temperatura ambiente (22°-24°C).

3.5.6 Blanqueo térmico

El blanqueo térmico se hizo para las muestras de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizada en 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizada en 4 horas. Se les dio tratamiento térmico a las muestras, y se irradiaron a 10Gy. Después, las muestras se hornearon por tres minutos y se enfriaron rápidamente. Posteriormente se realizó la lectura TL. Este proceso se realizó varias veces, ya que la temperatura de horneado se

fue aumentando cada 25°C, se inicio con una temperatura de 45°C y se llegó a 370°C.

3.5.7 Medidas de T_{\max} - T_{stop}

El experimento de T_{\max} - T_{stop} se realizó para las muestras de $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ 2.0 mol% sinterizada en 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizada en 4 horas. Se les dio tratamiento térmico a las muestras, después se irradiaron a 10Gy y posteriormente se realizaron las lecturas TL. En este experimento sólo se modificó la temperatura máxima de lectura del equipo Harshaw 3500 TLD, se inició con una temperatura máxima de 80°C, la temperatura máxima se aumentó 5°C en cada lectura hasta llegar a 370°C. El tiempo fue el valor de dividir la temperatura máxima entre la velocidad de calentamiento de 2°C/s. Se tomó la lectura TL de la muestra irradiada, y se volvió a leer la muestra hasta 400°C, y así sucesivamente. Finalmente, se obtuvo la curva de brillo remanente pero completa del experimento T_{\max} - T_{stop} .

3.5.8 Cálculo de la energía de activación (E)

El cálculo de la energía de activación se realizó para las muestras de $\text{LiF}+\text{MgF}_2:\text{Ce}$ 2.0 mol% sinterizada 30 minutos y $\text{LiF}+\text{MgF}_2:\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizada 4 horas. Se eligieron estas composiciones debido a la buena reproducibilidad que presentaron sus curvas de brillo y son datos representativos. Las curvas de brillo utilizadas fueron las que se obtuvieron en el experimento de T_{\max} - T_{stop} , cada curva tenía una T_{\max} diferente a lo largo de la curva total, lo cual es de esperarse cuando aparecen varios picos TL en las curvas de brillo del compuesto de interés.

La energía de activación se determinó de acuerdo al método de levantamiento inicial. En donde se utiliza aproximadamente el 15% de los valores iniciales de cada curva. La temperatura dada en grados Celsius se convierte a Kelvin, se obtuvo el logaritmo natural de la intensidad y se graficó $\ln I$ vs. $T^{-1}(\text{K})$. De la gráfica resultante se obtuvo el valor de la energía de activación mediante una ecuación de tipo Arrhenius.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de termoluminiscencia (TL) de los policristales. Tanto en la caracterización como en los experimentos de termoluminiscencia se utilizaron las muestras con un tamaño de grano entre 74 y 177 μm . En la parte de termoluminiscencia, fue importante iniciar con la determinación de tratamiento térmico y dosis respuesta. Esto permitió seleccionar las muestras de policristales con mejor sensibilidad a la radiación ionizante. Además de investigar las propiedades TL del material, también se calcularon los parámetros cinéticos que se asocian normalmente a las trampas del gap del material.

La importancia que tiene incorporar LiF y MgF₂ como un sistema binario es que presenta una baja higroscopicidad en comparación con otros materiales. Para el LiF-MgF₂ la Z_{eff} es 9.7 lo cual no es tan alejado de la Z_{eff} del tejido, por lo que puede ser un buen candidato útil como material para dosimetría de la radiación aplicada. Ambos compuestos, LiF y MgF₂, tienen un alto punto de fusión 1265°C (MgF₂) y 870°C (LiF) respectivamente, son estables químicamente e insolubles en agua y medios alcohólicos.

4.1 Caracterización de los policristales MgF₂(LiF)

En la caracterización de los materiales obtenidos, se inició con la difracción de rayos X para analizar si el producto del sinterizado era un material cristalino o amorfo.

Las difracciones de rayos X muestran que en todas las preparaciones permaneció la mezcla de LiF y MgF₂, por lo tanto permanecieron las fases cristalinas. Los parámetros de celda de LiF coincidieron con los de la tarjeta 00-004-0857 donde se tiene una red cúbica centrada en las caras (fcc) y grupo puntual Fm-3m (225), para MgF₂ los mismos parámetros coincidieron con los de la tarjeta 01-070-2269 con red tetragonal primitiva y grupo puntual P42/mnm (136). Las intensidades de las fases presentes variaron en cada muestra, pero las distancias interplanares no tuvieron cambios aparentes.

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de la muestra blanco (policristal sin dopante) y el difractograma del policristal dopado con europio a 0.4 mol%; se observa que las distancias interplanares de los dos policristales coinciden.

Por lo tanto, los iones de los dopantes que se incorporaron, no provocaron un desplazamiento de las distancias interplanares en los policristales. Lo anterior puede ser porque en algunos policristales el porcentaje en mol del dopante fue muy bajo o por la formación de otras fases del dopante, aunque en mínima proporción, pero que fueron disminuyendo lo que realmente tenía que incorporarse en las redes cristalinas de LiF y MgF₂.

La formación de diferentes fases de los dopantes durante el proceso de sinterizado, se favoreció por la concentración del dopante, el tiempo y el flujo de nitrógeno. El dopante cerio se incorporó como Ce³⁺, durante el

sinterizado se formó CeO_2 (Fig. 4.2), donde el cerio cambio su estado de oxidación a 4+, actuando como un agente reductor. Lo anterior indica que el flujo de nitrógeno suministrado durante el sinterizado, no fue suficiente para evitar la oxidación del Ce^{3+} . La formación del fluoruro de cerio se favoreció a mayores concentraciones de dopante.

En el caso del dopante europio, no cambio su estado de oxidación, permaneció como Eu^{3+} . Se formó EuF_3 a bajas concentraciones del dopante y a tiempos largos de sinterizado lo que indica que se llevó a cabo una reacción de metátesis involucrando al ion Eu^{3+} . En el sinterizado de 4 horas, se observan intensidades asociadas a la fase EuCl_3 integrada inicialmente, por lo que en esta preparación no reaccionó todo el europio (Fig. 4.3). La importancia que tiene el haber incorporado impurezas en los policristales, radica en que se generan estados localizados de captura para electrones libres o huecos y con ello puede aumentarse la respuesta TL en función de la dosis.

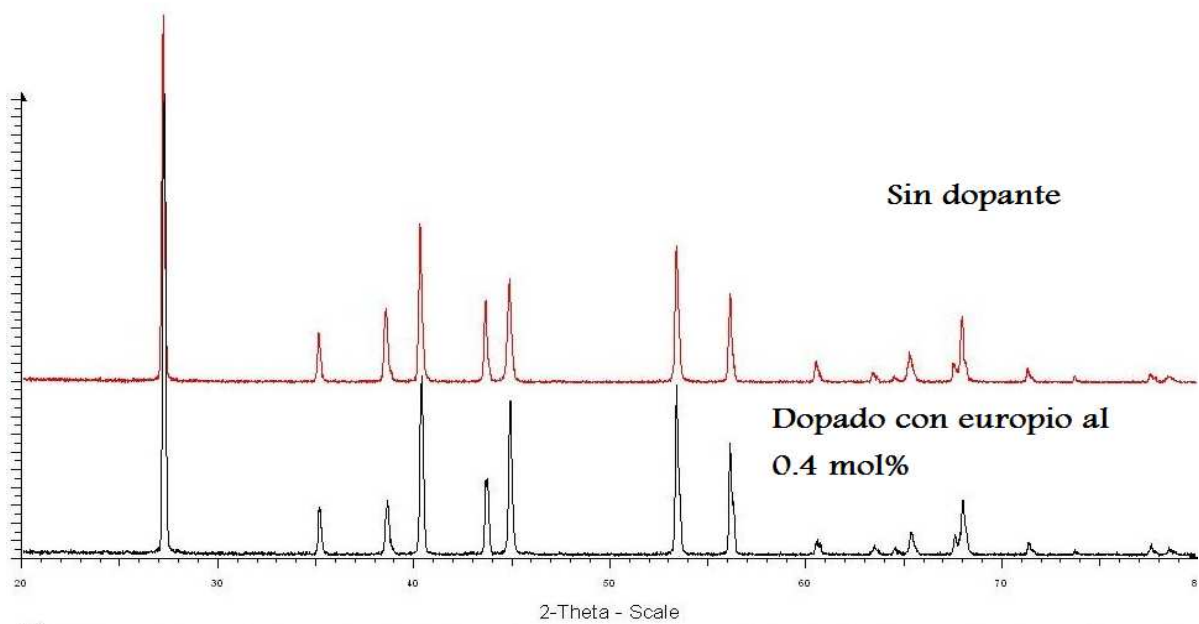


Figura 4.1 Difractogramas de policristales $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ sin dopante y con dopante.

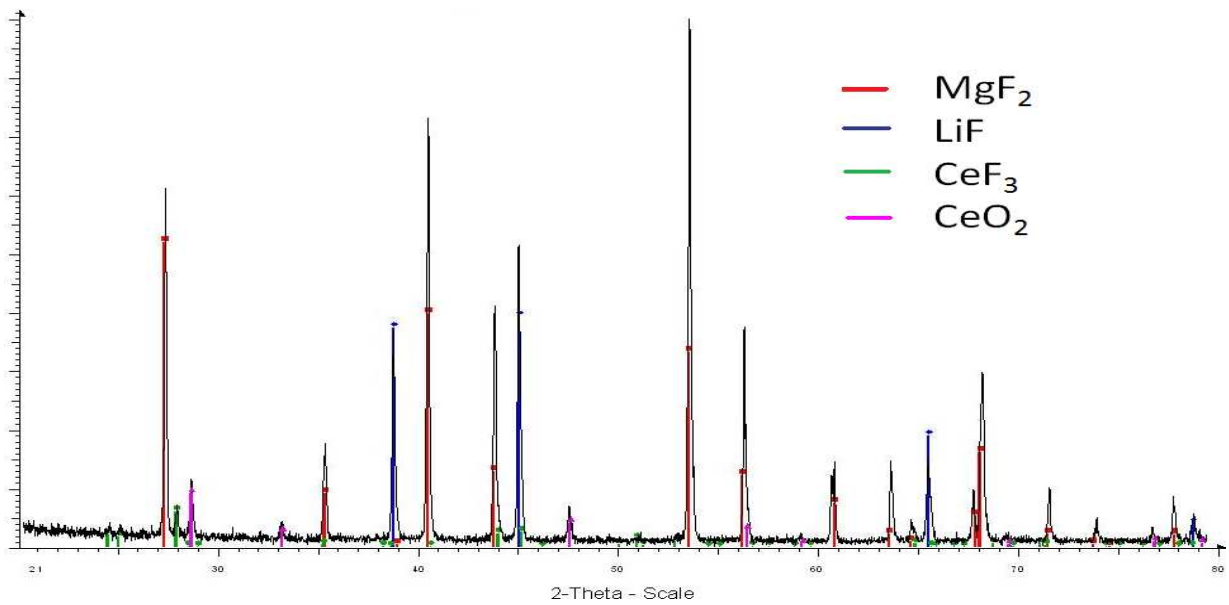


Figura 4.2 Difractograma del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con cerio a 2.0 mol% y sinterizado por 30 minutos. Se muestran en colores las fases identificadas con la base de datos, EVA.

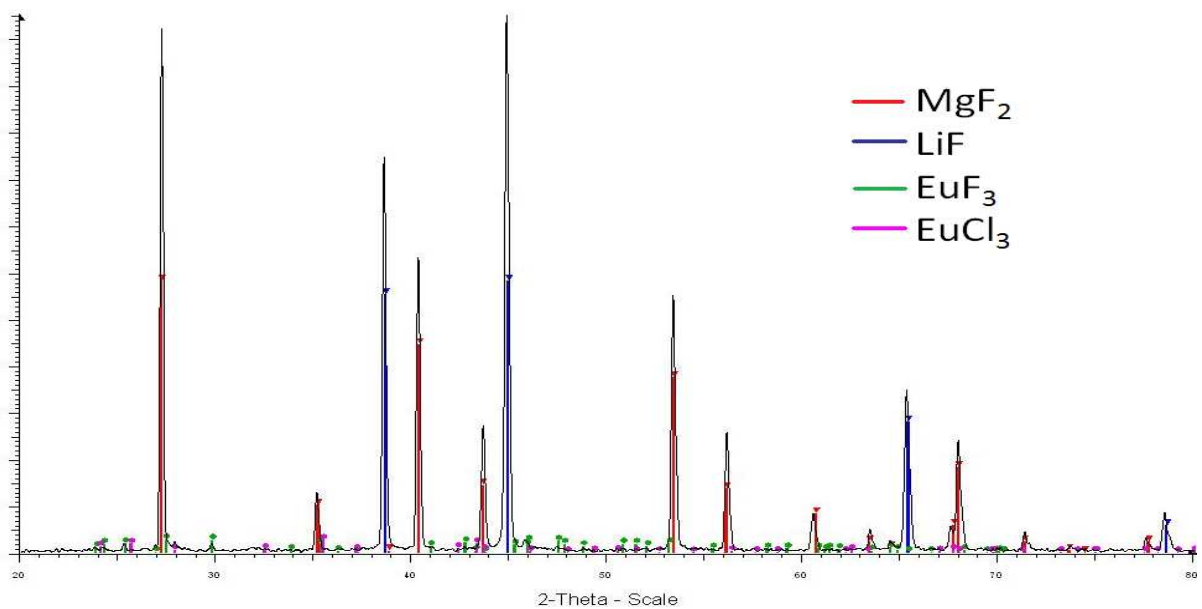


Figura 4.3 Difractograma del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con europio a 0.4 mol% y sinterizado por 4h. Se muestran en colores las fases identificadas con la base de datos, EVA.

La morfología superficial de los policristales fue observada con la microscopía electrónica de barrido (MEB). La microscopía se realizó en los policristales antes y después de ser triturados. El dopante se observó de color blanco, mientras que los fluoruros se observan en escala de grises tanto para policristales dopados con cerio (Fig. 4.4) como para los dopados con europio (Fig. 4.5). También se obtuvo la micrografía del policristal sin dopante (Fig. 4.6), donde es más evidente la difusión de pequeños monocristales LiF y MgF_2 que se formaron durante el sinterizado correspondiente.

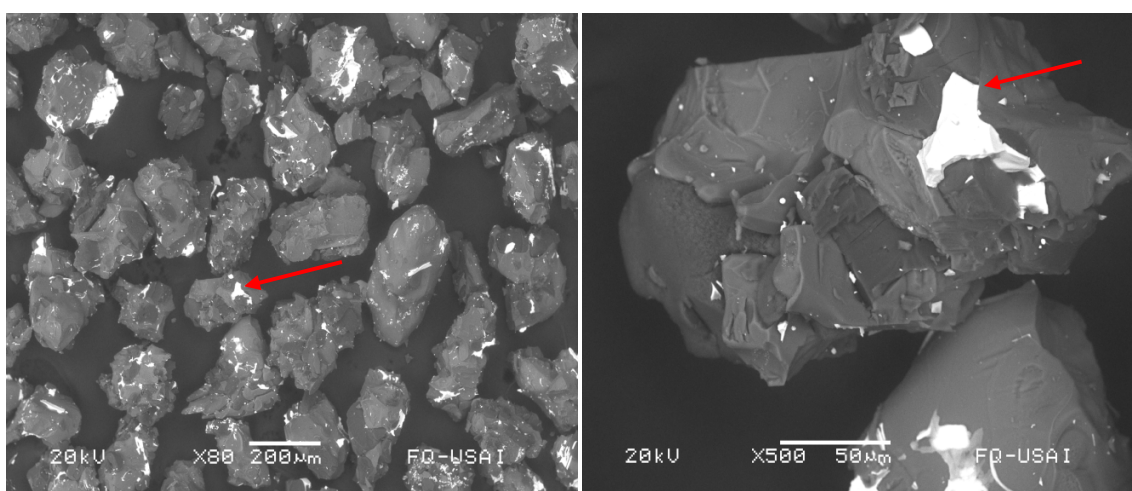


Figura 4.4 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos. La flecha indica el granulo ampliado a la derecha. Se notan pequeños cristales con superficies definidas.

En las micrografías donde no se trituró el policristal, se definen muy bien las fases presentes: LiF , MgF_2 y dopante. En las micrografías de las muestras trituradas también se observaron las tres fases predominantes. Se observó que al aumentar la concentración del dopante se formaban más agregados de este, lo cual era predecible, ya que se llega a una saturación (Fig. 4.7). Para el mismo sinterizado

($\text{MgF}_2(\text{LiF})$) pero dopado con disprosio se han reportado micrografías donde también se observa la difusión de las fases presentes y la formación de agregados del dopante [Bernal y col., 2007].

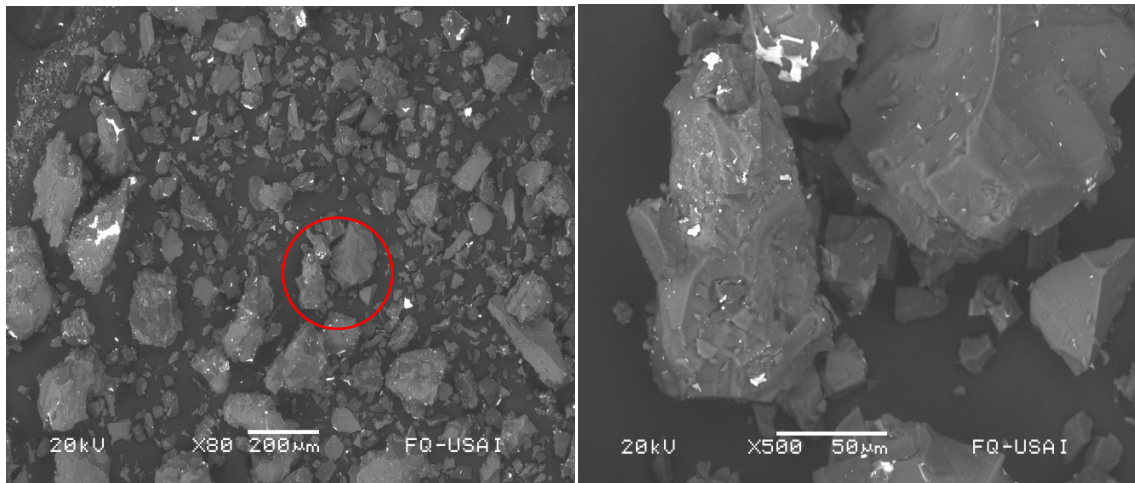


Figura 4.5 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol%, sinterizado por 4h. El círculo indica el gránulo ampliado a la derecha.

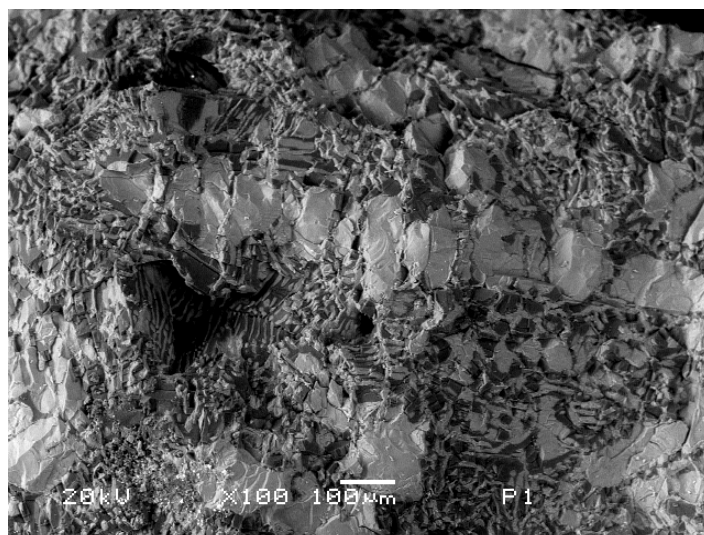


Figura 4.6 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ sin dopante, sinterizado por 30 minutos. Se observan pequeños monocristales crecidos durante el sinterizado.

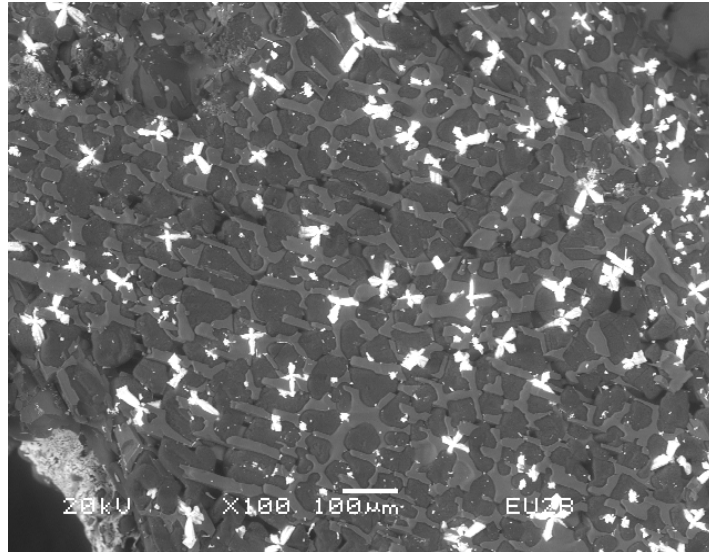


Figura 4.7 Micrografía del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos. Se observan manchas blancas casi regulares que son atribuidos a agregados de la impureza.

En todas las micrografías con dopantes se observa la formación de agregados de cerio y europio. La formación de estos agregados también está relacionada con los radios iónicos de los iones presentes en los policristales.

El valor del radio iónico de los dopantes Ce^{3+} (1.03 Å) y Eu^{3+} (1.12 Å) es mucho mayor que el de Mg^{2+} (0.66 Å) y Li^+ (0.60 Å), por lo que la sustitución de los dopantes no puede ocurrir en los sitios de los cationes litio y magnesio. Esto es contrario a lo que ocurre en las perovskitas de KMgF_3 , NaBeF_3 y LiBaF_3 donde también se incorporan dopantes Ce y Eu. En estas perovskitas los radios iónicos de los iones presentes son de diferente magnitud entre sí, por lo que se puede llevar a cabo la sustitución de los dopantes en los sitios de los cationes con radio iónico aproximado al del dopante. Lo anterior implica que en las redes cristalinas haya un exceso de carga, la cual es compensada por

vacancias catiónicas en la red del cristal o por impurezas divalentes de aniones que accidentalmente se incorporan en el material [Scacco y col., 1998]. Por lo que la incorporación del material es más homogénea en la red cristalina.

El efecto de la relación de radios es determinante en la no formación de la estructura tipo perovskita con los iones litio, magnesio y flúor. Al realizar el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt (Anexo A) para los iones anteriormente mencionados, $t=0.70$. El criterio para la formación de una estructura tipo perovskita es $0.77 < t < 1.0$ para complejos con iones fluoruro [Liang y col., 2004; McMurdie y col., 1969]. Por lo tanto, no es posible obtener una estructura tipo fluoroperovskita con red cúbica según el factor de tolerancia de Goldschmidt para los cationes litio y magnesio.

Lo anterior es congruente con lo que se observa en los diagramas de equilibrio de fases en el sistema binario LiF-MgF₂ donde no se observa la formación de un tercer compuesto (Fig. 4.8) [Counts y col., 1953; Tacchini, 1924].

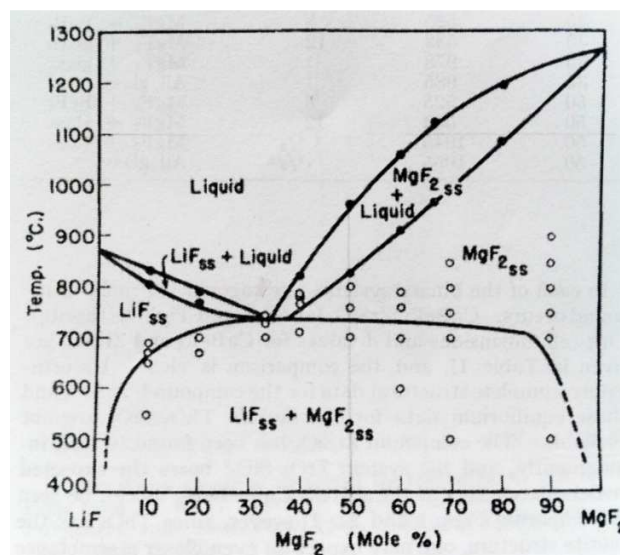


Fig.4.8 Diagrama de equilibrio del sistema LiF-MgF₂.

El análisis cualitativo de la composición de los policristales se realizó por EDS. En la tabla 4.1, se muestran los promedios de 20 regiones seleccionadas y obtenidos en porcentaje atómico de la composición de la superficie del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ 2.0 mol% sinterizado por 30 minutos y el policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizado por 4 horas.

En el policristal dopado con cerio el espectro de energía dispersiva muestra la presencia del dopante y de magnesio (Fig. 4.9). En el espectro del policristal dopado con europio, se identificó la presencia de flúor, magnesio, oxígeno, carbono y el dopante (Fig. 4.10). La presencia de carbono se justifica, ya que la muestra se colocó sobre un pegamento a base de carbono.

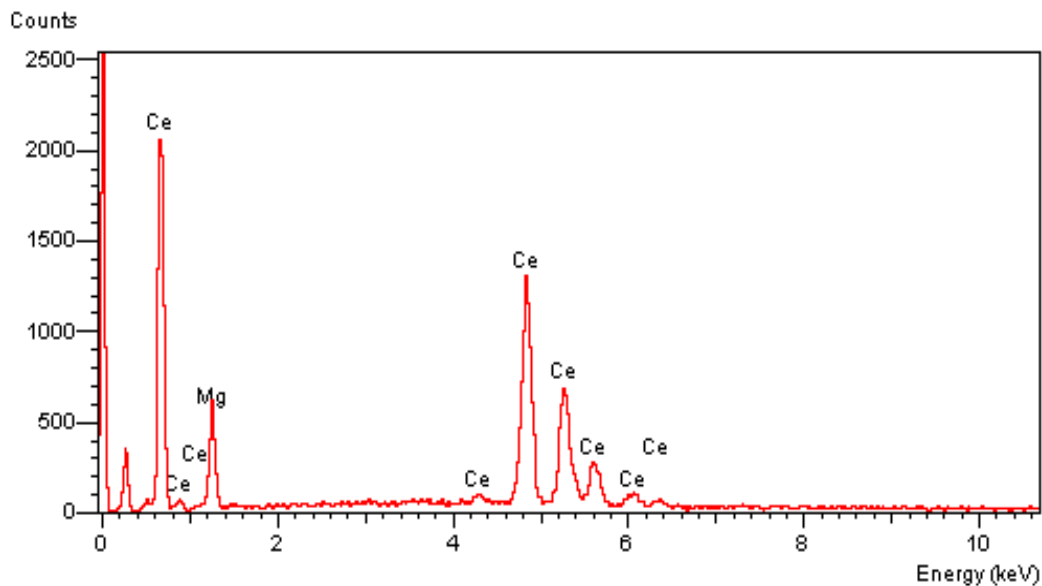


Figura 4.9 Espectro de energía dispersiva del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ 2.0 mol%, sinterizado por 30 minutos.

Tabla 4.1 Promedios obtenidos en porcentaje atómico para los policristales $MgF_2(LiF)$ dopados con Ce 2.0 mol% y Eu 0.4 mol%

<i>MgF₂(LiF): Eu 0.4 mol%</i>			
% Atómico C K	% Atómico F K	% Atómico Mg K	% Atómico Eu L
28.71	56.81	12.61	1.86
<i>MgF₂(LiF): Ce 2.0 mol%</i>			
% Atómico C K	% Atómico F K	% Atómico Mg K	% Atómico Ce L
26.72	56.83	12.87	3.56

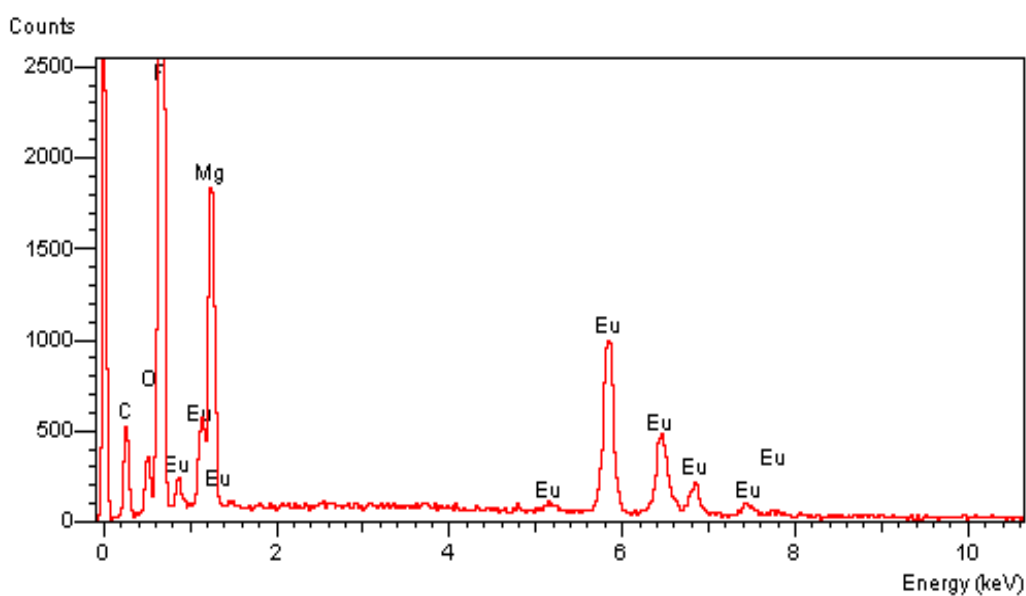


Figura 4.10 Espectro de energía dispersiva del policristal $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%, sinterizado por 4h.

4.2 Tratamiento térmico de las muestras

En todos los experimentos de termoluminiscencia se usaron 40 μ g de cada policristal.

Primero se realizó un estudio de la variación de la sensibilidad TL como función de la temperatura y el tiempo.

En los policristales dopados con cerio, las temperaturas a las cuales se obtuvo la mayor respuesta TL cuando se irradió a 10Gy fue: 550°C para las concentraciones de 1, 1.5 y 2 mol%, y 600°C para la concentración de 0.5 mol% (Fig. 4.11.a). Una tendencia similar se observa en el compuesto KMgF₃ dopado con cerio a concentraciones de 0.24, 0.5, 1.0 y 1.5 mol%, donde se encontró que independientemente de si se daba un tratamiento térmico de 30 o 60 minutos, la temperatura a la cual se tenía la mayor emisión luminiscente era a 550°C [Furetta y col., 2001].

En los policristales dopados con europio al 0.4 mol% e irradiadas a 10Gy, las temperaturas en las que se obtuvo la mayor respuesta TL, fue 600°C para el sinterizado en 5h, 550°C para tiempos de sinterizado de 2h y 4h, y 400°C para el sinterizado en 30 minutos (Fig. 4.11.b). Se observó que temperaturas más altas provocan una disminución rápida de la emisión termoluminiscente. Resultados similares se aprecian en materiales que ya se utilizan en dosimetría termoluminiscente [Furetta y col., 2001].

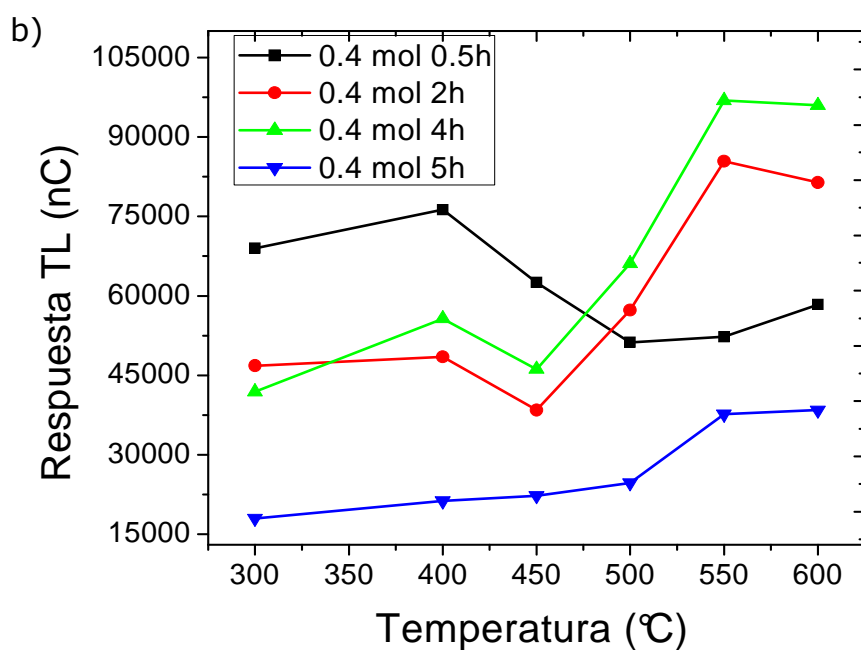
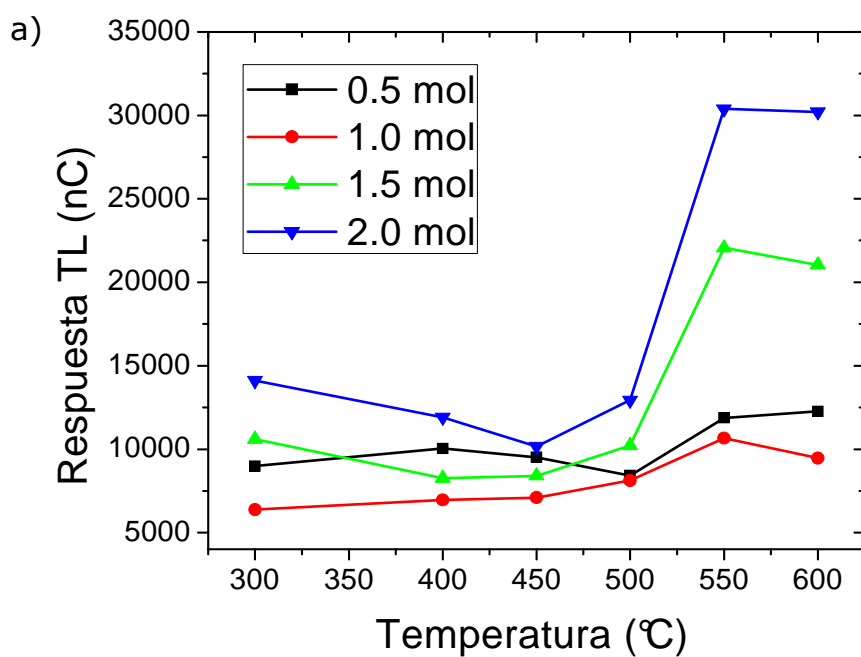


Figura 4.11 Determinación del tratamiento térmico de los policristales, a) $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ con diferente concentración del dopante y b) $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% con diferentes tiempos de sinterizado.

Los policristales que presentaron la mayor emisión TL cuando se les dio el tratamiento térmico previo a la irradiación fueron: $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado por 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizado 4 horas. El tratamiento térmico ayudó a generar más vacancias para atrapar más cargas y de manera óptima a 550 °C (Fig. 4.11) y en consecuencia resultó mayor intensidad TL del material policristalino.

La determinación del tratamiento térmico óptimo permitió que las muestras fueran borradas como parte previa a la acumulación de información proveniente de la irradiación. Se aumentó la sensibilidad del material a la radiación [Furetta y col., 2001]. También es útil conocer las temperaturas que pueden provocar una disminución de la sensibilidad del material TL.

La determinación del tratamiento óptimo de borrado en las muestras, fue necesario para encontrar la temperatura en la cual se vacían las trampas de los policristales y por lo tanto se tenga la mayor emisión TL. Esto ayuda a que cuando se lleva a cabo el proceso de ionización sean retenidas un mayor número de cargas en el material. El tratamiento térmico adecuado también sirve para remover cualquier memoria o información residual termoluminiscente en los dosímetros reutilizables [McKinlay, 1891].

4.3 Respuesta TL en función de la dosis

Este experimento se realizó para determinar la región lineal de los policristales al ser irradiados en el intervalo de 0.5-180Gy.

En la figura 4.12.a se muestra el gráfico de dosis respuesta TL para todas las muestras dopadas con cerio. En el intervalo de 0.5-50Gy se tiene una respuesta lineal, mientras que a partir de los 60Gy se observa una región sublineal.

El intervalo de la respuesta lineal de los diferentes policristales dopados con cerio se muestra en la figura 4.12.b. El orden en que se presenta la mayor linealidad según el valor del coeficiente de determinación, r^2 , en las regresiones lineales es: 2.0, 0.5, 1.5 y 1 mol%. En las concentraciones de 1 y 1.5 mol% de cerio, es más evidente el efecto de la sublinealidad ya que la respuesta TL es menor que en los policristales dopados a 0.5 y 2.0 mol%.

En las curvas de brillo para las muestras dopadas con cerio e irradiadas a 180Gy, figura 4.13.a, se observa que únicamente el policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 0.5 mol% presenta una curva de brillo diferente en comparación con las otras muestras. En los policristales que presentan la misma forma, solo se presenta un ligero desplazamiento de los máximos entre cada muestra.

En la figura 4.13.b se muestran las curvas de brillo del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado por 30 minutos. Se observa que conforme aumenta la dosis de irradiación, también aumenta la respuesta TL, esto hace que se definan muy bien los picos en la curva de brillo. Las temperaturas en las cuales se tienen los máximos son 164-174°C, 260-273°C y 318-329°C. El primer pico es muy ancho lo cual indica que hay picos traslapados. El segundo pico se observa como un hombro traslapado con el tercer pico. El pico dosimétrico principal se encuentra en el intervalo de 318-329°C, siendo el más estable ya que se encuentra a alta temperatura.

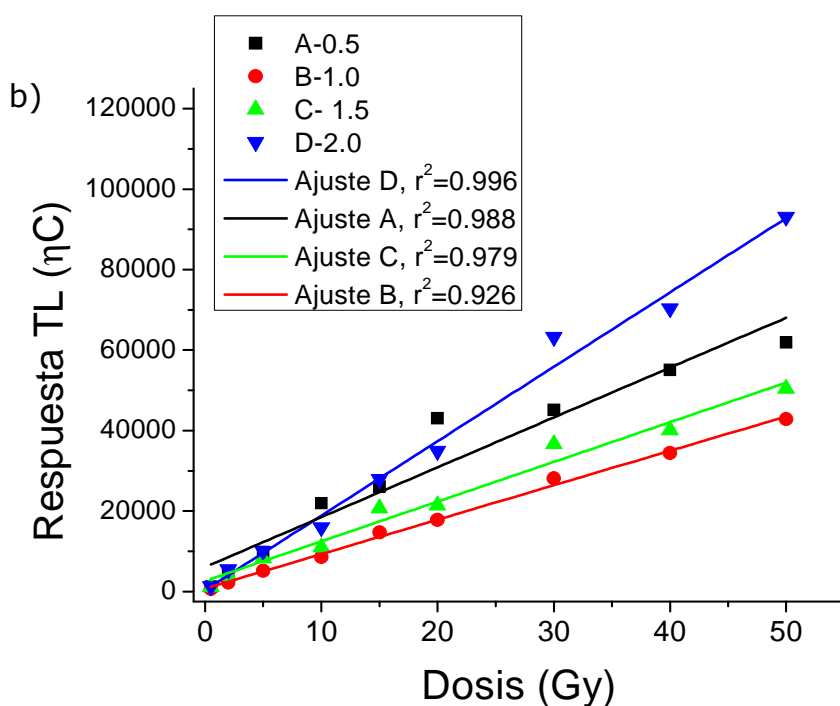
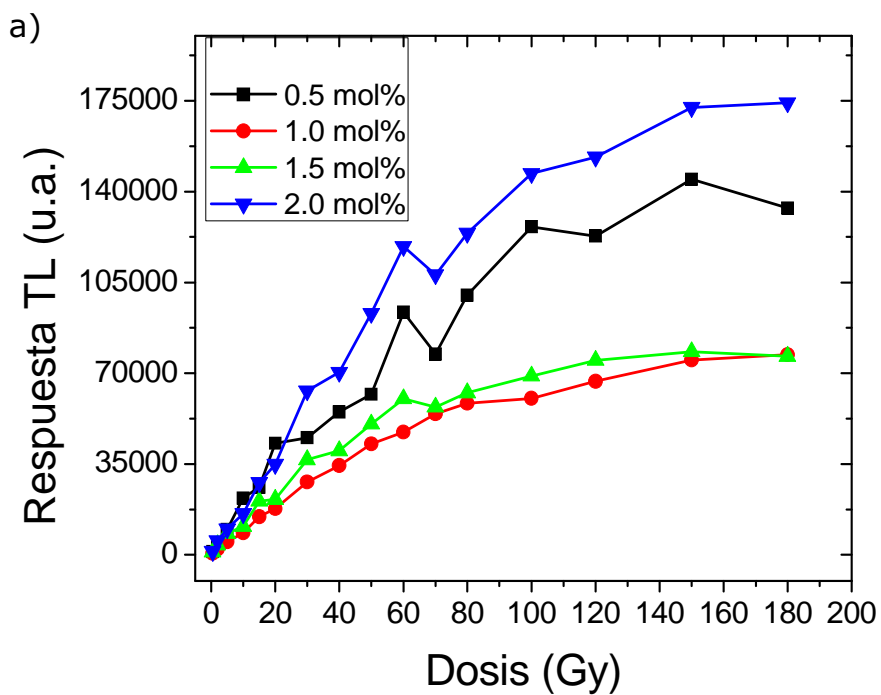


Figura 4.12 a) Respuesta TL en función de la dosis del MgF₂(LiF):Ce y b) Intervalo lineal (0.5-50Gy) de los policristales dopados con cerio.

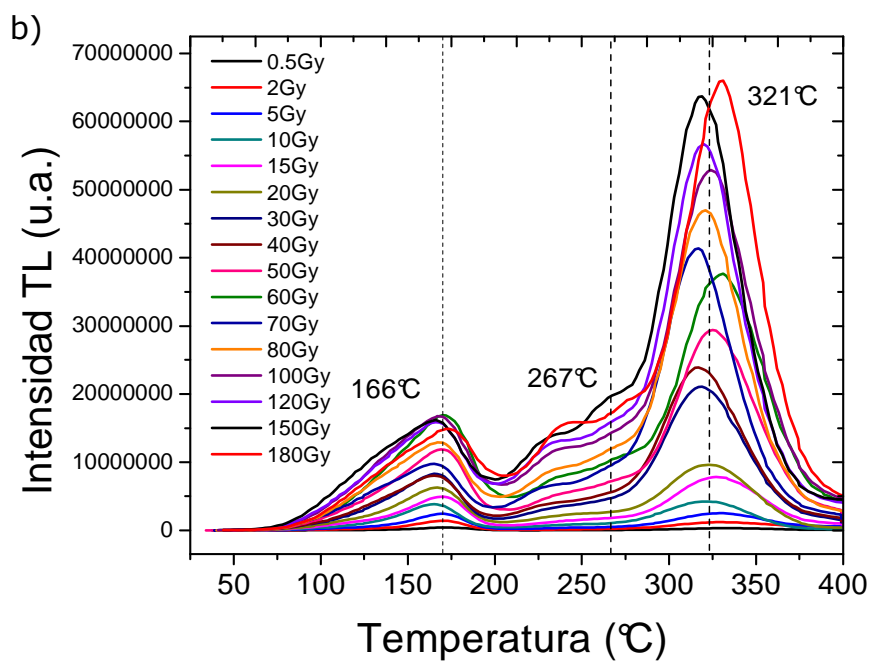
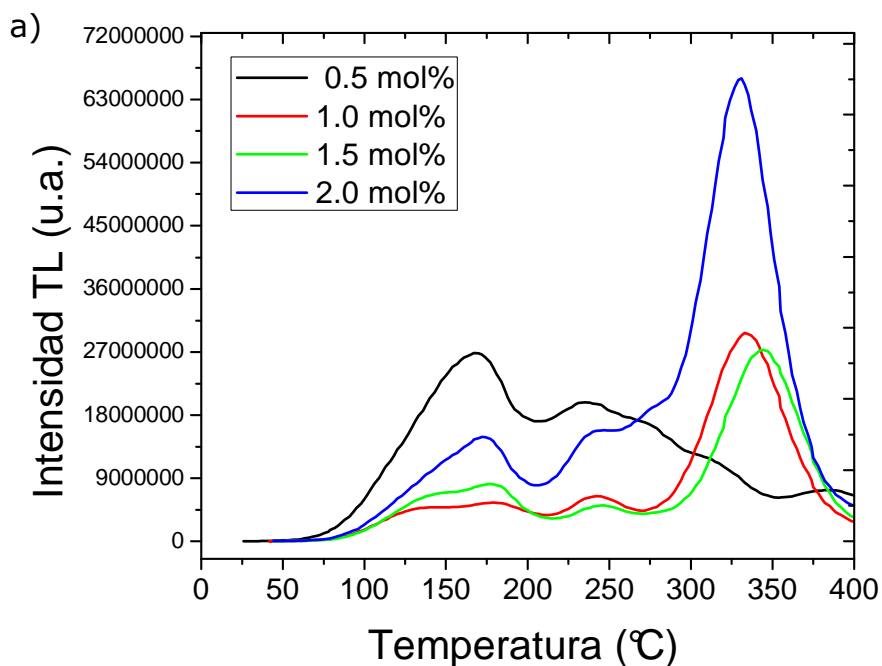


Figura 4.13 a) Curvas de brillo de los policristales dopados con cerio e irradiados a 180Gy, b) Curvas de brillo de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado 30min e irradiada a dosis entre 0.5 a 180 Gy.

En la figura 4.14.a se observa el gráfico de dosis respuesta de los policristales $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% y sinterizado en diferentes tiempos. Todas las muestras responden al aumento de la dosis de irradiación. En el intervalo de 0.5-120Gy se tiene una respuesta lineal en todos los policristales, después comienza la región sublineal. La región sublineal es menos evidente en las muestras sinterizadas 2h y 4 horas.

Se observó que las muestras dopadas con europio y sinterizadas en 2h y 4h presentan una mayor tendencia lineal en comparación con las muestras sinterizadas 30 minutos y 5h, ya que el valor del coeficiente de determinación, r^2 , en la regresión lineal es de 0.995, figura 4.14.b.

La forma de la curva de brillo de los policristales dopados con europio es exactamente la misma para todas las muestras, independientemente del tiempo de sinterizado que se les dio. Las variaciones solo se observan en la sensibilidad de cada pico, figura 4.15.a.

En las curvas de brillo del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizado por 4 horas, se observa que conforme se aumenta la dosis de irradiación, se van definiendo los picos en la curva de brillo, figura 4.15.b. Se presenta un primer máximo a aproximadamente 156°C el cual parece un hombro ya que se traslapa con el segundo pico. El máximo del segundo pico está entre 170-180°C. Un segundo hombro se observa cerca de los 282°C, el cual está traslapado con el pico dosimétrico principal. El intervalo del pico dosimétrico se encuentra a alta temperatura en el intervalo de 374-394°C. Lo cual representa una gran ventaja porque en cuanto a mayor temperatura se encuentra es más estable en el tiempo y puede guardar información por mayor tiempo.

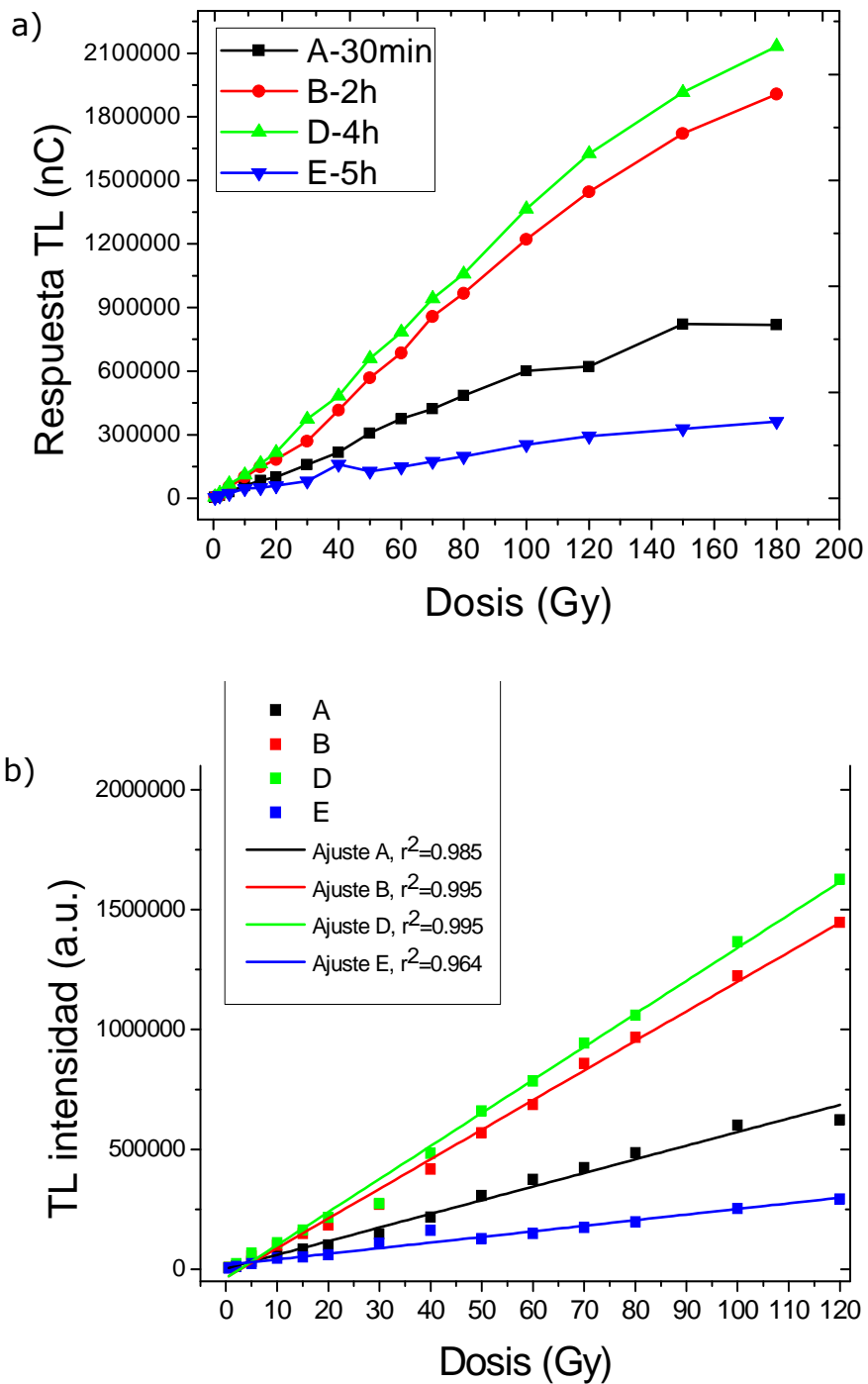


Figura 4.14 a) Respuesta TL en función de la dosis para los policristales $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol% sinterizados en diferentes tiempos y b) Intervalo lineal (0.5-120Gy) de los policristales dopados con europio.

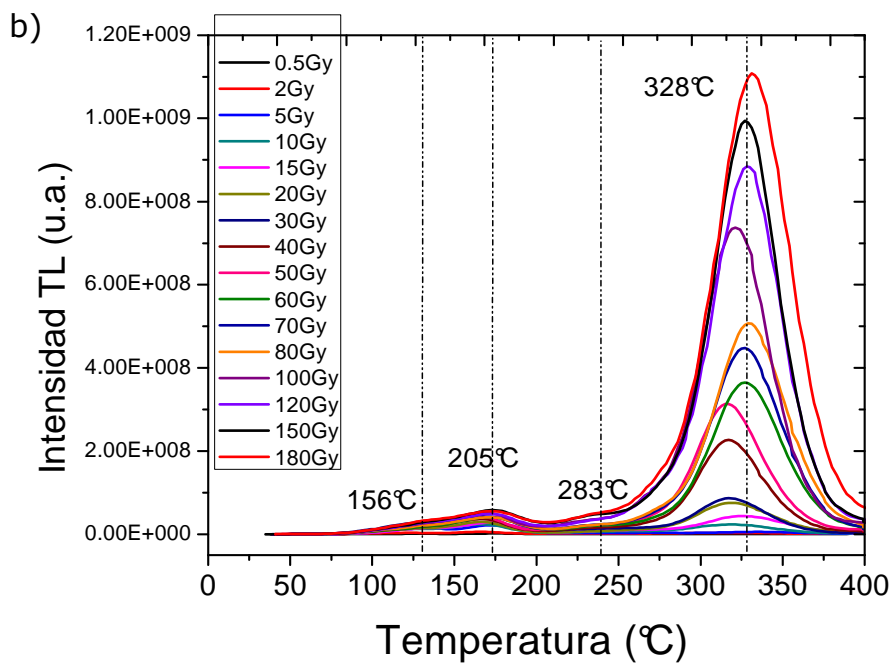
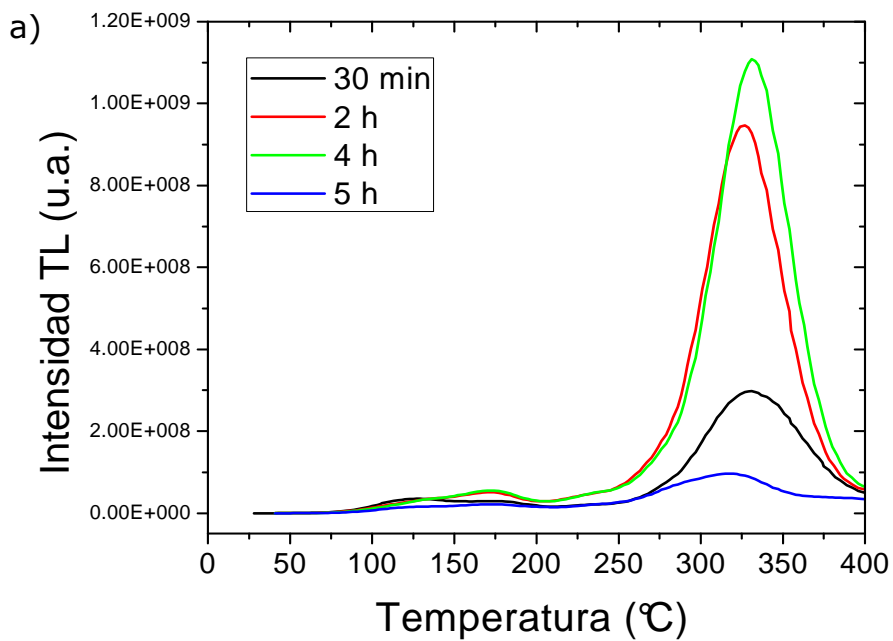


Figura 4.15. a) Curvas de brillo de los policristales dopados con europio e irradiados a 180Gy, b) Curvas de brillo de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizado 4h e irradiada a dosis entre 0.5 a 180 Gy.

La obtención de diferentes picos en las curvas de brillo, está asociado a diferentes tipos de trampas en los policristales. La temperatura a la cual se encuentra cada máximo, se relaciona con la energía necesaria para liberar a los electrones o huecos de sus respectivas trampas. El aumento de la respuesta TL es proporcional al incremento en la dosis de irradiación de los policristales, esto implica que conforme se prolonga la exposición a la radiación ionizante, se producen más cargas libres las cuales pueden ser atrapadas en estados metaestables dentro de la banda prohibida del material.

El policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con cerio 2.0 mol% fue el que presentó la mejor linealidad en el intervalo de 0.5-50 Gy, mientras que para los policristales dopados con europio 0.4 mol% las muestras sinterizadas en 2h y 4h presentaron la misma linealidad según el valor de r^2 en las regresiones lineales calculadas.

Con las características termoluminiscentes analizadas hasta ahora, se determinó que los policristales $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado en 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ sinterizado en 4 horas, presentaban la mayor intensidad TL y una buena linealidad (en los intervalos analizados) a bajas dosis en comparación con las otras muestras dopadas con cerio y europio. Por lo tanto, en los siguientes experimentos de termoluminiscencia se utilizarán solo estos policristales.

Los policristales presentaron una buena respuesta a bajas dosis. Lo anterior era parte importante de lo que debía cumplir nuestro material para fines de dosimetría a bajas dosis.

En comparación con los resultados publicados en trabajos anteriores [Kitis y col., 2002; Muñoz y col., 2012] donde se reportan las propiedades termoluminiscentes del fosforo LiMgF_3 dopado con cerio, erbio y disprosio, se han encontrado similitudes. En el caso del fosforo

propuesto como $\text{LiMgF}_3:\text{ErF}_3$ el cual fue obtenido como lingote y después sinterizado, en las curvas de brillo los picos 2, 3 y 4 coinciden en las curvas de brillo de $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Ce}$ 2.0 mol% con los picos 1, 2 y 3 a una dosis de 20Gy. Las temperaturas de los picos anteriores están casi en el mismo valor en ambas muestras. Sin embargo, en nuestra muestra dopada con cerio no se observa el primer pico de la muestra dopada con erbio (94-100°C). En el caso del dopante cerio solo coinciden los picos 2 y 4 en la forma y temperatura cuando se irradia a 20Gy [Muñoz y col., 2012].

Cuando el material solo es obtenido como un lingote, las curvas de brillo cambian apreciablemente en comparación al material que es sinterizado adicionalmente. Los picos en las curvas de brillo se encuentran en temperaturas diferentes en comparación a lo obtenido en nuestras muestras, aun cuando se trata del mismo dopante [Kitis y col., 2002].

La similitud en los resultados anteriores está en que la matriz ($\text{MgF}_2\text{-LiF}$) tiene presente cierto tipo de trampas en su banda prohibida, pero en gran parte es posible que se deba a la homogeneidad que hayan alcanzado las muestras. Cualquier dopante que se incorpore, contribuirá a que los electrones o huecos lleven a cabo la población de sus respectivas trampas. Por lo que al variar el dopante, solo se apreciará el cambio en la intensidad de las curvas de brillo, pero la forma general de las curvas permanecerá. Además, lo anterior también implica que independientemente de si se irradia con partículas β o γ se apreciará la misma forma de la curva de brillo, y se espera que solo cambie la intensidad TL [McKeever y col., 1995].

4.4 Decaimiento de la señal TL

Una de las características de termoluminiscencia importante que debe de cumplir un material para fines de TLD es un decaimiento (fading) lento en el mayor tiempo posible.

En el caso de los policristales, el decaimiento se analizó para periodos de tiempo de 0h, 6h, 1, 2, 3, 5, 6, 12, 20, 25 y 30 días. Antes de la lectura se inició con el tratamiento térmico e irradiación a 10Gy. Se partió de la lectura inmediata después de irradiar a 10Gy para tener la referencia del 100% de información. Todas las lecturas se hicieron por duplicado, se muestra en la figura 4.16.a. el promedio obtenido de las respuestas TL.

El decaimiento observado de la señal TL se debe a la inestabilidad de las trampas en los policristales. Como se sabe, las trampas a menor temperatura son más inestables que las trampas de mayor temperatura. Lo anterior es debido a que se necesita menos energía para poder liberar electrones o huecos de sus respectivas trampas en comparación con la barrera energética que se debe de vencer en trampas que se encuentran a mayor temperatura.

Durante el proceso de decaimiento también se puede llevar a cabo el proceso de transferencia de carga entre trampas [Radzhabov, 2003]. En los policristales se observó un aumento en la intensidad TL en ciertos picos de las curvas de brillo, generalmente en picos de alta temperatura. Con el aumento de la intensidad de esos picos también se tuvo que la respuesta TL incrementaba. La transferencia de carga puede entonces explicar lo que se observa en la figura 4.16.a., donde se esperaría una disminución de la respuesta TL a tiempos más prolongados de decaimiento, sin embargo la respuesta TL se incrementó ligeramente en algunos intervalos de tiempo transcurridos. Sin embargo, todavía es

necesaria mayor investigación en el proceso de posible transferencia de carga.

Para la muestra dopada con cerio se tiene que la disminución de la respuesta TL en un periodo de 30 días con respecto a la respuesta inicial de referencia, es de 0.1%, mientras que para la muestra dopada con europio, la disminución de la respuesta TL en el mismo tiempo fue de 11.4 %. Por lo tanto, se puede decir que la muestra dopada con cerio tiene una mayor eficiencia de almacenaje de la información dosimétrica, es decir presentó una buena estabilidad de sus trampas, es decir, que no se recombinaron rápidamente en un periodo de 30 días.

Se hizo el ajuste de los valores del decaimiento TL en ambas muestras, y fue de tipo exponencial como se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Datos del análisis exponencial.

Ecuación	$y = A1 * exp(-x/t1) + y0$	
<i>MgF₂(LiF):</i>	<i>Ce 2.0 mol% sinterizado en 30 minutos</i>	<i>Eu sinterizado en 4 horas</i>
y0	16467	77665
A1	3817	7755
t1	8.82	3

Aunque debido a la dispersión de los valores obtenidos en ambas muestras, se consideró tomar solo aquéllos valores que se ajustaban mejor al análisis exponencial (Fig. 4.16.b.), por lo que los tiempos entre ambas muestras no son los mismos en algunos puntos del decaimiento. En la figura 4.16.b. se observa que la muestra dopada con cerio se ajustó mejor al análisis realizado con un valor de $r^2 = 0.95$, mientras que para la muestra dopada con europio la $r^2 = 0.44$. Para obtener mejores resultados en el decaimiento de la señal TL, sería necesario

prolongar más de 30 días los tiempos del fading para observar mejor el decaimiento de las muestras.

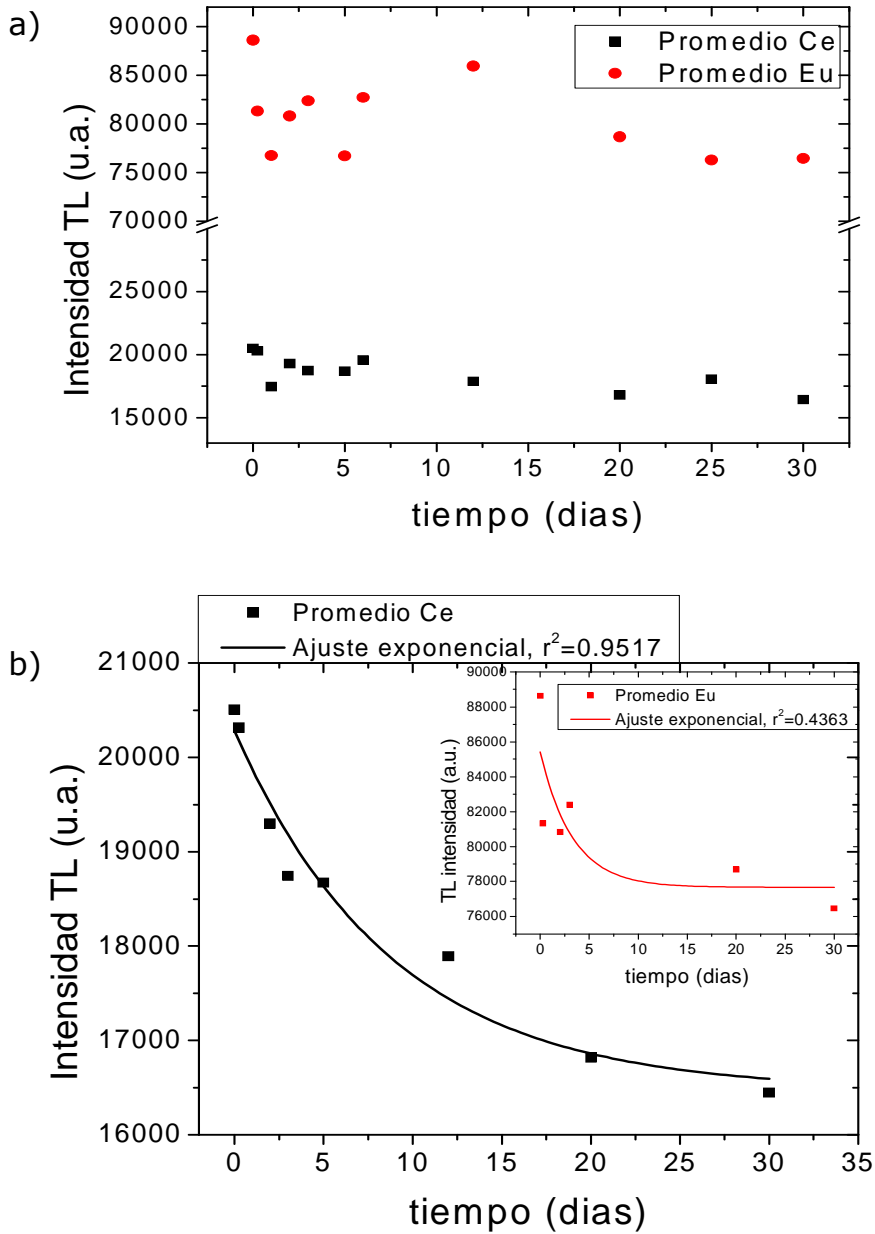


Figura 4.16 Decaimiento de la respuesta TL para periodos de tiempo: a) 0h, 6h, 12h, 1, 2, 3, 5, 6, 12, 20, 25 y 30 días, y b) el ajuste exponencial se realizó para los tiempos de 0-30 días para los mejores datos de la muestra dopada con europio y tiempos de 0-30 días para la muestra dopada con cerio.

4.5 Reproducibilidad de la señal TL

Otra característica termoluminiscente importante es la reproducibilidad TL. En la figura 4.17 se muestran los resultados de las lecturas TL que se obtuvieron para los policristales durante 13 ciclos. Cada ciclo consistió en el tratamiento térmico, irradiación a 10Gy y lectura TL. Se observa que el policristal dopado con cerio presenta una mejor reproducibilidad en comparación con el policristal dopado con europio, quien presenta una mayor dispersión de los valores de intensidad TL. En la muestra dopada con cerio se obtuvo una desviación estándar de ± 1.11 y ± 3.73 para la muestra dopada con europio. Los valores anteriores sugieren que los policristales que se analizaron en este experimento, tienen una buena reproducibilidad cuando se les irradia a 10Gy y que serían útiles para irradiaciones sucesivas a esta dosis.

Las desviaciones estándar obtenidas son menores que el 5% requerido en la desviación de la reproducibilidad para un material que se pretende utilizar en dosimetría con fines de diagnóstico y tratamiento médico cuando utilizan gammas de ^{60}Co como medio de ionización.

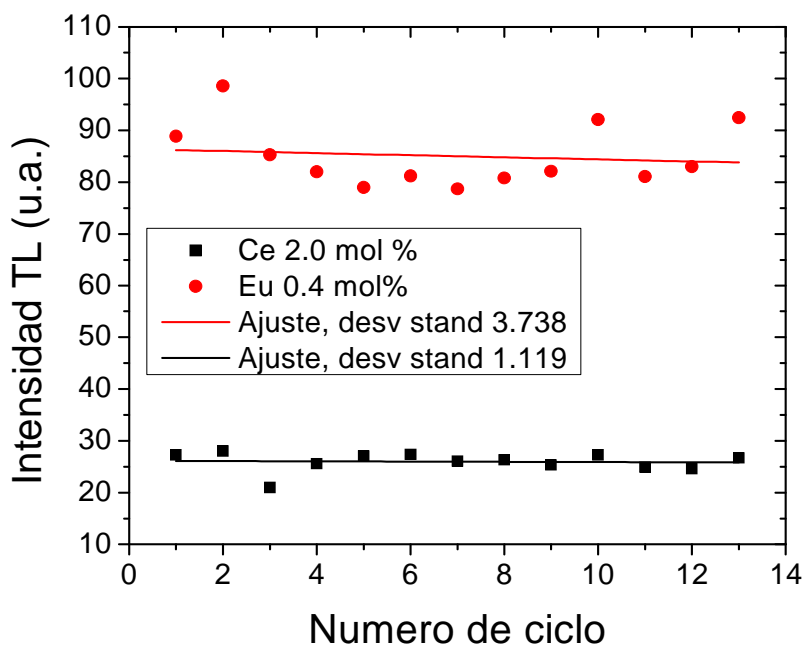


Figura 4.17 Reproducibilidad de la señal TL de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% durante 13 ciclos de: tratamiento térmico, irradiación a 10Gy y lectura TL.

4.6 Blanqueo térmico de las muestras

Debido a que se observaron picos traslapados en las curvas de brillo de las muestras, se realizó un blanqueo térmico. Estos picos traslapados se observaron como hombros que sobresalían en otros picos de mayor intensidad TL. El blanqueamiento se realizó en muestras irradiadas a 10 Gy.

En la figura 4.18 se muestran las curvas de brillo del blanqueamiento térmico para $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado 30 min. La temperatura del blanqueamiento se fue aumentando cada 25°C, iniciando con 45°C y

con una temperatura final de 370°C. En la gráfica de la figura 4.18 se observa que es necesario calentar la muestra a una temperatura de 95°C para eliminar el hombro que sobresale en el traslape de los dos primeros picos. Para eliminar los dos picos a baja temperatura, es necesario calentar la muestra a 195°C. En la curva de brillo blanqueada a 195°C, se define el tercer pico, el cual se traslapa con el pico dosimétrico principal, y así sucesivamente. Para lograr el pico dosimétrico principal, es necesario el blanqueamiento a una temperatura de 270°C. Cuando se blanqueó la muestra a 370°C, la curva remanente, es prácticamente igual al fondo de la muestra sin irradiar. Además, a esa temperatura ya se puede tener una contribución del infrarrojo, la cual puede deberse al calentamiento de la plancheta.

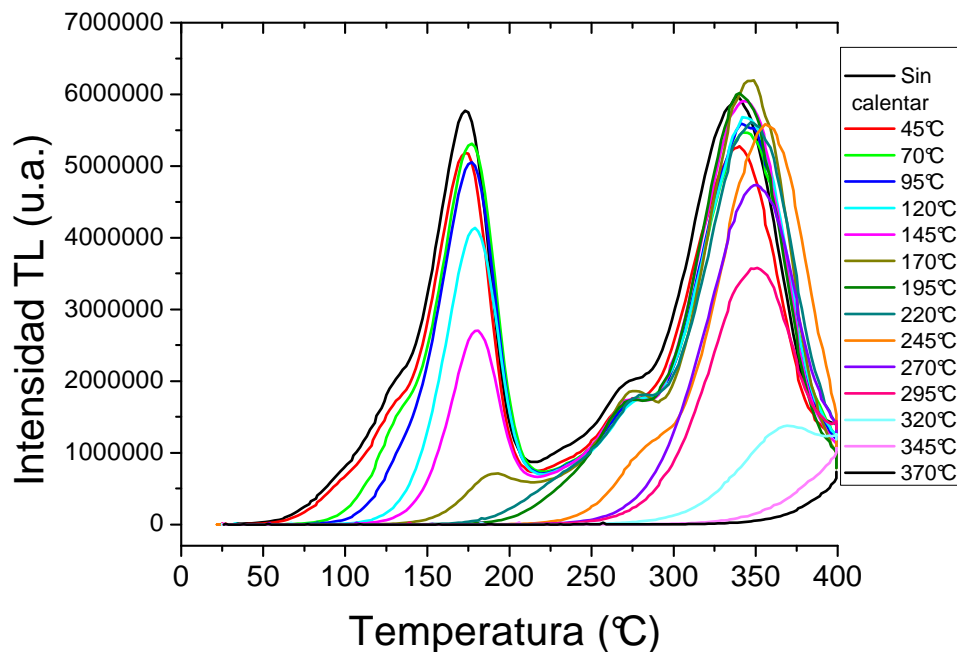


Figura 4.18 Blanqueo térmico de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado 30 min.

El blanqueamiento térmico del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizado 4 horas se muestra en la figura 4.19. Se observa que la temperatura a la cual se borra el primer pico traslapado con un segundo pico en la curva de brillo, es 120°C . Para borrar los dos primeros picos que se encuentran a baja temperatura, es necesario hacer un blanqueamiento de 220°C . En la curva de brillo del blanqueamiento a 220°C se observa el traslape de un tercer pico. Para obtener solo el pico dosimétrico principal, es necesario calentar a 270°C .

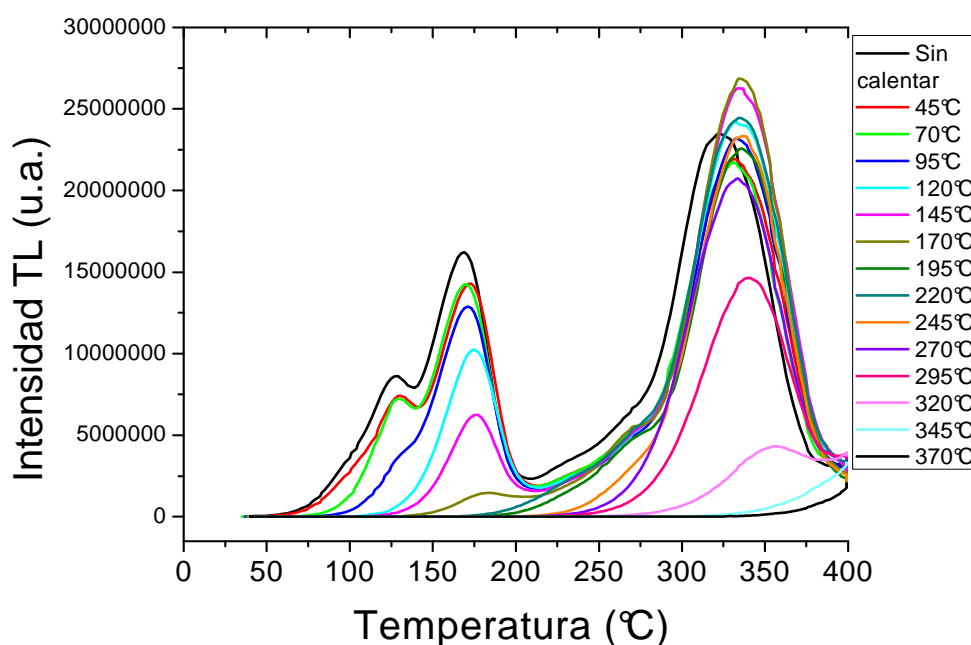


Figura 4.19 Blanqueo térmico de $\text{MgF}_2(\text{LiF}):\text{Eu}$ 0.4 mol% sinterizado 4h.

En el blanqueamiento térmico de las muestras, se definieron los picos que se encontraban traslapados, por lo tanto, se removieron señales a baja temperatura en las curvas de brillo [McKeever y col., 1995]. En ambas muestras de policristales se definieron cuatro picos, dos que se traslapan y dos más con forma definida y mayor intensidad TL.

En ambas muestras analizadas, se observa que la intensidad de los dos primeros picos en la muestra sin calentar, es mayor que las muestras que fueron calentadas. Sin embargo esto no es cierto para los picos tres y cuatro, ya que la intensidad de las muestras en algunos blanqueamientos, fue mayor que en la muestra no blanqueada.

Aun con lo anterior, la respuesta TL tiende a disminuir en ambas muestras, ver figura 4.20. En este gráfico es más evidente, para la muestra con Ce, la disminución de la intensidad TL conforme aumenta la temperatura de blanqueo térmico. En tanto para la muestra dopada con Eu la disminución de la intensidad es menos rápido con el blanqueo. En la regresión lineal se obtuvo un valor de r^2 de 0.958 para el policristal dopado con cerio, mientras que para el policristal dopado con europio el valor del coeficiente de determinación r^2 fue de 0.902.

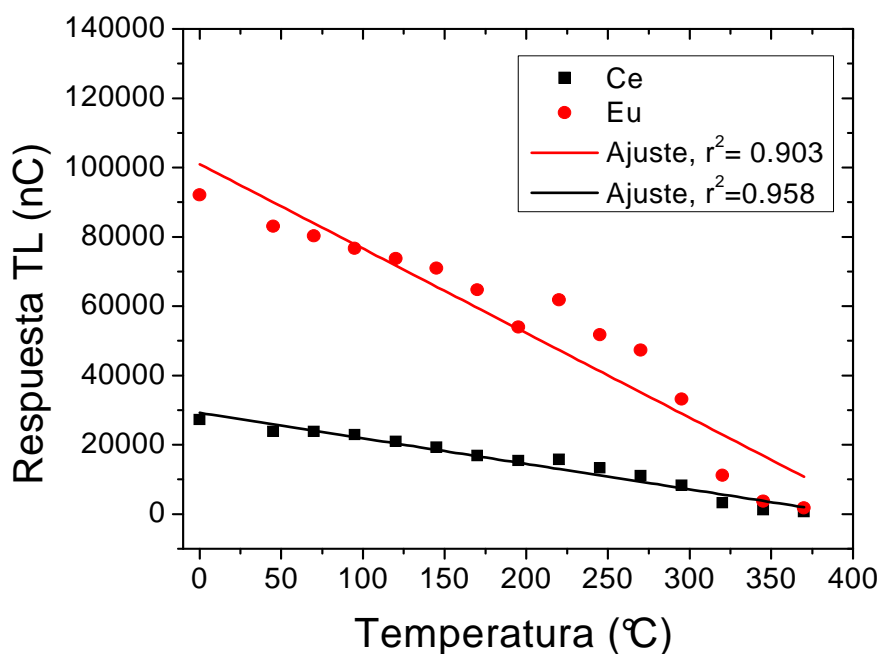


Figura 4.20 Blanqueamiento térmico, respuesta TL en función de la temperatura.

4.7 Medidas T_{\max} - T_{stop} de las curvas de brillo

Se utilizó el método propuesto por McKeever [McKeever, 1980], para definir los picos que presentan las curvas TL complejas de los materiales y obtener los valores de los parámetros E y s de las curvas de brillo. Se observó que la tendencia general que se tenía conforme se aumentaba la temperatura máxima, era la disminución de la intensidad TL de la curva remanente. Además la temperatura de los máximos se recorría hacia mayor temperatura. En las muestras de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol%, se obtuvieron los gráficos de las curvas remanentes en el intervalo de 80-320°C y determinadas cada 5°C (Fig.4.21).

En la figura 4.22 se muestra el gráfico de T_{\max} - T_{stop} para las dos muestras, en ambas se observan cuatro escalones prolongados, lo que confirma que en la estructura de las curvas de brillo hay cuatro picos. Solo se presenta un ligero desplazamiento entre ambas muestras y esto es debido a que sus máximos se encuentran ligeramente a diferentes temperaturas, sin embargo siguen la misma forma de la curva de brillo.

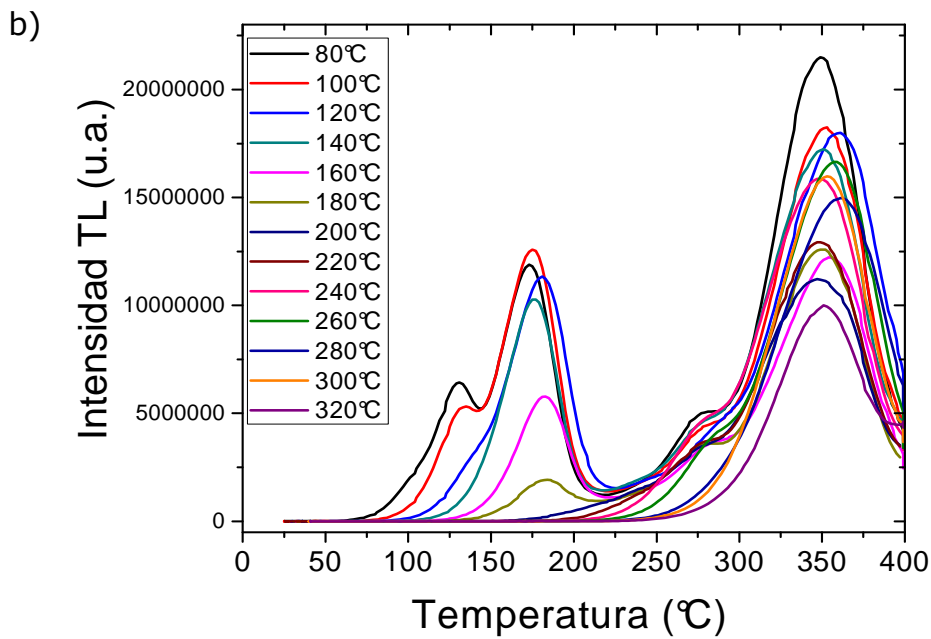
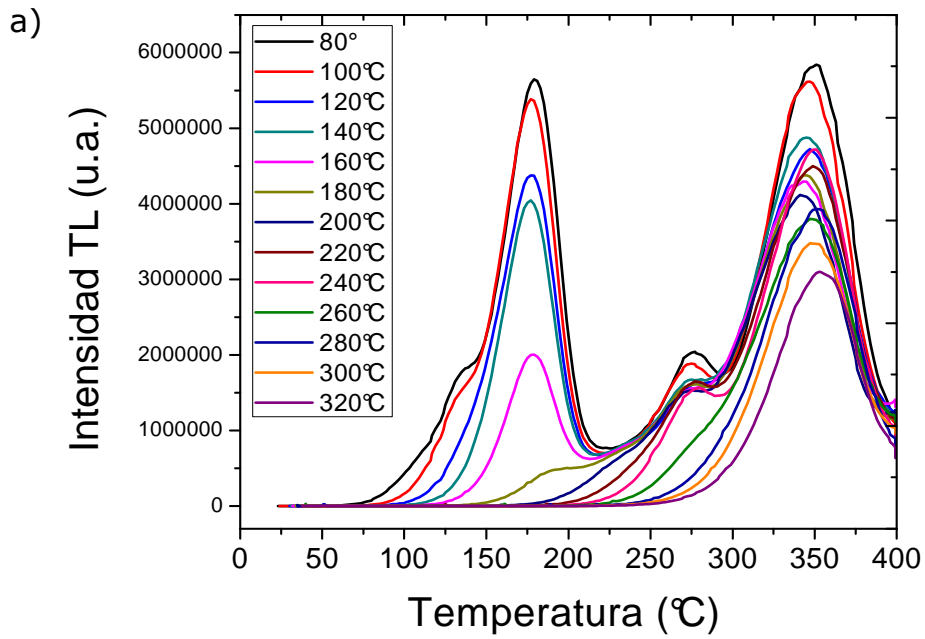


Figura 4.21 Curvas de brillo remanentes, la temperatura que se indica es la temperatura en que se detuvo (T_{stop}) el calentamiento en el equipo TL. a) $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol% y b) $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%.

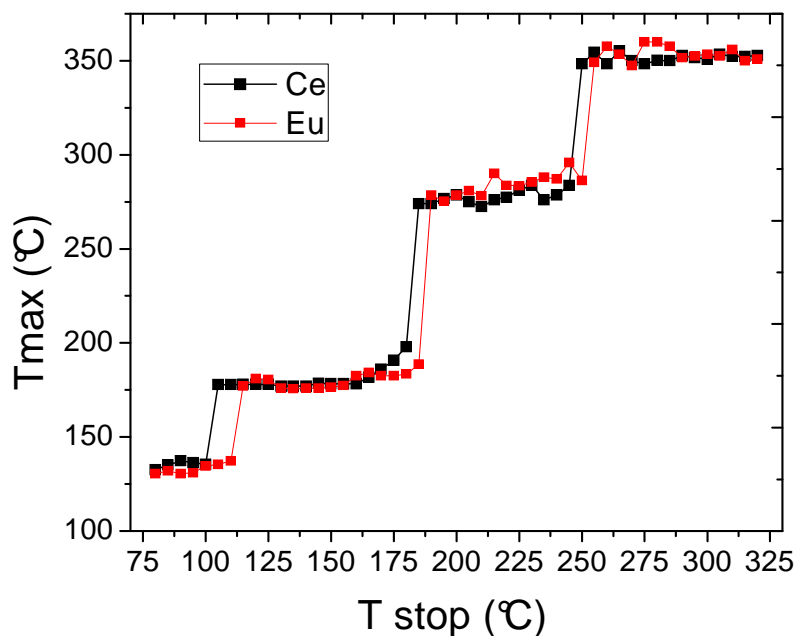


Figura 4.22 Comportamiento de T_{\max} - T_{stop} de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol%.

4.8 Determinación de los parámetros cinéticos: energía de activación (E) y factor de frecuencia (s).

La determinación de los parámetros cinéticos puede hacerse experimentalmente o teóricamente. La obtención de los parámetros cinéticos experimentales, se puede hacer con los dos experimentos anteriores: T_{\max} - T_{stop} , y resultados del blanqueo térmico.

Para determinar la energía de activación E de las trampas involucradas en la emisión TL, ya sea una trampa para electrones, una trampa para huecos o un centro luminiscente, se emplearon las curvas de brillo

remanentes que fueron obtenidas en el análisis TL de T_{\max} - T_{stop} las cuales fueron irradiadas a 10Gy.

Para el cálculo de la energía de activación, E , la cual se expresa en eV, se utilizó el método de levantamiento inicial [Ogundare y Chithambo, 2007; Furetta y Weng, 1998], donde se utilizó la siguiente ecuación:

$$I(t) = e^{-E/kT} \quad (1)$$

donde E es la energía del estado metaestable o trampa, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura a la cual se tiene el máximo de emisión o pico en la curva TL.

En ambas muestras, $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizado 4 horas, se utilizaron 6 curvas de brillo bien definidas, para cada una se obtuvo su energía de activación, E . Es importante mencionar que el valor de temperatura que se indicará, es la temperatura en que se paró el calentamiento (T_{stop}) en el equipo TL Harshaw 3500 TLD, la cual es diferente de la temperatura en la que se obtuvo el máximo en la curva TL.

Las temperaturas, T_{stop} , para la muestra de cerio fueron: 80, 120, 160, 240, 270 y 320°C, y 80°C, 135°C, 160°C, 230, 270°C y 320°C para la muestra de europio. En cada caso, se realizaron las gráficas de $\ln I$ vs. $1/T$, se obtuvo la regresión lineal (Fig. 4.23 a y b) y el valor de la pendiente fue:

$$m = -\frac{E_t}{k} \quad (2)$$

donde la constante de Boltzmann es $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$. Con los valores obtenidos de la regresión y k se obtuvieron los valores de la energía E , Tabla 4.2, que corresponden a estados metaestables de las trampas.

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos de los policristales MgF₂(LiF):Ce 2.0 mol% sinterizado 30 minutos, y MgF₂(LiF):Eu 0.4 mol% sinterizado 4 horas, calculados de las curvas de brillo del análisis de T_{max}-T_{stop}.

Muestra MgF ₂ (LiF) dopado con:	Pico	Máximo de la curva T _m (K)	E _t	Profundidad de la trampa E _t (eV)	Factor de frecuencia s (s ⁻¹)
Ce 2.0 mol%	1	410.5	E ₁	0.87	-
	2	451.15	E ₂	1.09	2.71x10 ¹³
	2	451.15	E ₃	1.26	2.49x10 ¹⁵
	3	551.65	E ₄	1.54	-
	4	622.15	E ₅	1.61	1.46x10 ¹⁴
	4	625.65	E ₆	1.55	3.87x10 ¹³
Eu 0.4 mol%	1	403.15	E ₁	0.83	-
	2	449.15	E ₂	1.16	1.9x10 ¹⁴
	2	455.15	E ₃	1.27	2.28 x10 ¹⁵
	3	561.45	E ₄	1.46	-
	4	620.15	E ₅	1.55	5.2 x10 ¹³
	4	623.95	E ₆	1.51	2.01 x10 ¹³

En la tabla anterior se observa el aumento de la energía de activación (E) en ambas muestras, el cual es dependiente de la temperatura, T_m . Esto es congruente con la posición de los picos, ya que en trampas más profundas se requiere mayor energía térmica para llevar a cabo la liberación de huecos y electrones, y por lo tanto la energía de activación, E , será mayor. El intervalo en que se encuentran estas energías de activación (0.83-1.61eV) es aproximado a los valores reportados en trabajos anteriores donde se analizan halogenuros alcalinos con diferentes dopantes [Kitis y col., 2002; Muñoz y col., 2012] e incluso con cálculo numérico y los datos calculados en esta tesis están muy cercanos a los valores reportados por los autores.

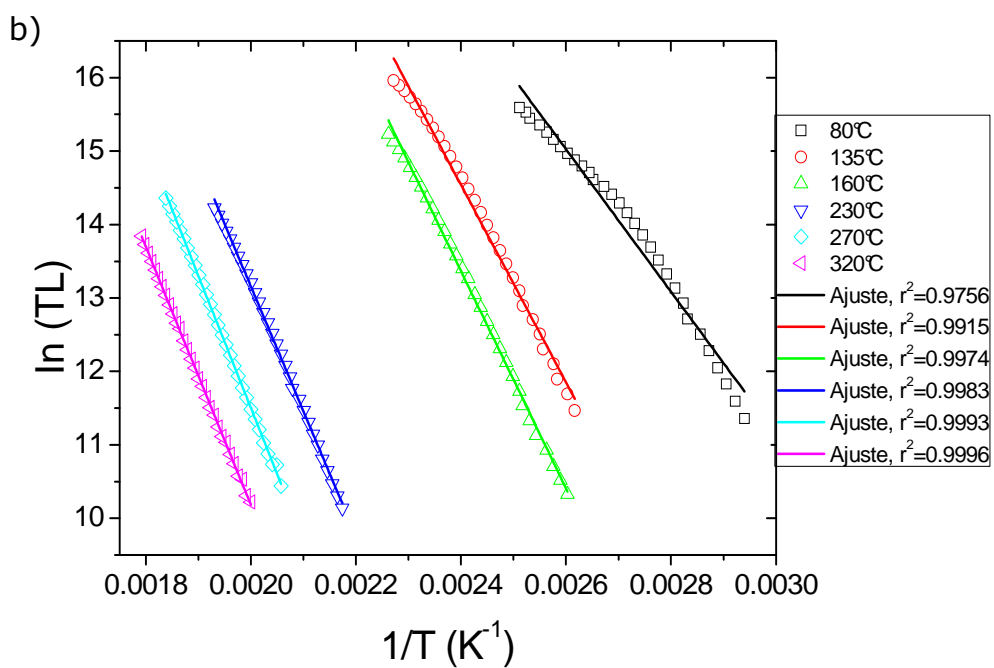
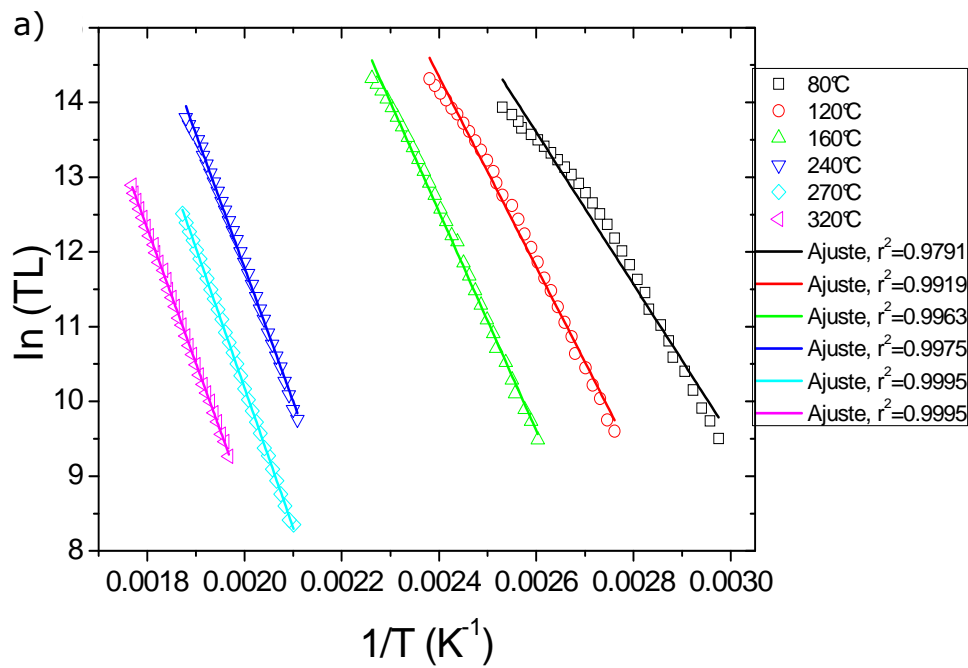


Figura 4.23 Determinación de la energía de activación para seis curvas de brillo diferentes. a) policristal $MgF_2(LiF):Ce$ 2.0 mol%, b) policristal $MgF_2(LiF):Eu$ 0.4 mol%, a diferentes temperaturas.

Para determinar la frecuencia en que un electrón o hueco intentan escapar de un trampa, se calculó el factor de frecuencia, s . Se emplearon los valores de la energía de activación calculados anteriormente. Solo se realizó el cálculo para el segundo y cuarto pico de las curvas de brillo, ya que estos picos se pudieron separar muy bien de los picos traslapados, (los picos uno y tres) quedando picos asimétricos. El factor de frecuencia fue obtenido en ambas muestras, considerando curvas de brillo asimétricas y por lo tanto una cinética de primer orden. El factor de frecuencia puede entonces ser calculado de la posición de la temperatura máxima, T_m , en la curva de brillo usando la siguiente ecuación [Furetta y Weng, 1998]:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s * \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (3)$$

donde $\beta=2^\circ\text{C/s}$ es la velocidad de calentamiento durante la lectura de la señal TL, los demás parámetros son los mismos que los del cálculo de la energía de activación de cada muestra. Por lo tanto, se conocen todos los valores de la ecuación (3), la energía de activación fue calculada anteriormente, los valores de s se presentan en la tabla 4.2 y están en el orden de 10^{13} a 10^{15} s^{-1} , lo cual está dentro de lo esperado para los sólidos.

Capítulo 5

Conclusiones

Generalmente, la formación de la estructura tipo perovskita se ve favorecida por la diferencia entre los radios iónicos de los iones involucrados. No se formó la estructura tipo perovskita con los iones Li^+ , Mg^{2+} y F^- , debido a que el valor del radio iónico Mg^{2+} (0.66 Å) y Li^+ (0.60 Å) es casi el mismo. Con estos átomos la estructura tipo perovskita se distorsiona lo suficiente como para provocar inestabilidad entre los enlaces de la red. Por lo que el producto del sinterizado obtenido fue la mezcla de $\text{LiF}+\text{MgF}_2$, lo cual se corroboró por el análisis de DRX, MEB y EDS.

En este material sinterizado, $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ se determinó que la temperatura óptima de sensibilización termoluminiscente (TL) de ambas muestras fue 550°C.

En las curvas de brillo para ambas muestras, con cerio y europio, se observan cuatro picos (134, 178, 278 y 351 °C) donde el primero se traslapa con el segundo el cual es de mayor intensidad que el primero. El tercer pico (278°C) también se traslapa con el cuarto pico de mayor intensidad, a este último se consideró como el pico dosimétrico principal. La semejanza en las curvas de brillo de ambas muestras, está en que cualquier dopante que se incorpore, tal como el cerio o europio, contribuirá a que los electrones o huecos lleven a cabo la población de las trampas respectivas. Por lo que al variar el dopante, se ha observado que solo cambió la intensidad de las curvas de brillo, permaneciendo la forma de las curvas. Es decir, que la matriz ($\text{LiF}+\text{MgF}_2$) mantiene el

mismo tipo de trampas ocupadas que generan cuatro picos TL y solo se vuelve más activo en la intensidad de la emisión TL dependiendo del ión dopante y de su concentración. Desde luego la temperatura de sinterizado también es importante, porque permite la difusión de los iones dopantes en las redes del policristal $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ y que se pueda lograr un grado cristalino lo más adecuado posible.

Las muestras de policristales con mayor respuesta TL fueron $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con cerio 2.0 mol% y sinterizado por 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con europio 0.4 mol% y sinterizado por 4 horas. En estas muestras el intervalo lineal está comprendido entre 0.5-50Gy para la muestra dopada con cerio y de 0.5-120Gy para la muestra dopada con europio. En el caso del $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ sinterizado por 30 minutos, la intensidad TL fue menor que cuando se sinterizó durante 4 horas. Por lo tanto, estos materiales presentan una buena respuesta lineal, y son útiles cuando se les irradia con radiación ionizante (fotones gammas de ^{60}Co) a dosis relativamente bajas (<120Gy) como las presentadas en esta tesis.

El decaimiento que presentaron las muestras en el intervalo analizado (30 días) con respecto a la respuesta inicial de referencia fue 0.1% para la muestra dopada con cerio, mientras que para la muestra dopada con europio la disminución de la respuesta TL fue de 11.4 %. Por lo que la muestra dopada con cerio presenta una mayor eficiencia en el almacenaje de las cargas para dar la emisión TL. Este intervalo de decaimiento es aceptable en dosimetría de la radiación y el material pudiera ser aceptable para su uso.

En la muestra dopada con cerio se obtuvo una desviación estándar de ± 1.11 y ± 3.73 para la muestra dopada con europio para 13 ciclos de tratamiento térmico e irradiación a 10Gy, con lecturas TL sucesivas.

El blanqueo térmico y las medidas de $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ confirmaron la presencia de cuatro picos TL en las curvas de brillo, ubicados en 134, 178, 278 y 351 °C. Los valores de la energía de activación se encuentran en el intervalo de 0.83-1.61 eV, los cuales son aproximados a los valores reportados en trabajos anteriores donde se analizan halogenuros alcalinos con diferentes dopantes. Los valores del factor de frecuencia fueron del orden de 10^{13} a 10^{15} s^{-1} , lo cual está dentro de valores esperados para la red cristalina de los sólidos.

Finalmente, los policristales de $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con cerio 2.0 mol% y sinterizado por 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})$ dopado con europio 0.4 mol% y sinterizado por 4 horas, pueden ser útiles para fines de dosimetría de la radiación ionizante en el intervalo de dosis entre 0.5-50 Gy cuando contiene cerio, y de 0.5-120 Gy cuando el material contiene europio como dopante.

Referencias

Abella J. M., *Introducción a la ciencia de materiales*, CSIC, Madrid, 1993

Acosta V.; Cowan C. L.; Graham B.J, *Curso de física moderna*, Harla, México, 1975

Agullo-Lopez F., Catlow C. R. A., Townsend P. D., *Point defects in materials*, Academic Press, London, 1988

Annalakshmi O., Jose M. T., Madhusoodanan U., *Synthesis and characterisation of BaSO₄:Eu thermoluminescence phosphor*, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 150, No. 2, 127–133 (2012)

Azorín J., Gutiérrez A., Niewiadomski T., González P., *Dosimetric characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL phosphor prepared at ININ MEXICO*, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 33, No. ¼, 283-286 (1990)

Azorín J., Furetta C., Scacco A., *Preparation and properties of thermoluminescent materials*, *Physica Status Solidi A* Vol. 138, 9-46 (1993)

Azorín N. J., Khaidukov N.M., Sánchez R. A., Azorín V. J. C., *Thermoluminescence of terbium-doped double fluorides*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 263, 36-40 (2007)

Bernal R., Alday-Samaniego K. R., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Kitis G., Brown F., Cruz-Vázquez C., *Termoluminescence characterization*

of $\text{LiMgF}_3:\text{DyF}_3$ phosphors exposed to beta radiation, *Radiation Effects and Defects in Solids*, Vol.162, No.10, , 699-708 (2007)

Bespalov-V. F., Kazakov B. N., Leushin A. M., Safiullin G. M., Tetragonal Yb^{3+} centers in KMgF_3 crystals, *Fiz. Tverd. Tela*, Vol.39, 1532-1534 (1997)

Cameron J. R., Suntharalingam N., Kenney G. N., *Thermoluminescent Dosimetry*, The University of Wisconsin Press, USA, 1968

Cano A., González R. P., Furetta C., Further studies of some TL characteristics of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy, Na}$ phosphor, *Modern Physics Letters B*, Vol. 22, No. 21, 1997-2006 (2008)

Carriedo Gabino A., *La química inorgánica en reacciones*, Editorial síntesis, España, 2010

Counts W. E., Rustum R., Osborn E. F., Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems $\text{CaF}_2\text{-BeF}_2$, $\text{MgF}_2\text{-BeF}_2$, y LiF-MgF_2 , *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 36, No.1, 12-17 (1953)

Cruz-Zaragoza E., Barboza Flores M., Chernov V., Meléndrez R., Gastélum S., Bernal R. S., Hernandez A. J., Murrieta S. H., F-center effects in the luminescent properties of $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ with divalent lead impurity, *Physica Status Solidi C*, Vol. 2, No. 1, 568-571 (2005)

Cruz-Zaragoza E., Chernov V., Meléndrez R., Barboza Flores M., Gamma-radiation effects on $\text{NaCl}:\text{Cu}$ crystals, *Physica Status Solidi A*, Vol. 206, No. 7, 1425-1428 (2009)

De Vries, R.C., Roy, R. Fluoride models for oxide systems of dielectric interest. The systems KF-MgF_2 and AgF-ZnF_2 , *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2479-2484 (1953)

Furetta C., Yi-Kang Lee, Annealing and Fading properties of CaF₂:Tm (TLD-300), Radiation Protection Dosimetry, Vol. 5, No. 1, 57-63(1983)

Furetta C., Y. K. Lee, Further studies of the dosimetric properties of CaF₂:Tm (TLD-300), Radiation Protection Dosimetry, Vol. 11, No. 2, 101-105 (1985)

Furetta C., Bacci C., Rispoli B., Sanipoli C., Scacco A., Luminescence and dosimetric performance of KMgF₃ crystals doped with metal impurity ions, Radiation Protection Dosimetry, Vol.33, No.1/4, 107-110 (1990)

Furetta C., Ramogida G., Scacco A., Martini M., Paravisi S., Spectroscopy of complex defects in crystals of KMgF₃:Tl⁺, Journal Physics Chemistry Solids, Vol. 55, No.11, 1337-1345 (1994)

Furetta C., Weng P., Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998

Furetta C., Santopietro F., Sanipoli C., Kitis G., Thermoluminescent (TL) properties of the perovskite KMgF₃ activated by Ce and Er impurities, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 55, 533-541 (2001)

Furetta C., Azorín J., Sepúlveda F., Rivera T., Gonzalez P., Thermoluminescence kinetic parameters of perovskite-like KMgF₃ activated by La ions, Journal of Materials Science Letters, Vol.21, 1727-1731 (2002)

Gambarini G., Marchesi P., Scacco A., Sinha Roy M., Marchesini R., Thermoluminescent response of KMgF₃:Yb single crystals in gamma radiation fields, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 84, No. 1-4, 211-214 (1999)

Gonzalez P.R., Furetta C., Cruz Zaragoza E., The thermoluminescent (TL) kinetics parameters of the perovskite-like KMgF_3 activated by lutetium impurities, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 243, 349-353 (2006)

González P.R., Cruz-Zaragoza E., Furetta C., Azorín J., Alcántara B.C., Effect of thermal treatment on TL response of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtained using a new preparation method, Applied Radiation and Isotopes 75, 58–63, (2013)

Hannay N. B., Treatise on solid state chemistry: Changes of state, Vol. 5, Plenum Press, New York-London, 1973

Hannay N. B., Treatise on solid state chemistry: Reactivity of Solids, Vol. 4, Plenum Press, New York-London, 1976

Hua R., Lei B., Xie D., Shi C., Synthesis of the complex fluoride LiBaF_3 and optical spectroscopy properties of $\text{LiBaF}_3:\text{M}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Ce}$) through a solvothermal process, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 175, 284-288 (2003)

Hughes A.E and Pooley D., Real solids and radiation, Taylor & Francis, Great Britain, 1975

Jia Z. H., Su H. Q., Feng S. H., Shi C. S., Mild Hydrothermal Synthesis and Optical properties of the Complex Fluoride KMgF_3 doped with Eu, Chinese Chemical Letters, Vol. 12, No. 11, 1047-1050 (2001)

Jiao Z., Li S., Yan Q., Wang X., Shen D., Growth and optical properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Li}^+$ -co-doped SrB_4O_7 single crystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 72, 252-255 (2011)

Kar S., Bartwal K. S., Growth Optimization of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals and Their Characterization, *Crystal Growth & Design*, Vol. 7, No. 12, 2522-2525 (2007)

Kitai A.H. (ed), *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*, Chapman & Hall, London, 1993

Kitis G., Furetta C., Sanipoli C., Scacco A., Thermoluminescence properties of KMgF_3 doped with Pb, Cr and Ag, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 65, No. 1-4, 93-96 (1996)

Kitis G., Furetta C., Sanipoli C., Scacco A., $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$, an ultra-high sensitivity thermoluminescent material, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 82, No. 2, 151-152 (1999)

Kitis G., Furetta C., Sanipoli C., Thermoluminescence properties of LiMgF_3 doped with Ce, Er and Dy, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 100, No. 1-4, 247-250 (2002)

Kittel Charles, *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté, 3^{da} edición, España, 1993

Lakshmanan A. R., Lapraz D., Prévost H., Benabdesselam M., Thermally Stimulated Luminescence properties of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ phosphors annealed at high temperatures, *Physica Status Solidi A*, Vol. 202, No.1, 131-139 (2005)

Le Masson N. J. M., Bos J. J. A., Winkelman A. J. M., Van Eijk C. w. E., Optically Stimulated Luminescence in $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{2+}$ Comparison of Dosimetric Characteristics With $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol.48, No. 4, 1143-1148 (2001)

Liang L., Wencong Lu., Nianyi C., On the criteria of formation and lattice distortion of perovskite-type complex halides, *Journal of physics and Chemistry of Solids*, Vol.65, No.5, 855-860 (2004)

Lilley E., Newkirk J. B., Precipitation in LiF Crystals Doped with MgF₂, *Journal of Materials Science* Vol.2, 567-582 (1967)

Mahesh K., Weng P.S., Fureta C., Thermoluminescence in solids and its applications, Nuclear Technology Publishing Ashford, England, 1989

Mahlik S., Wisniewski K., Grinberg M., Hyo Jin Seo, Luminescence of LiBaF₃ and KMgF₃ doped with Eu²⁺, *Journal of Non-Crystalline solids*, Vol. 356, 1888-1892 (2010)

Marcazzó J., Santiago M., D'Angelo C., Furetta C., Caselli E., Study of the luminescent properties of KMgF₃:Sm, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 268, 183-186 (2010)

Martin A., Harbison S. A., An Introduction to Radiation Protection, Chapman and Hall, 2^{da} edición, New York, USA, 1979

Martini M., Meinardi F., Scacco A., Impurity-induced thermally stimulated luminescence of KMgF₃:Ce³⁺ crystals, *Chemical Physics Letters*, Vol. 293, 43-46 (1998)

McKeever S. W.S., On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks, *Physica Status Solidi A*, Vol. 62, 331-339 (1980)

McKeever S. W.S., Moscovitch M., Townsend P. D., Thermoluminescence dosimetry materials: Properties and uses, Nuclear Technology Publishing, England, 1995

McKinlay A. F., Medical Physics Handbooks 5: Thermoluminescence Dosimetry, Adam Hilger Ltd, Great Britain, 1981

Mohamed N. Rahaman, Sintering of ceramics, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2008.

McMurdie H. F., Groot J., Morris M., Swanson H. E., Crystallography and Preparation of Some $ABCl_3$ Compounds, JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, Vol. 73A, No.6, 621-626 (1969)

Muñoz I. C., Cruz-Zaragoza E., Favalli A., Furetta C., Thermoluminescence property of $LiMgF_3$ erbium activated phosphor, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 70, 893-896 (2012)

Navarrete M., Cabrera L., Introducción al estudio de los radioisótopos, 2^{da} edición, UNAM, Facultad de Química, Sección Nuclear, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, México, 1993

Ogundare F. O., Chithambo M. L., On extending the applicability of the initial rise method for thermoluminescence glow peak analysis, Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 162, No. 12, 803-807 (2007)

Pagonis V., Kitis G., Furetta c., Numerical and practical Exercises in Thermoluminescence, Springer, USA, 2006

Parhi P., Kramer J., Manivannan V., Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides $KMgF_3$ (K=Zn, Mn, Co, and Fe), Journal Materials Science, Vol.43, 5540-5545 (2008)

Paul Lecoq, Alexander Annenkov, Alexander Gektin, Mikhail Korzhik, Christian Pedrini, Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering, Springer, Netherlands, 2006

Radzhabov E., Charge Transfer luminescence in Ce-doped fluorides, Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 158, No. 1-6, 203-207 (2003)

Ronda C., Luminescence: from theory to applications, Wiley-VCH, Germany, 2008

Ropp R.C., Luminescence and the Solid State, Elsevier, 2^{da} edición, USA, 2004

Roy Bimalendu Narayan, Crystal growth from melts: applications to growth of groups 1 and 2 crystals, John Wiley & Sons, England, 1992

Scacco A., Furetta C., Bacci C., Ramogida G., Sanipoli C., Defects in γ - irradiated: Tl^+ crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.91, 223-226 (1994)

Scacco A., Buzanov O., D'Elena M., Sanipoli C., Segregation of Ce impurities in $KMgF_3$ single crystals, Il Nuovo Cimento, Vol. 20D, No. 7-8, 893-898 (1998)

Seo H.J., Moon B.K., Tsuboi T., Investigation of $4f^7$ levels of Eu^{2+} ions in $KMgF_3$ crystal by two-photon excitation spectroscopy, Journal of Luminescence Vol. 87-89 1059-1061 (2000)

Shiran N. V., Gektin A.V., Komar V. K., Krasovitskaya I. M., Shlyahturoy A. V., Thermoluminescence of $KMgF_3$ (RE) crystals, Radiation Measurements, Vol.24, No.4, 435-437 (1995)

Smart Lesley E., Moore Elaine A., Solid State Chemistry An Introduction, Taylor & Francis, 2005

Tacchini G., Analisi termica del sistema fluoruro di litio-fluoruro di magnesio, Gazzetta chimica Italiana, Vol. 54, 777-780 (1924)

Ugemuge N. S., Dhopte S. M., Muthal P.L., Moharil S. V., Solid-State Metathesis of $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 21, No.3, 162-166 (2012)

West Anthony R., Solid state chemistry and its applications, John Wiley & Sons, Great Britain, 1992

Zhu G. X., Li Y. D., Lian H. Z., Yan J. H., Wang X. Q., Synthesis and fluorescence properties of cerium- KMgF_3 through a solvothermal process, Chinese Chemical Letters, Vol.20, 106-110 (2009)

Apéndice A

Factor de tolerancia de Goldschmidt

Como criterio en la formación o estabilidad de compuestos con estructura tipo perovskita, el "factor de tolerancia t " fue propuesto por Goldschmidt [McMurdie y col., 1969; Liang y col., 2004].

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de A^+ , B^{2+} y X^- respectivamente para compuestos del tipo ABX_3 . Originalmente Goldschmidt propuso el intervalo de formación de la estructura tipo perovskita y era $0.8 < t < 0.9$. Para complejos halogenuros, McMurdie afirmó en base al estudio que realizó, que el criterio de formación de estructuras tipo perovskita era $0.7 < t < 1.0$ para complejos fluorados y $0.77 < t < 0.9$ para complejos clorados, sin embargo también hay excepciones.

Apéndice B

Determinación de la sensibilidad TL de las muestras

Para determinar la sensibilidad, se pesó 17mg de las muestras $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$ 2.0 mol% sinterizado por 30 minutos y $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ 0.4 mol% sinterizado por 4 horas, se les dio el tratamiento térmico de 550°C, se irradió a 1Gy y se tomaron las lecturas TL. La velocidad de calentamiento del equipo TL durante la lectura fue de 10°C/s, la temperatura máxima fue de 400°C, sin calentamiento previo de la plancheta del equipo. La sensibilidad se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$s = \frac{\text{Intensidad TL (nC)}}{\text{masa (mg)} \times \text{Dosis (mGy)}}$$

Como referencia, se utilizó la misma masa del dosímetro comercial TLD-100 en forma de polvo, el valor de la intensidad del TLD-100 se considero como 1. El tratamiento estándar de calentamiento fue de 400°C por 1 hora, seguido de 100°C por 2 horas (Cameron y col., 1968).

Muestra	Masa (mg)	Intensidad TL (nC)	Dosis (mGy)	Sensibilidad relativa, s
$\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Ce}$	17.00	2810.46	0.001	3
$\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$	17.00	9783.4	0.001	10.52
TLD-100	17.90	930.34	0.001	1

Se observa que ambas muestras son más sensibles que el dosímetro estándar TLD-100, pero la muestra de $\text{MgF}_2(\text{LiF})\text{:Eu}$ es la que tiene la mayor sensibilidad en un factor de diez veces mayor.