



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Síntesis, caracterización y propiedades de dosimetría termoluminiscente de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  impurificados con iones de tulio  $\text{Tm}^{3+}$ ”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. LITUANIA PÉREZ CRUZ

TUTOR: DR.EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2016



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: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

Vocal: Dr. David Díaz

Vocal: Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero

Vocal: Dr. Manuel García Hipólito

Secretario: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

---

Asesor: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

---

Sustentante: Q. Lituania Pérez Cruz



---

Este trabajo se desarrolló en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Epifanio Cruz Zaragoza.

Durante este trabajo se recibió el apoyo de la beca de maestría 308019 otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

---

Los resultados de esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos y un artículo enviado:

L. Pérez-Cruz, E. Cruz- Zaragoza, J. Marcazzó, J.M. Hernández A., H.Murrieta S. "Synthesis and luminescence properties of  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$  fluoroperovskite". XV International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD). Septiembre 26-30 de 2015. León Guanajuato, México.

"Synthesis, thermo- and radioluminescence properties of  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$  Fluoroperovskite". L. Pérez Cruz; E. Cruz-Zaragoza, J. Marcazzó, J.M. Hernández A, H. Murrieta S. Applied Radiation and Isotopes, Ms. Ref. No.: ARI-D-15-00854 enviado el 30 de Octubre de 2015.

L. Pérez-Cruz, E. Cruz-Zaragoza. "Síntesis y propiedades de termoluminiscencia de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$ ". Simposio de Química Inorgánica desde un Enfoque Multidisciplinario. Marzo 3 y 4 de 2016, Facultad de Química UNAM, México.

# Agradecimientos

---

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir mi desarrollo académico.

Al Posgrado de Ciencias Químicas y a la Unidad de Docencia del ICN UNAM por los apoyos proporcionados para asistir a un congreso de la especialidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría, con número de becario 308019.

Se agradece también el apoyo para los reactivos al Proyecto IN115814 PAPIIT-DGAPA UNAM, con el nombre de “Estudio de policristales y detección por termoluminiscencia estimulada de alimentos irradiados, así como por la beca parcial recibida para la obtención de grado.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su guía, confianza, motivación y amistad; y por la dirección del trabajo de tesis.

A los integrantes del jurado por los comentarios realizados a este trabajo de tesis.

A la Dra. María de Lourdes Chávez García por el apoyo ofrecido en la realización de la síntesis de los materiales estudiados en este trabajo, así también por las aportaciones y sugerencias realizadas.

Al Fís. Francisco García y M. en C. Benjamín Leal, de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, por las irradiaciones de las muestras.

Al laboratorista Alberto Huerta Delfino, del laboratorio LC-2 de la Facultad de Química, por su apoyo técnico.

A la M.C. Adriana Tejeda Cruz, del Laboratorio de DRX del Instituto de Investigaciones en Materiales, por el análisis de difracción de rayos X.

Al Q. Rafael Iván Puente Lee, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la USAII Facultad de Química, por el análisis de microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.

A los Doctores José Manuel Hernández, Héctor Murrieta, Enrique Camarillo y María Cristina Flores del grupo de Propiedades Ópticas del Instituto de Física, por la disposición de equipos del laboratorio y el apoyo en la determinación de los espectros de absorción óptica de las muestras y las discusiones del trabajo.

Al Dr. Jesús Román de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, por ayudarme en la determinación de los espectros de radioluminiscencia (RL).

# Índice

	Pág.
Símbolos y abreviaturas.....	I
Índice de figuras.....	III
Índice de tablas.....	VII
Resumen.....	VIII
Introducción.....	1
<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>5</b>
1.1 Defectos en sólidos cristalinos.....	5
1.2 Defectos puntuales.....	6
1.2.1 Sitios vacantes e intersticios.....	7
1.2.2 Defectos Frenkel y Schottky.....	7
1.2.3 Centros de color.....	8
1.2.4 Defectos inducidos por la radiación.....	9
1.2.5 Impurezas.....	10
1.2.5.1 Elementos de tierras raras como impurezas.....	11
1.3 Propiedades ópticas y Luminiscencia.....	13
1.3.1 Bandas de energía en cristales.....	13
1.3.2 Absorción de radiación.....	15
1.3.3 Energías de estados electrónicos del ion de tulio (III).....	17
1.3.4 Luminiscencia.....	18
1.3.5 Termoluminiscencia.....	20
1.3.5.1 Parámetros cinéticos que describen las curvas de brillo TL.....	23
1.3.5.2 Dosimetría.....	25
1.4 Planteamiento del problema.....	27
1.6 Objetivos.....	29
<b>Capítulo 2. Desarrollo experimental.....</b>	<b>30</b>
2.1 Preparación de las perovskitas.....	30
2.1.1 Síntesis de las perovskitas impurificadas con tulio.....	32
2.2 Técnicas de caracterización estructural de las muestras.....	33
2.2.1 Difracción de rayos X en polvos.....	33
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	33
2.2.3 Espectroscopía de absorción.....	34
2.2.4 Radioluminiscencia.....	34
2.3 Determinación de las propiedades dosimétricas termoluminiscentes.....	34
2.3.1 Irradiación de las muestras.....	35

2.3.2 Medidas de termoluminiscencia.....	35
2.3.3 Determinación del tratamiento térmico de sensibilización del material.....	36
2.3.4 Repetibilidad de la señal TL.....	36
2.3.5 Determinación de la respuesta TL en función de la dosis.....	37
2.3.6 Desvanecimiento de la señal TL.....	37
2.3.7 Blanqueo térmico.....	38
2.3.8 Medidas de $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .....	38
2.3.9 Cálculos de la energía de activación ( $E$ ) y factor de frecuencia ( $s$ ).....	39
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión.....</b>	<b>40</b>
3.1 Difracción de Rayos X en polvos.....	40
3.2 Microscopía electrónica de barrido y EDS.....	46
3.3 Espectros de absorción.....	53
3.4 Espectros de radioluminiscencia.....	58
3.5 Análisis de la participación del óxido de tulio en la red de las perovskitas de sodio y potasio.....	60
3.6 Análisis por termoluminiscencia.....	63
3.6.1 Determinación del tratamiento térmico de sensibilización.....	64
3.6.2 Análisis de la estructura de las curvas de brillo.....	66
3.6.3 Análisis de las curvas de brillo de las muestras en pastillas.....	73
3.6.4 Repetibilidad de la señal TL.....	74
3.6.5 Respuesta TL en función de la dosis.....	79
3.6.6 Blanqueo térmico.....	95
3.6.7 Decaimiento de la señal TL, <i>fading</i> .....	98
3.6.8 Blanqueo térmico $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ .....	104
3.6.9 Parámetros cinéticos.....	106
<b>Capítulo 4. Conclusiones.....</b>	<b>110</b>
Referencias.....	112
Apéndice I.....	118
Apéndice II.....	119
Apéndice III.....	122
Apéndice IV.....	123

## Símbolos y Abreviaturas

Å	Angstrom ( $10^{-10}\text{m}$ )
<b><i>b</i></b>	Orden de cinética
$\beta$	Velocidad de calentamiento de la plancheta
°C	Grados Celsius
e	Electrón
<b><i>E</i></b>	Energía de activación
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X
$E_f$	Energía de Fermi
$E_g$	Energía de la banda prohibida o <i>gap</i>
ENDOR	Doble Resonancia Nuclear Electrónica
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
eV	Electronvoltio
<i>g</i>	Constante giromagnética en EPR
GB	Irradiador Gammabeam 651PT de cobalto-60
GC-200	Irradiador Gammacell-200 de cobalto-60
GC-3000	Irradiador Gammacell-3000E de cesio-137
Gy	Gray ( $1 \text{ J/Kg}$ )
h	Hueco
IR	Infrarrojo
$k_B$	Constante de Boltzman ( $8.61 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )
K	Kelvin
$\lambda$	Longitud de onda
L	Centro de recombinación
nm	Nanómetro ( $10^{-9}\text{m}$ )
CV	Coefficiente de variación
OSL	Luminiscencia Ópticamente Estimulada
PTFE	Politetrafluoroetileno
RL	Radioluminiscencia

<b>s</b>	Factor de frecuencia
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
$T_e$	Trampa para electrón
$T_h$	Trampa para hueco
TL	Termoluminiscencia
TLD	Dosímetro termoluminiscente
UV	Ultravioleta
vis	Visible
DRX	Difracción de rayos X
$Z_{eff}$	Número atómico efectivo

## Índice de figuras

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esquema bidimensional de los Defectos de Schottky y Frenkel en un cristal iónico de estequiometría AX. Las flechas indican el desplazamiento de los iones. ....	8
<b>Figura 2.</b> Modelo bidimensional que esquematiza algunos defectos puntuales simples en haluros alcalinos. ....	9
<b>Figura 3.</b> Diagrama de energías electrónicas para un sólido en función del espaciamiento interatómico. ....	14
<b>Figura 4.</b> Diagrama de un sólido en 2D. Se representan los cuatro procesos principales cuando la radiación interacciona con un sólido cristalino: adsorción (A), dispersión (D), reflexión (R) y transmisión (T), $I_0$ es la intensidad inicial. ....	16
<b>Figura 5.</b> Diagrama de bandas de energía para un cristal aislante. Se representa $T_e$ y $T_h$ , siendo una trampa para electrón y una trampa para hueco, respectivamente, así como el centro de recombinación L. ....	21
<b>Figura 6.</b> Diagrama de bandas del proceso de termoluminiscencia cuando un sólido cristalino se irradia y se calienta. La recombinación de un electrón y un hueco es promovida por el calentamiento, generando la emisión de fotones. ....	22
<b>Figura 7.</b> Diagramas de fase de los sistemas NaF-MgF <sub>2</sub> y KF- MgF <sub>2</sub> , los compuestos tipo perovskitas se forman cuando la composición en porcentajes molares es 50:50, en ambos compuestos la fusión es congruente. ....	30
<b>Figura 8.</b> Pastillas de las mezclas de NaF, MgF <sub>2</sub> . ....	31
<b>Figura 9.</b> Pastillas de la mezcla de reactivos sobre la lámina de oro. ....	31
<b>Figura 10.</b> Material obtenido después de la síntesis. Del lado izquierdo NaMgF <sub>3</sub> :Tm y de lado derecho KMgF <sub>3</sub> :Tm. ....	32
<b>Figura 11.</b> Equipo Harshaw 3500 TLD, la flecha indica la posición de la plancheta de calentamiento donde se colocan las muestras. ....	35
<b>Figura 12.</b> Difractogramas de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol. ....	42
<b>Figura 13.</b> Difractogramas de las muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol. ....	43
<b>Figura 14.</b> Difractogramas de la muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. a) Patrón de la muestra que se lavó y b) patrón de la muestra sin lavar tal cual como se obtuvo después de la síntesis. ....	45
<b>Figura 15.</b> Micrografía por MEB de la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	47
<b>Figura 16.</b> Espectros de EDS de la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. En a) se analizó la zona 1 de color gris y en b) la zona 6 de color blanco, ambas del MEB de la Figura 15. ....	48
<b>Figura 17.</b> Micrografía por MEB de la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	49
<b>Figura 18.</b> Espectros de EDS de la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. En a) se analizó la zona 1 de color gris y en b) la zona 6 de color blanco, ambas del MEB de la Figura 17. ....	50
<b>Figura 19.</b> Modelos de poliedros de los compuestos NaMgF <sub>3</sub> ortorrómbico y KMgF <sub>3</sub> cúbico (ambos tipo <i>perovskita</i> ). ....	52
<b>Figura 20.</b> Espectros de absorción en el intervalo de 250-900 nm, a) muestras de NaMgF <sub>3</sub> y b) muestras de KMgF <sub>3</sub> sin impureza y con impurezas de tulio. Muestras sin irradiar. ....	54
<b>Figura 21.</b> Espectros de absorción a temperatura ambiente en el intervalo de 250-900 nm, a) muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tm <sup>3+</sup> 1.0 % mol y b) muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. Irradiación con gammas de <sup>60</sup> Co (GB). ....	56
<b>Figura 22.</b> Espectros de RL a temperatura ambiente en el intervalo de 200-800 nm. Se	

analizaron muestras de NaMgF <sub>3</sub> sin y con impurezas de tulio, se irradió con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	59
<b>Figura 23.</b> Espectros de RL a temperatura ambiente en el intervalo 200-800 nm. Se analizaron muestra de KMgF <sub>3</sub> sin y con impureza de tulio, se irradió con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	59
<b>Figura 24.</b> Espectros de absorción de las muestras de Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol y KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	61
<b>Figura 25.</b> Medida TL del Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin irradiar. ....	62
<b>Figura 26.</b> Curvas de brillo de las perovskitas impurificadas con tulio y del Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . La masa de las tres muestras fue 10 mg. ....	63
<b>Figura 27.</b> Curvas de brillo de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 % mol, muestra en polvo lavadas y sin lavar. Se irradió a 2Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	64
<b>Figura 28.</b> Determinación del tratamiento térmico de sensibilización. Las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol en polvo se irradiaron a 40 Gy con <sup>60</sup> Co en el irradiador Gammabeam (GB). a) Respuesta TL en función de la temperatura del tratamiento térmico realizado por 30 minutos. b) Curvas de brillo de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2 % mol con diferentes tratamiento térmicos. ....	65
<b>Figura 29.</b> Determinación del tratamiento térmico de sensibilización. Las muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol en polvo se irradiaron a 40 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). a) Respuesta TL en función de la temperatura del tratamiento térmico realizado por 30 minutos. b) Curvas de brillo de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 % mol con diferentes tratamiento térmicos. ....	66
<b>Figura 30.</b> Curvas de brillo de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> sin impureza y con impureza, irradiadas a 10 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	67
<b>Figura 31.</b> Curvas de brillo de las muestras de KMgF <sub>3</sub> sin impureza y con impureza, irradiadas a 10 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	68
<b>Figura 32.</b> Comparación de las curvas de brillo de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> con impureza. a) muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 % mol irradiada a 5 Gy y b) muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 % mol irradiada a 100 Gy. Se irradió con <sup>60</sup> Co (GC-200 y GB), <sup>137</sup> Cs (GC-3000) y <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	71
<b>Figura 33.</b> Comparación de las curvas de brillo de las muestras de KMgF <sub>3</sub> con impureza. a) muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol irradiada a 5 Gy y b) muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 % mol irradiada a 50 Gy. Se irradió con <sup>60</sup> Co (GC-200 y GB), <sup>137</sup> Cs (GC-3000) y <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	71
<b>Figura 34.</b> Curvas de brillo de las muestras en pastilla (muestra+PTFE) y en polvos de a) NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y b) KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Se irradió a 40 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). Muestras sin tratamiento térmico previo a la irradiación. ....	74
<b>Figura 35.</b> Repetibilidad de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, muestras en polvos y en pastillas. Cada ciclo consistió en el calentamiento a 300°C/30 min, irradiación y medida TL. a) irradiación a 1 Gy con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y, b) irradiación a 5 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200), c) irradiación a 10 Gy con <sup>137</sup> Cs (GC-3000) y d) irradiación a 100 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). ....	75
<b>Figura 36</b> Repetibilidad de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, muestras en polvos y en pastillas. Cada ciclo consistió en el calentamiento a 300°C/30 min, irradiación y medida TL. a) irradiación a 1 Gy con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y y borrado térmico a 100°C/3 min, b) irradiación a 5 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200), c) irradiación a 5 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200) y borrado térmico a 100°C/3 min, d) irradiación a 10 Gy con <sup>137</sup> Cs (GC-3000) y borrado térmico a 100°C/3 min y e) irradiación a 100 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). ....	77
<b>Figura 37.</b> Curvas de brillo de NaMgF <sub>3</sub> en polvo sin impureza, se irradió en el intervalo de 10-150 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	80
<b>Figura 38.</b> Curvas de brillo de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 5-5000 mGy con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	81

<b>Figura 39.</b> a) Región lineal en el intervalo de 5-1000 mGy para NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en polvo a diferentes concentraciones de tulio y b) región lineal en el intervalo 5-5000 mGy para NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	81
<b>Figura 40.</b> Curvas de brillo de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 5-5000 mGy con <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	83
<b>Figura 41.</b> a) Región lineal en el intervalo de 5-1000 mGy para KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en polvo a diferentes concentraciones de tulio, y b) región lineal en el intervalo de 5-5000 mGy para KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	83
<b>Figura 42.</b> Curvas de brillo de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 0.5-150 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	84
<b>Figura 43.</b> a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 0.5-150 Gy para las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup> Co (GC-200), b) Región lineal de 0.5-120 Gy. ....	85
<b>Figura 44.</b> Curvas de brillo de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 0.5-50 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200). ....	86
<b>Figura 45.</b> a) Respuesta TL en función de la dosis el intervalo de 0.5-50 Gy para las muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup> Co (GC-200). b) Región lineal de 0.5-40 Gy. ....	86
<b>Figura 46.</b> Curvas de brillo de la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 10-2000 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). ....	88
<b>Figura 47.</b> a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-2000 Gy para la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup> Co (GB). b) Región lineal de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones. ....	88
<b>Figura 48.</b> Curvas de brillo de la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 10-2500 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). ....	89
<b>Figura 49.</b> a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-2500 Gy para la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup> Co (GB). b) Región lineal de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones. ....	90
<b>Figura 50.</b> Curvas de brillo de la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 2-2500 Gy con <sup>137</sup> Cs (GC-3000). ....	91
<b>Figura 51.</b> a). Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 2-2500 Gy para las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en polvos a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>137</sup> Cs (GC-3000). b) Región lineal de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones. ....	91
<b>Figura 52.</b> Curvas de brillo de la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2 % mol en polvos, se irradió en el intervalo de 2-2500 Gy con <sup>137</sup> Cs (GC-3000). ....	93
<b>Figura 53.</b> a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 2-2500 Gy para las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en polvos a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>137</sup> Cs (GC-3000). b) Región lineal de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones. ....	93
<b>Figura 54.</b> Muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aglomeradas con teflón con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-1000 Gy, se irradió con <sup>60</sup> Co (GB). b) Región lineal de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aglomeradas con teflón. ....	94
<b>Figura 55.</b> Muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aglomeradas con teflón con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-1000 Gy, se irradió con <sup>60</sup> Co (GB). b) Región lineal de las muestras de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aglomeradas con teflón. ....	95
<b>Figura 56.</b> Blanqueo térmico de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol en pastilla. La pastilla se calentó a	

300°C durante 30 minutos, después se irradió a 100 Gy y se realizó el borrado térmico indicado. ....	96
<b>Figura 57.</b> Blanqueo térmico de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol en pastilla. La pastilla se calentó a 300°C durante 30 minutos, después se irradió a 100 Gy y se realizó el borrado térmico indicado. ....	97
<b>Figura 58.</b> Respuesta TL de las perovskitas en función de la temperatura de blanqueo térmico. Se realizó un ajuste sigmoidal (Boltzman). ....	97
<b>Figura 59.</b> Desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo para las muestras de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 0.1, 0.2 y 1.0 % mol en pastillas. El análisis se realizó a 2, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 21 y 33 días. Se irradió a 100 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GB). Se realizó un ajuste exponencial. ....	99
<b>Figura 60.</b> Curvas de brillo del “fading” de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol en pastilla, se irradió a 100 Gy con $^{60}\text{Co}$ . ....	100
<b>Figura 61.</b> Desvanecimiento de la señal TL de las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 0.1, 0.2 y 1.0 % mol en pastilla. El análisis se realizó a 2, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 21 y 33 días, se irradió a 100 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GB). ....	101
<b>Figura 62.</b> Curvas de brillo del “fading” de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol en pastilla. Se irradió a 100 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GB). ....	101
<b>Figura 63.</b> Desvanecimiento de la señal TL de las muestras en pastillas de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. El análisis se realizó a 1, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 15 y 21 días, se irradió a 1 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GC-200) y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . ....	102
<b>Figura 64.</b> Desvanecimiento de la señal TL de las muestras en pastillas de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. El análisis se realizó a 1, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 15 y 21 días. Las muestras se irradiaron a 1 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GC-200) y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , después se realizó el borrado del primer pico TL a 100°C por 3 min. ....	104
<b>Figura 65.</b> Experimento de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol en a) se muestran las curvas de brillo de la muestra. b). Gráfica de la respuesta TL en la relación $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , cada meseta debiera corresponder a los picos definidos en las curvas de brillo. Se irradió a 5 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GC-200). ....	105
<b>Figura 66.</b> Experimento de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol en a) se muestran las curvas de brillo de la muestra. b) Gráfica de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , la curva entre 160-240°C de $T_{\text{max}}$ indica que existen picos traslapados en la curva de brillo envolvente del material. Irradiación a 5 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GC-200). ....	106
<b>Figura 67.</b> Determinación de la energía de activación de las curvas obtenidas en el experimento de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , a) muestra de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol y b) muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol. Se irradió a 5 Gy con $^{60}\text{Co}$ (GC-200). Se indican la temperatura de las curvas $T_{\text{stop}}$ y los ajustes lineales para cada recta. ....	107
<b>Figura 68.</b> Curva de calibración para la dosis en la posición 130 del irradiador Gammabeam 651PT. ....	121
<b>Figura 69.</b> Espectros Raman de muestras de $\text{Tm}_2\text{O}_3$ y $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 1.0 % mol obtenido con un láser de 540 nm. ....	122
<b>Figura 70.</b> Comparación de la forma de las curvas de brillo de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ y el TLD-100. ...	123
<b>Figura 71.</b> Comparación de la forma de las curvas de brillo de $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ y el TLD-100. ...	124

## Índice de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Energías de los picos de absorción óptica de los centros de color identificados en los compuestos NaMgF <sub>3</sub> y KMgF <sub>3</sub> irradiados a temperatura ambiente (RT). .....	10
<b>Tabla 2.</b> Energías de los términos espectroscópicos del ion de tulio (III). .....	18
<b>Tabla 3.</b> Diferentes tipos de luminiscencia. ....	19
<b>Tabla 4.</b> Modelos de cinética en termoluminiscencia. ....	24
<b>Tabla 5.</b> Análisis semicuantitativo por DRX de las perovskitas impurificadas con iones de tulio a diferentes concentraciones. Síntesis a 700°C durante 5h. ....	44
<b>Tabla 6.</b> Análisis elemental por EDS en porcentaje atómico del MEB de la Figura 15. Zonas gris (1-5) y zonas blancas (6-10). ....	47
<b>Tabla 7.</b> Análisis elemental por EDS en porcentaje atómico del MEB de la Figura 17. Zonas gris (1-5) y zonas blancas (6-10). ....	49
<b>Tabla 8</b> Transiciones electrónicas de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	55
<b>Tabla 9.</b> Determinación del coeficiente de variación (CV) de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en 12 ciclos de repetibilidad. ....	76
<b>Tabla 10.</b> Determinación del coeficiente de variación (CV) de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante 12 ciclos de repetibilidad. ....	79
<b>Tabla 11.</b> Respuesta TL normalizada del decaimiento de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> y KMgF <sub>3</sub> con diferentes concentraciones de tulio. Muestras irradiadas a 100 Gy con <sup>60</sup> Co (GB). ....	99
<b>Tabla 12.</b> Respuesta TL normalizada del decaimiento de las muestras de NaMgF <sub>3</sub> y KMgF <sub>3</sub> con diferentes concentraciones de tulio. Las muestras se irradiaron a 1 Gy con <sup>60</sup> Co (GC-200) y <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y. ....	103
<b>Tabla 13.</b> Parámetros cinéticos de la muestra de NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	108
<b>Tabla 14.</b> Parámetros cinéticos de la muestra de KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol. ....	109
<b>Tabla 15.</b> Notación Kröger-Vink. ....	118
<b>Tabla 16.</b> Tiempo de irradiación y absorbancia de la dosimetría. ....	120
<b>Tabla 17.</b> Sensibilidades Relativas respecto al LiF:Mg,Ti (s = 1). ....	124

## Resumen

Las fluoroperovskitas  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  fueron sintetizadas por el método de reacción en estado sólido, con diferentes porcentajes molares de tulio (III) (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol) además de muestras sin impureza. En total se prepararon 12 muestras policristalinas con y sin impureza de tulio.

Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), el análisis de la composición se obtuvo por espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las fases cristalinas mayoritarias identificadas por DRX fueron  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ , sin embargo, también se identificaron las siguientes fases:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgF}_2$ . En MEB se observaron dos fases; una zona blanca donde se identificó la presencia de aproximadamente 30 % de la impureza tulio, y otra zona gris con tulio en menor proporción (<1%), cabe decir que en ambas zonas la composición fue de sodio, potasio, magnesio, flúor y oxígeno, éstos elementos variaron dependiendo de la muestra. Se investigó la propiedad óptica de las perovskitas mediante espectroscopía de absorción en el intervalo de 240-890 nm, en muestras irradiadas y sin irradiar. En los espectros de absorción se identificaron transiciones características del ion de tulio (III) y bandas debidas a centros F en 290 nm y 270 nm, para  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ , respectivamente. En el análisis de radioluminiscencia (RL) se identificaron dos bandas características del tulio (III) debidas a las transiciones  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  y  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  centradas en aproximadamente 450 nm y 350 nm, respectivamente, las cuales están de acuerdo a las observadas en los espectros de absorción de las perovskitas.

En los materiales se formó óxido de tulio (<1 %) a medida que la concentración de la impureza fue variando en la perovskita de sodio, mientras que en la de potasio se cuantificó a las concentraciones de 0.2-1 % mol excepto para los casos de menor concentración (0.05 y 0.1 %mol). Por lo anterior, se analizó también el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  por espectroscopía de absorción y las bandas identificadas concuerdan con las identificadas en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ , mientras que en los espectros Raman del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  se identificaron los modos vibracionales del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  los cuales concuerdan con resultados conocidos. En tanto que la termoluminiscencia (TL) del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  exhibió un pico máximo en 125°C, el cual se identificó claramente en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ , mientras que en muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  el mismo pico se desplazó aproximadamente 25°C hacia menor temperatura. Así, la fase del óxido de tulio tiene participación en la distribución de trampas en la banda prohibida de las perovskitas, lo cual se ve reflejado en emisiones TL eficientes.

Para estudiar la termoluminiscencia las muestras se irradiaron con fotones gamma ( $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ ) y partículas beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ), de diferentes energías. En el análisis de las propiedades TL de las perovskitas primero se determinó un tratamiento térmico óptimo, a  $300^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, para obtener la mayor intensidad TL. La estructura de las curvas de brillo o curvas TL de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  mostraron la presencia de máximos en  $125^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$ ,  $205^\circ\text{C}$  y  $345^\circ\text{C}$ , en el caso de muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se observaron máximos en  $101^\circ\text{C}$ ,  $146^\circ\text{C}$ ,  $313^\circ\text{C}$  y  $397^\circ\text{C}$ . Se encontró buena repetibilidad ( $\text{CV} < 5\%$ ) de la respuesta TL, evaluada a dosis bajas (5 mGy-5 Gy) y altas (5 Gy-100 Gy). La forma de las curvas de brillo fue muy similar al irradiar las muestras con fotones gamma y beta, pero fue mayor la intensidad TL al exponerse con partículas beta. El análisis de la respuesta TL en función de la dosis beta fue lineal a dosis bajas ( $< 5$  Gy) de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , mientras que con gammas de  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  fue en el intervalo de 2-1500 Gy y a mayor dosis ocurre la etapa de saturación hasta 2500 Gy. Consecuentemente, las perovskitas tienen respuesta lineal desde 5 mGy hasta 1500 Gy cuando son expuestas a radiación ionizante. La estabilidad de las curvas TL en el tiempo o “fading”, mostró un fuerte decaimiento en tres días después de la irradiación, esto va asociado a cuando se pierde el primer pico TL en las perovskitas, el cual a su vez está relacionado a la presencia de la impureza del tulio. La introducción de la impureza en la red de las perovskitas, vuelve compleja a las curvas de brillo debido a la distribución de trampas en la banda prohibida, es decir, las curvas TL tienen varios picos. Las muestras fueron blanqueadas térmicamente de manera sistemática, probablemente están traslapados ciertos picos bajo la curva envolvente. Se determinaron los valores de los parámetros cinéticos como la energía de activación y el factor de frecuencia utilizando el método de levantamiento inicial, como primera aproximación de la curva, el cual es independiente del orden de cinética de las recombinaciones que generan a las curvas de brillo.

## Introducción

En varios laboratorios del mundo, incluyendo el nuestro, se han estado desarrollando materiales para detección de la radiación y para uso en dosimetría de la radiación ionizante, también se han venido estudiado materiales de origen natural. En la actualidad, diversos sistemas dosimétricos se han modificado con la finalidad de mejorar estas propiedades. La dosimetría se puede evaluar por diferentes métodos, ya sea químicos o físicos, uno de ellos es por medio del fenómeno de termoluminiscencia (TL), en otras palabras, luminiscencia térmicamente estimulada inducida por radiación, la cual fue de interés en este trabajo de tesis. Las aplicaciones de dosimetría son diversas, éstas dependen del nivel de dosis a cuantificar ya sean dosis altas o bajas; depende también del tipo de radiación o partículas cargadas a medir (fotones gamma, electrones o neutrones) y de los diferentes sistemas a medir (ambiental, áreas clínicas y personal). En el caso de los sistemas ambientales lo deseable es que el dosímetro sea estable térmicamente, es decir, sin pérdida de su señal TL e independiente de las condiciones ambientales, así como no higroscópico. Para uso clínico y personal, el dosímetro debe ser no tóxico, no higroscópico, estable químicamente y térmicamente. Entre las propiedades dosimétricas termoluminiscentes que debe cumplir un dosímetro se encuentran: la respuesta lineal con respecto a la dosis de irradiación, la estabilidad de la información termoluminiscente (mínima pérdida de la señal durante periodos de almacenamiento), independiente de la razón de dosis, y buena reproducibilidad de sus señales [Furetta y Weng, 1998]. Otro aspecto importante a considerar en el desarrollo de un sistema dosimétrico tiene que ver con reducir su costo de producción, éste tiene que ser bajo comparado con los sistemas dosimétricos comerciales utilizados actualmente.

Este trabajo se desarrolla dentro de un proyecto amplio que busca obtener materiales con buenas propiedades dosimétricas termoluminiscentes. Particularmente está enfocado en la síntesis de los compuestos trifluoruro de magnesio y sodio y el trifluoruro de magnesio y potasio (tipo *perovskita*),  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ , respectivamente. El compuesto  $\text{NaMgF}_3$  corresponde al mineral llamado Neiborita y el compuesto  $\text{KMgF}_3$  se identificó como el mineral Parascandolaite [Chao *et al.* 1961; Demartin *et al.*, 2014]. Éste último fue reportado recientemente en 2014 con dicho nombre, antes de esta fecha sólo se identificaba como IMA2013-092, es por esto que aún no se encuentra registrado en algunas bases de datos de mineralogía. Estos compuestos se han propuesto para aplicaciones como láseres y

centelladores principalmente, debido a la transparencia óptica que presentan como redes anfitrionas, donde al adicionarle impurezas presentan interesantes propiedades ópticas.

Los defectos puntuales en halogenuros alcalinos han sido motivo de múltiples estudios debido a que son sistemas relativamente simples. Los materiales propuestos en esta tesis se prepararon a partir de fluoruros alcalinos y alcalinotérreos. Ambos compuestos de estructura tipo perovskita, se han preparado principalmente por métodos de crecimiento de monocristal, los métodos que más se han utilizado son Czochralski y Bridgman-Stockbarger [Darabont *et al.*, 1996; Komar *et al.*, 1996; Zhihong *et al.*, 2003]; estos métodos requieren hornos sofisticados para el crecimiento de lingotes monocristalinos, por ello en este trabajo se optó por obtener policristales utilizando el método de reacción en estado sólido.

Alcala y colaboradores [Alcala *et al.*, 1975] fueron pioneros en el estudio del compuesto  $\text{KMgF}_3$  por termoluminiscencia. En su trabajo determinaron la banda luminiscente a 380 nm que resulta de la recombinación de electrones y huecos en la red del compuesto de  $\text{KMgF}_3$  sin impureza, y con impurezas de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Li}^+$ , lo anterior a partir de irradiarlos con rayos X a temperaturas menores de 80 K. Concluyeron que los picos a 110 K y 145 K en las curvas de brillo o curvas TL se deben a la recombinación de electrones y huecos.

Posteriormente, Furetta y colaboradores [Furetta *et al.*, 1990] realizaron el estudio termoluminiscente a temperatura ambiente del compuesto  $\text{KMgF}_3$  sin impurezas e impurificado con iones de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ , con el objetivo de identificar nuevos materiales para uso en dosimetría de la radiación. Los autores encontraron que la impureza de  $\text{Pb}^{2+}$  no produce luminiscencia intensa aun cuando se irradia con partículas beta o fotones gamma a dosis relativamente altas ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente). Por otra parte, la impureza de  $\text{Eu}^{2+}$  en la red muestra que el material presenta buenas características dosimétricas, tales como bajo desvanecimiento de la señal TL, sensibilidad alta a la radiación y energías de activación aceptables. Bacci y colaboradores [Bacci *et al.*, 1993] también estudiaron el material  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ , realizaron medidas de espectroscopía óptica, tales como absorción y emisión, con el objetivo de estudiar la naturaleza de los defectos puntuales en la red cristalina. Continuaron estudiando el fenómeno de termoluminiscencia (TL) y encontraron que la intensidad de la curva de brillo era linealmente dependiente de la concentración de impurezas y del aumento de la dosis de radiación hasta 100 Gy.

Al estudio del compuesto  $\text{KMgF}_3$  por TL se le sumaron interesados en el tema, Kitis y colaboradores [Kitis *et al.*, 1996], consideraron la irradiación con partículas beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) y fotones gamma ( $^{60}\text{Co}$ ) a temperatura ambiente. Ellos incorporaron impurezas de Pb, Cr y Ag en la red cristalina de la perovskita, con el objetivo de probar estos sistemas para uso en dosimetría. Encontraron que las curvas de brillo se estructuraban de dos formas: los picos a temperatura baja (50-120°C) eran característicos de la red anfitriona ( $\text{KMgF}_3$ ) y los picos a mayor temperatura (120-250°C) eran provocados por la presencia de la impureza añadida. Determinaron que estos materiales presentaban la ventaja de tener un intervalo de linealidad amplio en su respuesta a la dosis de irradiación, la desventaja fue la sensibilidad baja, la cual resultó ser menor que en los materiales ya comerciales. Dichos autores hacen énfasis en que los materiales que estudiaron presentaron buenas características dosimétricas, en particular el compuesto  $\text{KMgF}_3$  impurificado con iones de Pb.

Más tarde fueron publicados nuevos trabajos de termoluminiscencia de  $\text{KMgF}_3$  donde se impurificó con los iones  $\text{Ce}^{3+}$ , Yb,  $\text{Er}^{3+}$  y La [Martini *et al.*, 1998; Gambarini *et al.*, 1999; Furetta *et al.*, 2001; Furetta *et al.*, 2002]. En los casos en que se impurificó con cerio y erbio, se obtuvo una sensibilidad 150 veces mayor que el material de referencia comercial ampliamente utilizado  $\text{LiF:Mg,Ti}$  conocido como TLD-100.

Las propiedades de luminiscencia del compuesto  $\text{NaMgF}_3$ , que tiene estructura tipo perovskita pero con sistema cristalino ortorrómbico, fueron estudiadas con iones impureza de  $\text{Yb}^{2+}$  [Lizzo *et al.*, 1995]. Analizaron la influencia de la compensación de carga de tipo *f-d* y posteriormente la luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) y térmicamente del compuesto  $\text{NaMgF}_3$ , impurificado con iones de  $\text{Ce}^{3+}$  [Le Masson *et al.*, 2002]. La curva de brillo tenía tres máximos en 75°C, 200°C y 345°C, el material tuvo sensibilidad alta pero con desvanecimiento rápido de su curva de brillo.

En el laboratorio de Luminiscencia de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, se han realizado trabajos que anteceden esta tesis y que han estudiado diferentes materiales por el fenómeno de termoluminiscencia para fines de dosimetría de la radiación y detección de la radiación. Se continúa investigando poliminerales de origen natural (extraídos de alimentos, como canela, camarón, flor de Jamaica entre otros) y compuestos sintéticos (principalmente halogenuros alcalinos impurificados con iones metálicos y películas de diamante también impurificadas) [Cruz-Zaragoza *et al.*, 2002]. En el grupo de trabajo se ha investigado el

compuesto  $\text{KMgF}_3$  impurificado con iones de  $\text{Lu}^{3+}$  [González *et al.* 2006; González *et al.* 2013; Marcazzó *et al.*, 2014], cuyos trabajos retoman el estudio de la cinética de recombinación de los defectos en el material. En esos trabajos, lograron determinar los parámetros de cinética, tales como la energía de activación ( $E$ ), el factor de frecuencia ( $s$ ) y el orden de cinética ( $b$ ), utilizando datos experimentales y cálculos teóricos (deconvolución de las curvas de brillo), asumiendo modelos de cinética de orden general y mixto, incluso usando el método de decaimiento isotérmico, con una nueva modificación a la expresión ya conocida.

Con los antecedentes referidos sobre el estudio de materiales dosimétricos usando el fenómeno de termoluminiscencia, para este trabajo de tesis se planteó seguir estudiando las propiedades luminiscentes (TL y RL) de los compuestos  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ , expuestos a radiación ionizante beta y gamma. Analizar también el papel del ion impureza de tulio (III) en la propiedad óptica de los compuestos mediante los espectros de absorción y de radioluminiscencia (RL).

# Capítulo 1

## Antecedentes

### ***Introducción***

Este capítulo aborda los referentes teóricos necesarios para la exposición del fenómeno de termoluminiscencia. Inicia con la descripción del sólido cristalino ideal y con presencia de defectos, siendo el caso real. Los defectos que se describen para un sólido a temperatura ambiente son los llamados defectos puntuales, impurezas y defectos inducidos por radiación. Se hace un análisis sobre el rol de las impurezas, principalmente las de lantánidos en los sólidos cristalinos. Como se verá más adelante, los defectos e impurezas son importantes ya que participan en la emisión y propiedad termoluminiscente del material, objeto de análisis en este trabajo. También se mencionan las técnicas utilizadas con mayor frecuencia para estudiar al sólido impurificado bajo radiación, tales como la espectroscopía óptica y la de resonancia paramagnética electrónica (EPR), ésta última no fue utilizada en este trabajo. Posteriormente se presenta el fenómeno físico de absorción de la radiación y luminiscencia con la ayuda del modelo de bandas. Se enuncia la clasificación de la luminiscencia, haciendo énfasis en la termoluminiscencia (TL), fenómeno importante para el análisis del material en esta tesis. Se mencionan los principales modelos matemáticos de análisis de la cinética propuestos para explicar el mecanismo de recombinación de defectos en el sólido, así como las características deseables de los materiales que se proponen para uso en dosimetría termoluminiscente (TL).

### **1.1 Defectos en sólidos cristalinos**

Se sabe que en un sólido cristalino los iones o átomos forman una red tridimensional de repetición de largo y corto alcance, lo anterior constituye un cristal perfecto o ideal, lo cual sólo es posible a temperatura del cero absoluto. Sin embargo, diversas propiedades de los cristales se deben a la presencia de defectos o imperfecciones en las estructuras cristalinas [Hayes, Stoneham, 1985]. Los defectos producen una disminución de la energía libre del cristal, lo que da estabilidad termodinámica al sólido, pero también se puede tener el efecto contrario, donde una gran cantidad de defectos no estabilizan la red cristalina.

Los defectos pueden clasificarse como puntuales, lineales y volumétricos, dependiendo de su tamaño y forma: los defectos lineales pueden ser dislocaciones de los planos cristalinos, fronteras de grano entre otros, y los defectos volumétricos pueden ser poros o grietas en las redes cristalinas. El tipo de defecto que presente un cristal o material dependerá principalmente de su composición química, la estructura cristalina y el tipo enlace.

Otra clasificación que podemos encontrar de los defectos es, como defectos estequiométricos, los cuales no cambian la estequiometría del cristal y los no estequiométricos que provocan cambios apreciables en la composición del cristal [West, 1992]. Para este trabajo se consideran de mayor importancia los defectos de tipo puntual, por lo cual se realiza una descripción más amplia a continuación.

### **1.2 Defectos puntuales**

Los defectos puntuales en sólidos cristalinos pueden formarse por excitación térmica a temperatura alta, por la adición de impurezas y por irradiación (lo cual puede inducir procesos de oxidación y reducción, provocando la variación de la estequiometría del compuesto). El incremento de energía que se necesita para formar los defectos se ve minimizado con respecto a la disminución de energía libre que resulta del incremento de la entropía del cristal. En esos casos los defectos en los sólidos son estabilizados entrópicamente.

Los defectos puntuales pueden clasificarse como intrínsecos, extrínsecos y los producidos por radiación. Los primeros se generan durante la formación del cristal o material (sitios vacantes e intersticios), los segundos por la adición de impurezas y los terceros cuando el cristal es expuesto a campos de radiación o partículas de energía relativamente alta (como lo son los rayos X, rayos gamma, electrones o neutrones). Los defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos están presentes en condiciones de equilibrio termodinámico, pero en el caso de la producción de defectos inducidos por radiación no se aplican las mismas condiciones de equilibrio [Chiang *et al.*, 1997]. Para este trabajo de tesis son de interés los tres tipos de defectos puntuales ya mencionados, con estos se pretende analizar el comportamiento termoluminiscente de los materiales sintetizados propuestos. Utilizaremos la notación de Kröger-Vink para describir los defectos en cristales iónicos [Kröger y Vink, 1956], ésta se presenta en el **Apéndice I**.

### 1.2.1 Sitios vacantes e intersticios

Los sitios vacantes,  $V$ , se generan cuando un ion o átomo ( $V_M$  y  $V_X$  indican la vacancia catiónica o aniónica, respectivamente) deja de ocupar una posición que normalmente está ocupada en la red cristalina. El intersticio denotado como  $M_i$  y  $X_i$ , por el contrario, ocupa posiciones en la red cristalina en donde normalmente no debería de haber iones o átomos presentes. Estas posiciones pueden ser huecos en la red cristalina, como lo son los tetraédricos ( $T_+$  y  $T_-$ ), octaédricos ( $O$ ) entre otros. Tanto el sitio vacante como el intersticial, provocan la pérdida de la neutralidad eléctrica de la red cristalina, para estabilizar al sólido, los sitios vacantes e intersticios se asocian en pares y generan lo que se conoce como defectos Frenkel y Schottky. También se puede llevar a cabo el desplazamiento de átomos o iones, los cuales se denotan como: átomos de  $M$  en sitios de  $X$  ( $M_X$ ) o átomos de  $X$  en sitios de  $M$  ( $X_M$ ); este desplazamiento se puede ver como un intercambio de iones en la red cristalina de estequiometría  $AX$  [Van Gool, 1966].

### 1.2.2 Defectos Frenkel y Schottky

En los cristales iónicos se presentan dos tipos de defectos con mayor probabilidad, los defectos Frenkel y Schottky. El par de Frenkel se produce cuando un ion que se encuentra en una posición normalmente ocupada es desplazado a una posición intersticial dentro de la red cristalina, la cual generalmente no está ocupada (**Figura 1**). Por lo tanto, se genera la formación de un sitio vacante y de un intersticial, conocido como par Frenkel. Los defectos de Schottky son la generación de dos vacancias en el cristal, una catiónica y otra aniónica, este defecto también se genera en pares como se muestra en la **Figura 1**, donde ambas vacancias se encuentran cerca, la otra posibilidad es que las vacancias se encuentren distribuidas al azar. En ambos tipos de defectos se preserva la neutralidad eléctrica del cristal.

Debido a la naturaleza de carga opuesta que se presenta en los pares Frenkel o Schottky, estos defectos pueden ser vistos o tratados como dipolos, por lo tanto, los pares (dipolos) pueden interactuar entre sí para formar agregados. Si se generan demasiados agregados en el cristal, es posible que se formen o precipiten fases de diferente composición, como consecuencia se verá afectada la estequiometría del cristal [West, 1992].

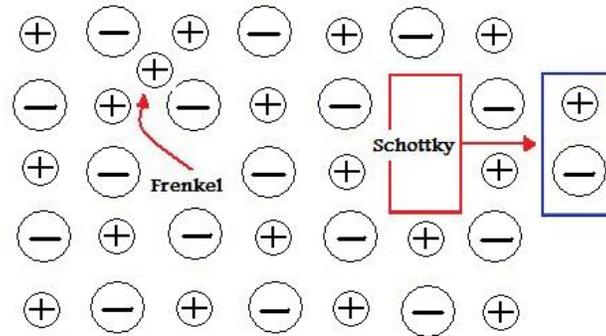


Figura 1. Esquema bidimensional de los defectos de Schottky y Frenkel en un cristal iónico de estequiometría AX. Las flechas indican el desplazamiento de los iones.

### 1.2.3 Centros de color

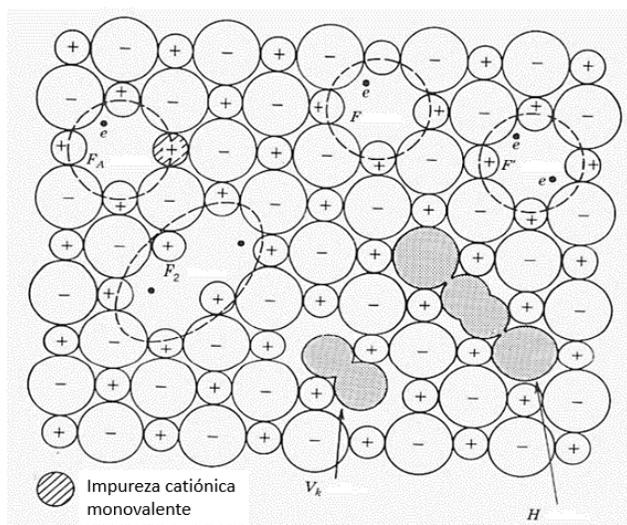
Una vacancia aniónica, la cual tiene una carga neta positiva con respecto a la red, puede atrapar electrones, por lo tanto, se producen electrones atrapados en centros dentro de la red cristalina, esto se conoce como centros de color. Similarmente, una región con exceso de carga negativa (una vacancia catiónica) también se puede considerar como un centro que puede atrapar cargas positivas libres, a las cuales se les llama centros de huecos. Los cristales de halogenuros alcalinos han sido ampliamente utilizados en el estudio de los centros de color. Estos sistemas cristalinos al ser simples y presentar transparencia en un intervalo espectral amplio (250000-2500 Å), han servido para identificar diferentes tipos de centros de color, los cuales son ópticamente activos (absorben luz).

Los centros de color se pueden generar químicamente o por radiación. Los métodos químicos involucran la adición de impurezas desde la preparación del cristal, implantación de iones, coloración aditiva y electrólisis [Fowler, 1975]. La forma más general de generar centros de color en el cristal es mediante la irradiación con energía relativamente alta (MeV). Este último método también se ha utilizado en este trabajo, más adelante retomaremos este tema.

Existen diferentes tipos de centros de color, los más comunes en halogenuros alcalinos son los que se presentan a continuación. El centro de color más simple es el centro F ( $V_X^{\bullet}$ ), el cual consiste de un electrón atrapado en una vacancia de algún halógeno, este electrón que queda atrapado puede neutralizar la carga de la vacancia. También se puede perder el electrón del centro F por excitación térmica u óptica, quedando una vacancia vacía positiva ( $V_X^{\bullet}$ ) o se puede ganar otro electrón quedando un defecto con carga negativa, F' ( $V_X^{\prime}$ ) [Popov *et al.*, 2010]. F' es estable sólo a temperatura baja (<100

## 1. Antecedentes

K) [Hayes, 1985]. El centro  $V_K$  ( $X_2^-$ ), es un hueco auto atrapado en un cristal de haluro alcalino y es estable a temperatura baja; también el hueco puede quedar atrapado a lo largo de cuatro iones halogenuro generando el centro H ( $X_4^{3-}$ ). El centro  $F_A$  es un centro F cerca de un ion impureza, el centro  $F_2$  o  $M$  ( $2V_{X^x}$ ) consiste de dos centros F que son vecinos, el centro  $F_3$  o  $R$  ( $3V_{X^x}$ ) consiste de tres centros F vecinos y el  $F_4$  o  $N$  ( $4V_{X^x}$ ) que son cuatro centros F juntos [Fowler, 1975]. En la **Figura 2** se presenta un esquema donde se muestra algunos de los defectos mencionados [Hayes, 1985].



**Figura 2. Modelo bidimensional que esquematiza algunos defectos puntuales simples en haluros alcalinos.**

### 1.2.4 Defectos inducidos por radiación

En secciones anteriores se consideraron los defectos en equilibrio térmico, pero también se dijo que los defectos inducidos por radiación no cumplían la misma condición de equilibrio. Para los fines de esta tesis, se define al “defecto inducido por radiación” como cualquier especie atómica o electrónica que exista en el material después de la irradiación, la cual no estaba presente antes [McKeever *et al.*, 1995].

Cuando un sólido cristalino se expone a radiación o partículas de energía relativamente alta, se lleva a cabo la producción de defectos, algunas de estos pueden ser especies no estables en condiciones de equilibrio térmico. Los principales procesos que se llevan a cabo son la producción de centros F y centros H. Los centros F,  $F_2$ ,  $F_3$  y  $V_K$  han sido identificados para el compuesto  $KMgF_3$  y los centros F,

## 1. Antecedentes

$F_2$ , y  $V_K$  para el compuesto  $\text{NaMgF}_3$ , en la **Tabla 1** se presentan las energías de los picos de absorción óptica para los centros de color identificados [Riley y Sibley, 1970; Popov *et al.*, 2010; Agullo-Lopez *et al.*, 1988]. El grupo de Cheng [Cheng *et al.*, 2010] realizó cálculos y los comparó con sus resultados experimentales, concluyeron que el compuesto  $\text{KMgF}_3$  no presenta un espectro de absorción en la región del visible e infrarrojo cercano, pero la irradiación con electrones induce un espectro de absorción complejo. Con la descomposición del espectro de absorción que realizaron, determinaron los siguientes picos en 488 nm (2.5 eV), 359 nm (3.4 eV), 295 nm (4.2 eV), 270 nm (4.6 eV) y 239 nm (5.2 eV). Éstas bandas fueron atribuidas a la existencia de la vacancia del ion flúor,  $V_{F^*}$ , que forman centros  $F$ ,  $F_2$  y  $F_3$  u otros centros de color dependiendo de las condiciones de irradiación. Con lo anterior, algunos de los valores de los máximos de absorción reportados por Cheng coinciden con los reportados por los grupos de Riley y Popov [Riley y Sibley, 1970; Popov *et al.*, 2010].

**Tabla 1. Energías de los picos de absorción óptica de los centros de color identificados en los compuestos  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  irradiados a temperatura ambiente (RT).**

Compuesto	Centro F (nm/eV)	Centro $F_2$ (nm/eV)	Centro $F_3$ (nm/eV)	Centro $V_K$ (nm/eV)
$\text{NaMgF}_3$	290/4.28	405/3.06	-	350/3.53
$\text{KMgF}_3$	270/4.60	445/2.78	395/3.12	340/3.65

### 1.2.5 Impurezas

La generación de defectos en un cristal también puede llevarse a cabo por la adición de impurezas, este tipo de defecto es de carácter extrínseco. Las impurezas pueden estar en concentraciones traza o pueden ser añadidas de forma deliberada. Cuando las impurezas se adicionan por lo general es en concentraciones menores al 5 % mol, este porcentaje se ha determinado para diversos halogenuros alcalinos, de ahí que se conozca que pequeñas cantidades de iones soluto dan más estabilidad a la red cristalina anfitriona, mientras que grandes cantidades la desestabilizan. La proporción de incorporación de la impureza depende del radio iónico, el número de coordinación y su estado de oxidación. Se sabe que si la impureza (huésped) y la red cristalina anfitriona tienen la misma estructura cristalina, la solubilidad se verá favorecida [McClure, 1975], las condiciones anteriores son parte de lo que se conoce como las reglas de Hume-Rothery para las soluciones sólidas. Las impurezas pueden ocupar posiciones intersticiales y además sustituir iones de la red cristalina anfitriona. La sustitución de las impurezas puede ser de dos formas: isovalente cuando la impureza

tiene la misma valencia respecto a los iones que componen la red cristalina y aliovalente cuando la impureza tiene carga diferente a la de los iones de la red. Las impurezas también pueden agregarse debido a que siempre habrá un límite de solubilidad en los sólidos [Henderson, 1972].

En los cristales de halogenuros alcalinos se han encontrado presentes impurezas de  $O^{2-}$  y  $OH^-$ . Aunque no han sido muy estudiadas se han determinado los modos vibracionales por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) en algunos halogenuros alcalinos y fluoroperovskitas [Capelletti y Baraldi, 2001].

La incorporación de impurezas de forma controlada puede modificar drásticamente las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, ópticas, entre otras, de los sólidos. En determinados cristales éstas sirven como activadores de la luminiscencia debido a que funcionan como centros de recombinación electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ), aumentando la eficiencia de emisión luminiscente. Las impurezas al igual que los defectos en la red provén de niveles de energía dentro de la brecha de energía del material, en comparación con los sólidos sin impurezas, aumentando la aparición de transiciones ópticas [Solé, 2005].

En halogenuros alcalinos se ha encontrado la formación de dipolos vacancia-impureza, los cuales son importantes en el fenómeno de termoluminiscencia. Un ejemplo conocido y bien estudiado es el de magnesio en LiF, donde el defecto se puede expresar como  $Mg^{2+}-V_{Li}^{\cdot}$ . Se ha visto que este defecto tiene movilidad por arribar de  $100^{\circ}C$  y se asocia para formar anillos de tres unidades en el plano (111) del cristal, esto se puede expresar como  $3(Mg^{2+}-V_{Li}^{\cdot})$ . Es muy probable que en los materiales propuestos en esta tesis también se formen este tipo de dipolos impureza-V [Agullo-Lopez, *et al.*, 1988].

### 1.2.5.1 Elementos de tierras raras como impurezas

Las tierras raras incluyen a los metales de escandio (Sc), itrio (Y) y lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), son referidos como elementos de transición interna, debido a que después del lantano, con configuración electrónica  $5d^16s^2$  en su capa electrónica más externa, los electrones adicionales ocupan rápidamente el nivel 4f en vez del 5d. Por lo tanto, del cerio al lutecio tendremos al grupo de transición interna 4f. La carga iónica estable para los lantánidos es el estado trivalente,  $3+$ . El estado de menor carga,  $2+$ , se presenta en Sm, Eu, Tm e Yb. También podemos encontrar estados altos como en  $Ce^{4+}$ ,  $Tb^{4+}$  y  $Pr^{4+}$ , los cuales son estabilizados por efecto de la red

## 1. Antecedentes

---

cristalina [Takashima, 2000]. En los iones de los lantánidos, los electrones 4f son apantallados por los electrones de las capas más externas  $5s^25p^6$ , esto hace que la contribución del campo cristalino sea débil, se dice entonces, que son débilmente perturbados por el campo cristalino. En estos iones la interacción espín-orbita es más fuerte que la del campo cristalino [Solé, 2005].

Se sabe que la adición en proporciones definidas de iones de lantánidos como impurezas hace que actúen como centros activadores de la luminiscencia en determinadas estructuras cristalinas. Un cristal puede presentar propiedades de luminiscencia debido a los defectos intrínsecos que se encuentran presentes en el cristal, pero al adicionar impurezas podemos aumentar la eficiencia de emisión luminiscente de ese mismo cristal. Para llevar a cabo la elección del centro activador se deben considerar los siguientes aspectos: el catión activador debe ser ópticamente activo; otra condición es que el ion activador debe tener una energía de brecha grande entre el estado de emisión y el estado basal en su ambiente cristalino. Además, se debe tener el estado de valencia apropiado, lo anterior debido a que en un mismo elemento que tenga más de un estado de oxidación, habrá estados de oxidación que activen la luminiscencia, mientras que otros la disminuyan; y la última condición es que el estado de valencia sea estabilizado por el entorno cristalino [Ropp, 1991]. Cuando el estado de valencia de la impureza es diferente del estado de valencia de los iones que conforman la red cristalina, se llevará a cabo un proceso de compensación de carga para mantener la neutralidad eléctrica, esto se genera por formación de nuevos defectos intrínsecos dentro del cristal.

En los antecedentes de este trabajo fueron mencionadas algunas de las impurezas que han sido incorporadas a los compuestos de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ . Estos iones impureza han servido para estudiar propiedades de luminiscencia, tales como termoluminiscencia (TL), radioluminiscencia (RL) y luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) principalmente.

El estudio de los centros F se ha realizado ampliamente por técnicas como Resonancia Paramagnética Electrónica (por sus siglas en inglés Electron Paramagnetic Resonance, EPR), Doble Resonancia Nuclear Electrónica (por sus siglas en inglés Electron Nuclear Double Resonance, ENDOR) [Markham, 1966] y con técnicas de espectroscopía óptica [Henderson y Imbusch, 1989]. La identificación de los centros F se puede llevar a cabo a través de estudios de resonancia paramagnética debido a que el electrón atrapado en una vacancia aniónica tendrá un espín no apareado, por lo que presentará un momento magnético nuclear, es decir, se puede tratar a los centros F como radicales inorgánicos en

un sólido cristalino. Además, con esta técnica se puede hacer el estudio del ambiente local de las impurezas paramagnéticas dentro de un cristal.

En general, los centros de color son centros ópticamente activos, de ahí que presenten interesantes propiedades ópticas. Este tipo de defectos al igual que ciertos iones impureza pueden generar niveles de energía dentro de la brecha de energía del material, lo cual puede observarse en un aumento de transiciones ópticas a frecuencias más bajas que las del borde de absorción fundamental [Solé, 2005].

En el caso del compuesto  $\text{KMgF}_3$  se han estudiado huecos auto atrapados cuando los cristales son irradiados con rayos X a temperaturas de 77 K [Hall, 1966] y también cuando son irradiados con electrones o rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$  a temperaturas de 300 K, 74 K y 4 K [Riley y Sibley, 1970]. Los centros de color que se generan en el compuesto de  $\text{NaMgF}_3$  después de ser irradiado con electrones, se han estudiado por absorción óptica a temperaturas comprendidas entre helio líquido y 300 K [Seretlo *et al.* 1976]. Los estudios de centros F por EPR han confirmado la naturaleza de radical de este tipo de defectos, ya que se ha determinado que los valores de  $g$  (*constante giromagnética en EPR*) son isotrópicos y cercanos a los del electrón libre ( $g=2.0023$ ), por lo general con un valor ligeramente menor en el caso del compuesto de  $\text{KMgF}_3$  [Alcala, 1996]. El estudio de monocristales de  $\text{KMgF}_3$  con impurezas de tulio (II) por EPR y espectroscopía óptica fue realizado por el grupo de Falin [Falin *et al.*, 2012]. Sin embargo, los compuestos de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  no se han estudiado con tulio (III), ante esto surge la propuesta de este trabajo de llevar a cabo el estudio de estos sistemas para determinar sus propiedades de absorción óptica y luminiscencia, y probable aplicación en dosimetría termoluminiscente.

### 1.3 Propiedades ópticas y Luminiscencia

#### 1.3.1 Bandas de energía en cristales

Una característica importante que se presenta cuando la radiación de cierta energía interacciona con los sólidos, es que se puede llegar a un estado electrónico excitado. Dependiendo de la energía necesaria para que un electrón pase del estado de menor energía (estado basal) a un estado excitado de mayor energía, se puede dar una clasificación general de los sólidos, la energía que separa los estados anteriores se conoce como banda prohibida ( $E_g$ ), ésta energía es útil para identificar si un

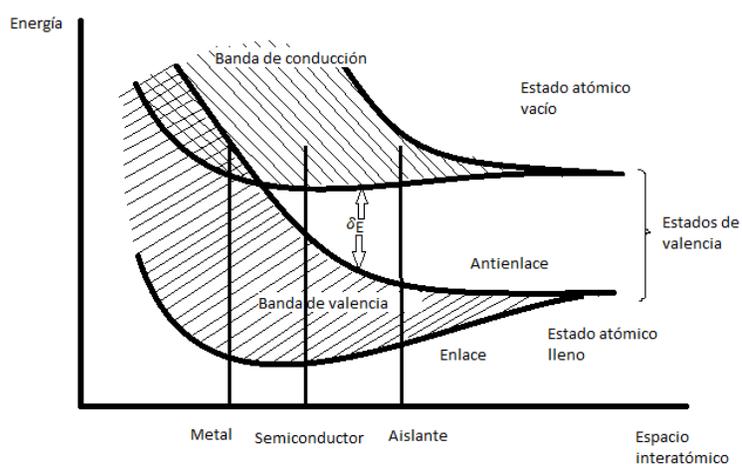
## 1. Antecedentes

sólido es metálico, semiconductor o aislante. Como se sabe, los niveles de energía pueden ser discretos y cuantizados. La estructura electrónica de los sólidos se puede describir utilizando la teoría de bandas. Si se considera un átomo aislado en su estado basal, se necesitará una cantidad de energía ( $E$ ) para pasar al estado excitado. En un sólido  $E_g$  está determinada por tres componentes de energía que se representan en la siguiente ecuación [Hayes, 1985]:

$$E_g = \Delta - \frac{1}{2}\Delta E_v - \frac{1}{2}\Delta E_c$$

donde en el caso de un compuesto binario AB, del lado derecho de la expresión anterior, el delta positivo es la contribución energética de las interacciones A-B, los términos negativos son las contribuciones energéticas B-B y A-A que determinan el ancho de las bandas de valencia y conducción,  $\Delta E_v$  y  $\Delta E_c$ .

La expresión anterior está determinada por el estado de valencia más alto (banda de valencia) y el estado de conducción más bajo (banda de conducción). En la **Figura 3** se muestra un esquema que representa las energías electrónicas para sólidos metálicos, semiconductores y aislantes [Hayes, 1985]. Las redes cristalinas anfitrionas ( $\text{KMgF}_3$  y  $\text{NaMgF}_3$  sin impurezas) estudiadas en esta tesis presentan una banda prohibida mayor a 10 eV, por lo tanto, su estructura de bandas es muy similar a la de un sólido aislante. El nivel electrónico más alto que se encuentra lleno a temperatura del cero absoluto (0 K) es el nivel de Fermi, al cual le corresponde la energía de Fermi,  $E_F$ .



**Figura 3. Diagrama de energías electrónicas para un sólido en función del espaciamiento interatómico.**

## 1. Antecedentes

---

El enlace en los compuestos de  $\text{KMgF}_3$  y  $\text{NaMgF}_3$  es predominantemente iónico, como se dijo anteriormente se consideran aislantes, con conductividades electrónicas pequeñas. Se sabe que esta conductividad electrónica puede aumentar con la incorporación de impurezas. Las capas de valencia 2s, 2p del ion fluoruro ( $\text{F}^-$ ) están llenas, mientras las capas de valencia de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  están vacías. Como los iones  $\text{F}^-$  se encuentran aproximadamente en contacto en los compuestos  $\text{KMgF}_3$  y  $\text{NaMgF}_3$  los orbitales 2p pueden tener cierto traslaparse para formar la banda de valencia 3p. Esta banda sólo está compuesta de orbitales del anión. Los orbitales 3s, 3p en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y 4s, 4p en potasio también pueden traslaparse para formar la banda de conducción, esta banda se forma sólo de los orbitales de los cationes.

Aún cuando las perovskitas presentan un diagrama de bandas similar a la de un sólido aislante, la diferencia se encuentra en que la banda de valencia está compuesta de los orbitales del anión y la banda de conducción está compuesta por los orbitales de los cationes. En sólidos iónicos es difícil que se lleve a cabo la transferencia de carga del anión al catión, lo anterior esta correlacionado con los valores grandes de la banda de brecha o gap que presentan este tipo de sólidos [West, 1992].

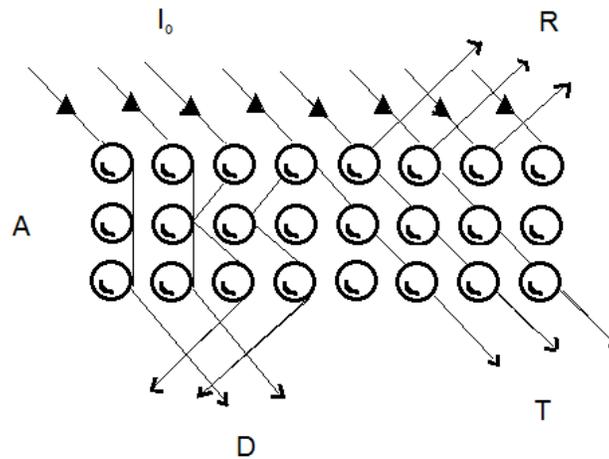
La incorporación de impurezas a los cristales modificará el valor de energía de la banda de brecha, generando nuevos subniveles de energía o estados metaestables. Estos subniveles tienen un rol importante en el atrapamiento de electrones durante las irradiaciones de los materiales, debido a que los iones de lantánidos presentan electrones 4f ópticamente activos donde la capa f no está llena, algunos de estos iones presentaran comportamiento paramagnético, y la presencia de defectos también puede generar centros ópticamente activos, los ya conocidos centros de color.

### 1.3.2 Absorción de radiación

Una de las formas más directas de aprender sobre los defectos es a través de métodos de espectroscopía. Otros métodos de análisis también importantes implican mediciones eléctricas y cálculos termodinámicos [Andersen y Kjems, 1985]. Cuando los electrones de valencia son excitados con radiación de longitudes de onda en el ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarrojo (IR) en el intervalo de 200 nm–3000 nm, se le llama espectroscopía óptica y corresponde al intervalo óptico. Las transiciones que ocurren entre estados de la misma configuración electrónica, como  $3d \rightarrow 3d$  o  $4f \rightarrow 4f$ , están prohibidas por las reglas de selección de Laporte [Solé, 2005]. Estas reglas no permiten

## 1. Antecedentes

que transiciones electrónicas con la misma paridad se lleven a cabo,  $\Delta J=0$ . La mezcla de estados 5d y 4f produce estados con paridades no definidas, lo cual genera que las transiciones intraconfiguracionales 4f  $\rightarrow$  4f sean permitidas. Está demostrado que el entorno de un ion puede cambiar la paridad en el cristal. Cuando los fotones provenientes de la radiación electromagnética inciden sobre un sólido, se podrán llevar a cabo al menos cuatro tipos de interacciones: reflexión de la radiación, absorción de la radiación, transmisión de la radiación y dispersión de la radiación, representado en la **Figura 4** [Ropp, 1991], los últimos dos procesos son independientes de la longitud de onda, mientras los primeros sí dependen de ésta. En este caso, se define la intensidad,  $I$ , como la energía por unidad de área de un rayo de radiación electromagnética. La intensidad transmitida,  $I$ , será atenuada por la absorción, la reflexión y la dispersión.



**Figura 4. Diagrama de un sólido en 2D. Se representan los cuatro procesos principales cuando la radiación interacciona con un sólido cristalino: adsorción (A), dispersión (D), reflexión (R) y transmisión (T),  $I_0$  es la intensidad inicial.**

La intensidad de atenuación de un rayo  $dI$  después de travesar un espesor diferencial  $dx$  puede ser escrito como

$$dI = -\alpha I dx$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz a una distancia  $x$  dentro del medio y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del sólido y depende de la constitución del sólido. Al integrar la expresión anterior se obtiene

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

la cual proporciona la atenuación de la radiación en el sólido, que es de carácter exponencial. La expresión anterior se conoce como Ley de Lambert-Beer.

Cuando un sólido absorbe luz químicamente se le denomina pigmento, mientras que el sólido que emite luz puede ser un fósforo o un láser. Este trabajo se centra en materiales con características de un fósforo.

### 1.3.3 Energías de estados electrónicos del ion tulio (III)

Cada electrón en un átomo polielectrónico presenta dos momentos angulares que lo caracterizan: el momento angular orbital (representado por el número cuántico  $l$ ) y el momento angular de espín intrínseco (representado por  $s$ ). Los acoplamientos de estos momentos angulares individuales se pueden llevar a cabo en dos formas. La primera es cuando los momentos angulares orbital individuales ( $\vec{l}$ ) se acoplan fuertemente para dar la resultante del momento angular orbital total ( $\vec{L}$ ), y el momento angular de espín ( $\vec{s}$ ) se acoplan fuertemente para dar un momento angular de espín total ( $\vec{S}$ ). El momento orbital y angular total resultante se acoplan fuertemente para producir un momento angular total ( $\vec{J}$ ) para el átomo. Otra situación que llega a surgir, es cuando el momento orbital individual ( $\vec{l}$ ) y el momento angular de espín ( $\vec{s}$ ) se acoplan fuertemente para dar un momento angular de espín + orbita ( $\vec{j}$ ) para cada electrón, seguida por un débil acoplamiento del momento angular del electrón individual para generar el momento angular total ( $\vec{J}$ ) del átomo. El primer caso es llamado acoplamiento Russell-Saunders o L-S, y el último es el acoplamiento j-j. Para elementos ligeros (antes del bromo), se utiliza el tratamiento por el esquema L-S mientras que elementos más pesados son usualmente tratados por el esquema j-j. La importancia relativa que tiene el acoplamiento espín-orbita es que incrementa de forma ligera conforme se incrementa el número atómico. Por lo anterior en átomos pesados sucede que la interacción espín-orbita domina frente a la inter-electrónica. Los modelos anteriores son útiles para discutir la energía electrónica de los átomos en casos extremos, sin embargo, como en todos los modelos, se puede tener una situación intermedia entre ambos. De acuerdo a lo analizado en la sección de impurezas, las capas  $5s^25p^6$  proporcionan cierta protección a campos externos en los electrones  $4f$ , por lo cual, los electrones  $f$  son mínimamente perturbados por los alrededores (efecto del campo cristalino), tanto que los

## 1. Antecedentes

estados de energía de las configuraciones  $4f^n$  pueden ser aproximados por el esquema Russell-Saunders [Richards, 1994].

El orden de perturbación para un ion lantánido es el siguiente, campo cristalino < acoplamiento espín-orbita < repulsiones inter-electrónicas. Siguiendo con el esquema de Russell-Saunders, el efecto del campo cristalino es eliminar la degeneración de los diferentes estados  $J$ , lo cual producirá bandas de absorción de los iones lantánidos con estructura fina [Moeller, 1973]. Las transiciones electrónicas entre estos términos atómicos son la base para los espectros de absorción y emisión. El símbolo del término espectroscópico lo escribimos como  $(2S+1)L$ ,  $L$  toma los valores de 0, 1, 2, 3, 4, ..., y le corresponden los términos  $S, P, D, F, G, \dots$ , respectivamente y así sucesivamente. La multiplicidad del espín está dada por la expresión  $2S+1$ , y el número de microestados en cualquier término espín-orbita está dado por  $2J+1$ . En la **Tabla 2** se presentan los términos del ion de tulio (III) ( $4f^7$ ) y sus respectivas energías de las transiciones que se llevan a cabo cuando se parte del estado basal. Para el  $Tm^{3+}$  se tienen 13 estados permitidos, de los cuales tres son estados triplete [Henderson and Imbusch, 1989].

**Tabla 2. Energías de los términos espectroscópicos del ion de tulio (III).**

Nivel de energía	$^3H_6$	$^3H_4$	$^3H_5$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$	$^1G_4$	$^1D_2$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^1I_6$	$^3P_2$	$^1S$
(Estado basal)													
Energía ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	0	1666	1176	800	714.2	689.6	456.6	363.6	289.8	277.0	273.9	269.5	251.8

### 1.3.4 Luminiscencia

El término luminiscencia implica la absorción de energía con la subsecuente emisión de luz, a los materiales que presentan este comportamiento generalmente se les llama fósforos. El proceso de luminiscencia se puede clasificar dependiendo del tiempo de duración de la emisión de luz como fluorescencia y fosforescencia.

En la fluorescencia, la emisión de luz se lleva cabo sólo durante la excitación del material, en cambio en la fosforescencia la emisión de luz continúa después de que el material fue excitado, esto es, que su emisión es retardada. Ambos procesos son procesos Stokes, ya que un fotón de energía más alta es absorbido y un fotón de energía menor es emitido. El exceso de energía que el sólido o material absorbe aparece como energía vibracional en la red (calor). En general, el tiempo de decaimiento se

## 1. Antecedentes

---

rige por un proceso exponencial, cuando este tiempo se encuentra dentro del intervalo de  $10^{-9}$ - $10^{-3}$  s, hablamos de fluorescencia, cuando el intervalo está dentro de  $10^{-3}$ - $10.0$  s, le llamamos fosforescencia [Ropp, 1991].

Anteriormente se mencionó que un fósforo es un material sólido inorgánico que presenta luminiscencia (en este trabajo sólo se consideraran los fósforos inorgánicos), éste consiste de dos partes: la red cristalina anfitriona y el activador que por lo general son iones de metales de transición y iones de tierras raras (estos últimos incluyen a los lantánidos de acuerdo a la IUPAC) que se añaden de manera controlada. La característica deseable de la red anfitriona es que no debe absorber la radiación de la fuente de excitación, es decir, ser transparente ópticamente. En cambio, la función del activador será “activar” la red cristalina anfitriona, es importante mencionar que los iones activadores deben de estar dentro de la red cristalina en estados de valencia que generen luminiscencia, como se sabe, para un mismo elemento ciertos estados de oxidación disminuyen o eliminan la luminiscencia. El caso más conocido es el de Mn (II), un ion ampliamente utilizado para activar la luminiscencia, mientras que los otros estados de oxidación del manganeso la eliminan. Una de las características que presentan estos iones activadores, es que tienen capas electrónicas semi llenas, dentro de las cuales se pueden llevar a cabo transiciones electrónicas, los ejemplos más conocidos son las transiciones d-d y f-f o d-f. En este trabajo son de interés las transiciones del tipo f-f debido a la naturaleza de la impureza incorporada a las muestras.

La luminiscencia se puede clasificar dependiendo de la fuente de excitación del sólido o material. Esta clasificación está resumida en la **Tabla 3** [McKinlay, A. F., 1981]. El nombre que se le designa a cada tipo de luminiscencia está asociado con el mecanismo de excitación. Este trabajo está enfocado en el proceso de termoluminiscencia, a continuación se describiremos este fenómeno.

**Tabla 3. Diferentes tipos de luminiscencia.**

<b>Nombre</b>	<b>Mecanismo de excitación</b>
Fotoluminiscencia	fotones
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, rayos $\alpha$ , $\beta$ o $\gamma$
Termoluminiscencia	térmico
Electroluminiscencia	Corriente o campo eléctrico
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en líquidos
Quimioluminiscencia o bioluminiscencia	Reacciones químicas

### 1.3.5 Termoluminiscencia

El estudio de las propiedades de termoluminiscencia en los materiales sintetizados es el tema central de esta tesis, por lo que comenzaremos diciendo qué es. La termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmica estimulada inducida por radiación, es el fenómeno por el cual un material emite luz como resultado de la liberación de energía almacenada en trampas o estados metaestables por calentamiento; en el proceso de recombinación resulta la emisión de fonones (recombinación no radiativa) y fotones (recombinación radiativa), este último es el importante en termoluminiscencia.

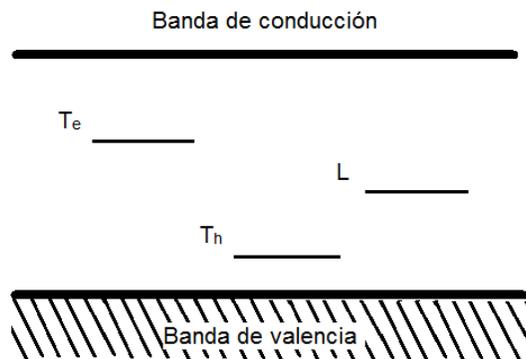
El proceso TL se lleva a cabo en materiales aislantes o semiconductores. Considerando un cristal en equilibrio térmico, el cual tiene determinado número de defectos que se distribuyen entre la banda de valencia y la banda de conducción, cuando este sólido es irradiado, los electrones de valencia que se encuentran por debajo del nivel de Fermi, adquieren la energía necesaria para pasar este nivel y llegar a estados electrónicos que normalmente estaban no ocupados (estados metaestables), así el sistema queda excitado. Es entonces cuando el sistema es perturbado por la radiación ionizante. Después de la irradiación, estos electrones pueden regresar al estado de equilibrio cuando son calentados a una temperatura apropiada, en este proceso se libera energía en forma de luz visible, hay que resaltar que en estos calentamientos nunca se llega a la incandescencia del sólido. Es en este proceso cuando los diferentes tipos de defectos puntuales e impurezas tienen un papel determinante en la termoluminiscencia ya que actúan como sitios de atrapamiento de cargas (electrones y huecos). Cuando se da tratamiento térmico a las muestras, estamos generando más defectos vía térmica, estos generalmente son vacancias, al enfriar rápidamente podemos mantener éstos defectos a temperatura ambiente. Lo anterior sería semejante a decir que congelamos los defectos que se crearon a temperatura alta, además, el número de defectos producidos es proporcional a la dosis de irradiación. De ahí que sea la termoluminiscente un método que permite determinar la dosis adsorbida, ya que sirven como detectores de la radiación. Diferentes fuentes de excitación se pueden utilizar en termoluminiscencia, en este trabajo sólo se utilizó radiación ionizante.

Podemos describir el fenómeno de termoluminiscencia utilizando el modelo de bandas. Un sólido cristalino perfecto tendría una banda prohibida definida, un electrón no sería capaz de atravesar esta banda. En el caso normal un sólido cristalino presenta defectos, los cuales generaran niveles de energía dentro de esta banda prohibida (**Figura 5**). Por lo tanto, podemos tener trampas para

## 1. Antecedentes

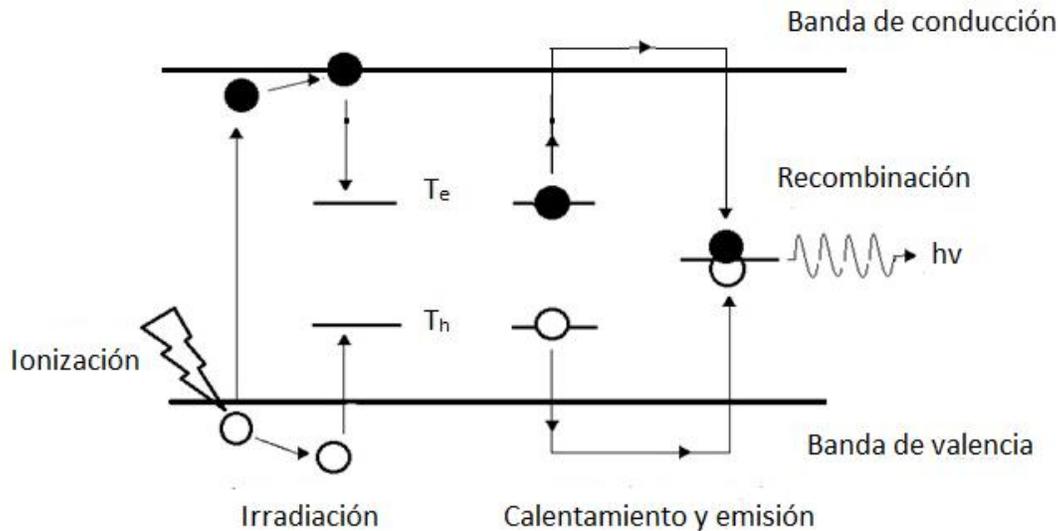
---

electrones ( $T_e$ ) y trampas para huecos ( $T_h$ ); en la banda prohibida se producirán centros luminiscentes donde electrones y huecos pueden recombinarse también y así emitir fotones [McKinlay, 1981]. El centro de recombinación lo denotaremos como L. Se ha propuesto que la recombinación de electrones y huecos representa aproximadamente el 99 % de las cargas inducidas por la irradiación [Horowitz, 1984].



**Figura 5. Diagrama de bandas de energía para un cristal aislante. Se representa  $T_e$  y  $T_h$ , siendo una trampa para electrón y una trampa para hueco, respectivamente, así como el centro de recombinación L.**

El proceso de termoluminiscencia consiste principalmente de dos estados. El primero es la ionización del sólido y simultáneo atrapamiento de electrones en defectos de la red, los cuales se pueden ver como sitios metaestables. Es en este proceso cuando electrones atrapados pueden generar los ya conocidos centros F y los huecos atrapados o los centros  $V_K$  que participarán en las emisiones TL [Ausín y Alvarez Rivas, 1974; McKinlay, 1981]. El segundo estado consiste de la recombinación de electrones y huecos en un centro de recombinación, generando la emisión de fotones. El proceso anterior se presenta con diagramas de bandas en la **Figura 6**. Tanto electrones como huecos pueden ser atrapados en sus respectivas trampas, hasta que al sólido se le suministre la energía térmica necesaria para liberarlos de dichas trampas, migren a la banda de valencia o de conducción en el sólido y posteriormente se recombinen. Las trampas para electrones por lo general se encuentran por arriba del nivel de Fermi, mientras que las trampas para huecos se encuentran por debajo del nivel de Fermi.



**Figura 6. Diagrama de bandas del proceso de termoluminiscencia cuando un sólido cristalino se irradia y se calienta. La recombinación de un electrón y un hueco que es promovida por el calentamiento, generando la emisión de fotones.**

Un mecanismo alternativo de liberación de energía puede llevarse a cabo cuando se recombinan iones en sitios intersticiales (centros H) y vacancias (centros F). Esta recombinación resultaría en una red “perfecta” y la emisión de un fotón. Durante la recombinación el electrón pasa del estado excitado al estado basal [McKeever, 1995].

Durante el calentamiento de la muestra, se puede llevar a cabo la detección de los fotones emitidos con un tubo fotomultiplicador en un equipo de termoluminiscencia. Se puede determinar la intensidad de fotones emitidos en función de la temperatura de calentamiento de la muestra, generando la gráfica llamada curva de brillo. Cada material presentará una curva de brillo característica que dependerá de los defectos que se encuentren en su estructura, éstas generalmente están conformadas por diferentes máximos a los cuales se les denomina picos TL. Cada pico en la curva de brillo está asociado a la distribución de trampas relacionadas a la recombinación de electrones, huecos o iones intersticiales de las diferentes especies que pueden existir en el sólido. A cada máximo o pico TL se le puede asociar un valor de energía de activación ( $E$ ) y factor de frecuencia ( $s$ ). En el caso de recombinación de electrones con huecos atrapados en impurezas de iones de lantánidos, se producirán emisiones características las cuales están asociadas a transiciones de electrones en la capa 4f. Este hecho es evidente cuando se compara una curva de brillo de un sólido con impurezas con la curva de brillo del mismo sólido pero sin impurezas.

### 1.3.5.1 Parámetros cinéticos que describen las curvas de brillo TL

Existen modelos matemáticos que tratan de explicar los diferentes procesos de recombinación en termoluminiscencia [Ausín y Alvarez Rivas, 1972; Ausín y Alvarez Rivas, 1974; Furetta y Weng, 1998; Furetta y Kitis, 2004; Gómez-Ros *et al.*, 2006]. El proceso de termoluminiscencia en un sólido está determinado por su estructura de bandas, los defectos que presenta y las impurezas que contiene. Los parámetros cinéticos que se pueden determinar de una curva de brillo son la energía de activación ( $E$ ) de una trampa en el sólido, el factor de frecuencia ( $s$ ) y el orden de cinética del proceso ( $b$ ). Este último parámetro está comprendido entre 1 y 2; en el primer caso se considera que a la carga se le suministra la energía necesaria para que pase a la banda de conducción y después pase a un centro donde se recombina, en el segundo caso se considera que el electrón puede ser re-atrapado en un estado metaestable. Incluso puede tenerse un orden de cinética igual a cero, al que se le considera proceso no radiativo. Las ecuaciones de los diferentes modelos propuestos también están en función de la temperatura y velocidad a la cual se calienta la muestra.

El primer modelo lo propuso Randall-Wilkins en 1945. En el tratamiento matemático que realizaron de forma simple, basado en el modelo de bandas, propusieron la expresión de primer orden que se presenta en la **Tabla 4**. El mecanismo puede explicarse siguiendo el modelo de recombinación  $e^-h$  que se muestra en la **Figura 5**, donde la distancia entre la trampa de la carga (electrón o hueco) y la banda de conducción o de valencia, dependiendo del caso, proporciona la energía de activación ( $E$ ) de esa trampa. Puede asociársele una probabilidad de escape de la carga ( $p$ ), la cual va a estar determinada por una ecuación de tipo Arrhenius [Furetta y Weng, 1998],

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

y también se puede calcular el factor de frecuencia ( $s$ ) relacionado al número de intentos o colisiones que la carga realiza antes de liberarse de su respectiva trampa. Este modelo sólo considera un tipo de trampa y un tipo de centro de recombinación.

En 1948 Garlick y Gibson consideraron que cuando una carga es liberada éstas tienen la misma probabilidad de ser atrapadas o recombinadas dentro de un centro de recombinación, en este caso el proceso de recombinación obedece a la cinética de segundo orden cuando las cargas vuelven a ser

## 1. Antecedentes

atrapadas. En este modelo los parámetros cinéticos están en función de un factor pre-exponencial ( $s'=s/N$ , siendo  $N$  la concentración de las trampas), la expresión se presenta en la **Tabla 4**.

En 1956 Adirovitch propuso una expresión para el caso de cinética de orden general de una trampa (GOT). En este modelo se describe el flujo de cargas entre niveles de energía localizados y deslocalizados cuando las cargas se liberan de su respectiva trampa, asume que cuando los electrones vuelven a ser atrapados, esto ocurrirá en sitios de atrapamiento del mismo tipo de donde han sido liberados, de ahí que la cinética sea de orden general de una trampa, la expresión se presenta en la **Tabla 4**.

**Tabla 4. Modelos de cinética en termoluminiscencia.**

Modelo de cinética	Orden de cinética	Ecuación que describe el proceso
Randall-Wilkins	1	$\frac{\beta \cdot E}{k \cdot T_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)$
Garlick y Gibson	2	$s' = \frac{1}{n_0} \left[ \frac{2kT_M^2 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{\beta \cdot E} - \frac{\int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'}{\beta} \right]^{-1}$
Adirovitch	General de una trampa (GOT)	$I = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 - \frac{\sigma(N-n)}{\sigma(N-n)+m} \right]$
May y Patridge	General	$s'' = \left[ \frac{kT_M^2 b \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{\beta E} - \frac{(b-1) \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'}{\beta} \right]$

En 1964 May y Patridge establecieron una expresión empírica para el caso intermedio de cinética debido a que no siempre las cinéticas de primer y segundo orden describían apropiadamente el proceso de recombinación. Éste método consideró las situaciones experimentales presentes, lo cual indicaba que había procesos de cinética intermedios, conocido como cinética de orden general [Furetta y Weng, 1998]. Asumieron que los niveles de energía de las trampas eran sencillos, lo que para primer y segundo orden ya había sido comprobado. La expresión que propusieron puede apreciarse en la **Tabla 4**.

Posteriormente, se han propuesto más modelos de cinética, en los cuales se consideran también cinéticas del orden cero, de primer y segundo orden mixto. Usar un modelo u otro dependerá de la estructura de la curva de brillo que presenten los distintos materiales [Furetta y Kitis, 2004; Gómez-Ros *et al.*, 2006].

Los parámetros cinéticos de la TL también se pueden evaluar por métodos experimentales. Uno de los métodos que aplica para cualquier orden de cinética es el método de levantamiento inicial de la curva. Este se basa en el análisis del intervalo de bajas temperaturas en las curvas de brillo, éste supone que los electrones atrapados que se encuentran a menor temperatura en la curva de brillo son constantes, i.e., y que no dependen todavía de la temperatura; ante esto puede utilizarse aproximadamente el 15 % de los valores iniciales en la curva de brillo, en la aproximación se usa una ecuación de tipo Arrhenius, rescrita para la intensidad TL:

$$I(T) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Considerando los valores de una curva de brillo se puede realizar el gráfico de  $\ln(I)$  en función de  $1/T$ , cuya pendiente de la recta que resulta es posible calcular la energía de activación de la trampa que corresponderá a una temperatura máxima del pico de la curva de brillo. Una vez que se conoce esta energía es posible determinar el factor de frecuencia de esa trampa [Furetta y Weng, 1998; Kitis *et al.*, 2005].

### 1.3.5.2 Dosimetría

La dosimetría es la cuantificación de la dosis a partir de un sistema llamado dosímetro que puede ser de estado sólido o líquido, estos cambios se producen cuando la radiación pasa a través de él y sirven como medida de la dosis absorbida. La dosimetría se puede llevar a cabo de forma física cuando la mediación es directa o química cuando la medición es indirecta. Para lograr la calibración de las fuentes de irradiación en este trabajo fue necesario utilizar la dosimetría química, con el conocido dosímetro de Fricke [McLaughlin *et al.*, 1989]. La descripción de este dosímetro químico se presenta en el **Apéndice II**. El otro tipo de dosímetros que interesan para desarrollar en este trabajo son los de estado sólido.

## 1. Antecedentes

---

Las características generales que debe presentar un material dosimétrico termoluminiscente se presentan a continuación:

- El sistema debe de tener una eficiencia alta de emisión de luz.
- La información almacenada en el sistema debe ser estable a temperatura ambiente para evitar la pérdida de luz.
- El material debe presentar una curva de brillo lo más sencilla posible, y el pico TL principal debe estar en el intervalo de 180°C-250°C, evitando la emisión en el infrarrojo.
- El sistema debe tener estabilidad química (con un punto de fusión mayor a 600°C y no ser higroscópico) y no debe ser tóxico.
- El material no debe presentar daño por radiación en el intervalo a utilizar y debe tener una dependencia baja con respecto a la energía del fotón.
- Se desea que su número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) sea comparable con el tejido humano o hueso,  $Z_{\text{eff}}=7.4$  y  $Z_{\text{eff}}=13$ , respectivamente.

En cuanto a propiedades dosimétricas se desea que la señal de material sea estable y reproducible, que presente un amplio intervalo lineal de dosis. La respuesta TL debe ser independiente de la velocidad de dosis de radiación incidente, la pérdida de información en función del tiempo de almacenamiento debe ser mínima. Además, el sistema debe estabilizarse mediante tratamientos térmicos, es decir, ser estable térmicamente [Busuoli, 1979].

### 1.4 Planteamiento del Problema

En nuestro grupo de investigación se han estudiado sólidos inorgánicos impurificados con iones lantánidos, por medio del fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL), como detectores de la radiación ionizante y para dosimetría de la radiación. Sin embargo, pocos compuestos de fluoruros, fluoruro de litio y de calcio impurificados con distintos iones, han sido estudiados en otros laboratorios. Los compuestos con estructura cristalina tipo perovskita han sido escasamente estudiados por termoluminiscencia. En nuestro laboratorio también se ha investigado el compuesto  $\text{KMgF}_3$  impurificado con el ion  $\text{Lu}^{3+}$ , en éste se han encontrado respuestas TL adecuadas al exponerse a la radiación ionizante. Varias preguntas han surgido, ¿Cómo responde este compuesto a distinta radiación ionizante (gamma y partículas beta)? ¿Si se sustituye el potasio por sodio cómo afectará a la estructura de las curvas de brillo? ¿Cuál es el efecto de los entornos electrónicos del ion de tulio (III) sobre las propiedades de termoluminiscencia de los compuestos  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ ? Los resultados previos de TL del compuesto de  $\text{KMgF}_3$  impurificado con  $\text{Lu}^{3+}$ , ha motivado el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Con la finalidad de responder a las preguntas y extender el estudio TL de los compuestos tipo perovskita, se planteó la síntesis del  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  impurificados con iones de tulio (III), debido a que este catión presenta propiedades ópticas interesantes que pueden influir en las propiedades de luminiscencia térmicamente estimulada. A pesar de que no es sencillo establecer la relación entre la propiedad óptica y la TL, se puede investigar el efecto de la presencia del Tm (III) en la red de la perovskita, la cual presenta absorción y modifica su curva de brillo.

Debido a que el estudio de las propiedades TL de los sistemas  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  han sido escasamente estudiados por otros autores, la investigación de esta tesis contribuye a la discusión de estos materiales impurificados con iones de tulio. Además, con este trabajo de tesis se logra optimizar su síntesis y llevar a cabo el análisis de sus propiedades TL al cambiar el potasio por el sodio en la perovskita con la misma impureza, aunado al análisis de la absorción y la radioluminiscencia (RL) que presentan estos compuestos.

Por otra parte, de acuerdo al marco teórico, la hipótesis que se puede plantear es la siguiente:

## 1. Antecedentes

---

En este trabajo de tesis se propone la síntesis de los compuestos de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  con estructura tipo *perovskita*, los cuales no absorben en la banda óptica. Pero si se impurifican con iones de tulio (III), asumimos que se generarán bandas de absorción características de la impureza, produciendo un comportamiento similar al de algunos compuestos de halogenuros alcalinos y alcalinos térreos impurificados ya estudiados. Se espera que los iones de tulio mejoren la respuesta termoluminiscente (TL) de las redes anfitrionas, al mismo tiempo sus propiedades termoluminiscentes, que están asociadas a la recombinación de defectos puntuales en la red cristalina.

## **1.5 Objetivos**

El objetivo principal de esta tesis es optimizar la reacción de síntesis de los compuestos de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  impurificados con iones de tulio (III) en varios porcentajes molares (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol) y estudiar las propiedades de luminiscencia estimulada térmicamente (TL) de los mismos.

Para conseguir el objetivo del trabajo, primero se caracterizan estructuralmente los materiales obtenidos, tanto las perovskitas puras e impurificadas y el óxido de tulio, mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), para determinar la incorporación de la impureza de tulio en las redes cristalinas anfitrionas.

Analizar los espectros de absorción y de radioluminiscencia (RL) de los materiales para conocer las transiciones electrónicas que se llevan a cabo y que contribuyen en las emisiones que forman a las curvas de brillo.

Analizar las propiedades de termoluminiscencia tales como: la respuesta TL en función de la dosis bajas (5 mGy-5 Gy) y altas (10-2500 Gy); determinar la reproducibilidad de las señales TL por medio de su repetibilidad. Analizar la estructura de las curvas de brillo mediante blanqueos térmicos paulatinos y sistemáticos ( $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ ); analizar la pérdida de las señales TL en función del tiempo, así como evaluar los parámetros cinéticos ( $E, s$ ) considerando como primera aproximación. El análisis de las propiedades TL de las perovskitas pueden llevar a la propuesta de su uso en dosimetría de la radiación.

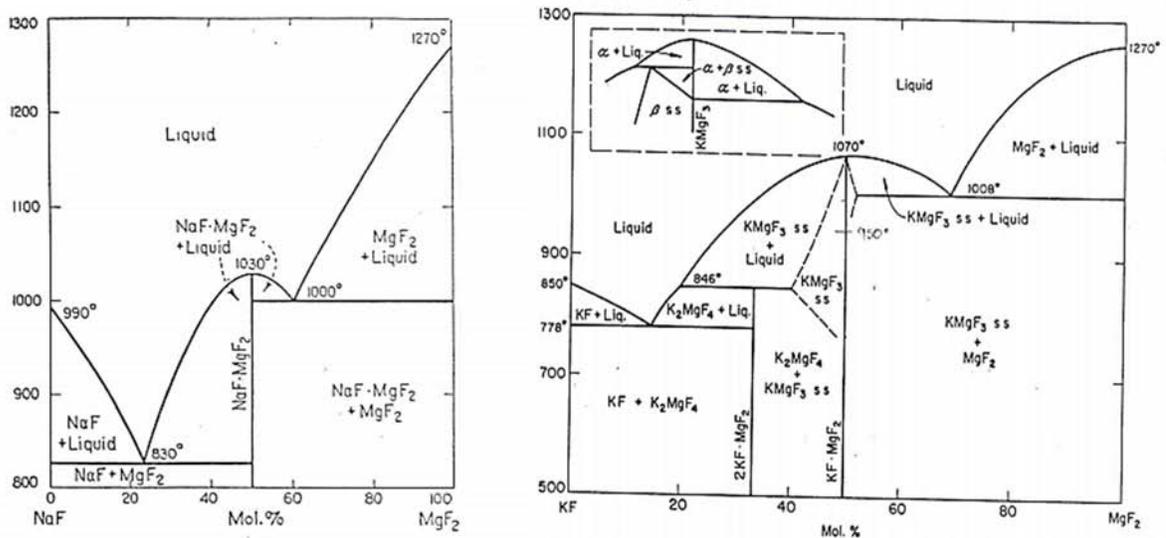
## Capítulo 2

# Desarrollo experimental

Para la obtención de los materiales  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  se utilizaron los siguientes reactivos: fluoruro de potasio anhidro (KF) en polvo > 99.9 % grado analítico, Aldrich; Fluoruro de sodio anhidro (NaF) en polvo > 99.9 %, grado analítico, Aldrich; Fluoruro de magnesio ( $\text{MgF}_2$ ) en piezas de 3-6 mm; Cloruro de tulio (III) hexahidratado ( $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en polvo, 99.99 %, Aldrich. Politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante, Fluorocarbons Works (840  $\mu\text{m}$ ). Para analizar la participación del óxido de tulio en las perovskitas se utilizó el reactivo de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 99.9 %, Aldrich. Etanol y agua desionizada para lavados de las muestras.

### 2.1 Preparación de las perovskitas

La síntesis de los compuestos  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  se llevó a cabo siguiendo los diagramas de fases de los sistemas binarios  $\text{NaF-MgF}_2$  y  $\text{KF-MgF}_2$  (**Figura 7**) [Bergman y Dergunov, 1941; DeVries y Roy, 1953]. La síntesis se realizó por duplicado. En los diagramas se observa la formación de los compuestos binarios de fusión congruente, cuando la composición en porcentajes molares es 50:50. La síntesis se realizó por el método de reacción en estado sólido.



**Figura 7. Diagramas de fase de los sistemas  $\text{NaF-MgF}_2$  y  $\text{KF-MgF}_2$ , los compuestos tipo perovskitas se forman cuando la composición en porcentajes molares es 50:50, en ambos compuestos la fusión es congruente.**

## 2. Desarrollo experimental

---

Como parte previa a la reacción, los fluoruros se secaron y se homogenizaron manualmente, enseguida se realizaron pastillas con las mezclas de los fluoruros para mejorar el contacto entre los granos de los reactivos (**Figura 8**). Las pastillas de los reactivos sin impureza de tulio, se colocaron sobre una lámina de oro (**Figura 9**) y después se introdujeron en una mufla donde se llevó a cabo la reacción en atmósfera normal a 700°C durante 5 horas y después se disminuyó hasta temperatura ambiente. Los productos de cada reacción se colocaron en viales, los cuales se etiquetaron para los análisis respectivos.



**Figura 8. Pastillas de las mezclas de NaF, MgF<sub>2</sub>.**



**Figura 9. Pastillas de la mezcla de reactivos sobre la lámina de oro.**

Cabe decir, que el procedimiento descrito se determinó después de varias pruebas en las cuales se variaron las condiciones en la síntesis: el tiempo, la temperatura, el contenedor del material y el área de contacto de los reactivos aplicando presión mecánica con una prensa para formar pastillas.

### **2.1.1 Síntesis de las perovskitas impurificadas con tulio**

Se preparó una disolución del cloruro de tulio (III) ( $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ ) disolviendo un gramo del cloruro con agua desionizada en un matraz aforado de 25 ml (disolución de la impureza). Se adicionaron alícuotas de la disolución de la impureza en mezclas estequiométricas 1:1 de los fluoruros, se homogenizó manualmente en crisoles de porcelana; los porcentajes en mol de la impureza adicionada fueron los siguientes: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0. Una vez secos los polvos, se hicieron las pastillas para la síntesis, éstas se colocaron sobre lámina de oro y se metieron en una mufla precalentada siguiendo el mismo procedimiento térmico ya descrito para las muestras sin impureza, los productos de reacción se muestran en la **Figura 10**.



**Figura 10. Material obtenido después de la síntesis. Del lado izquierdo  $NaMgF_3:Tm$  y de lado derecho  $KMgF_3:Tm$ .**

Los productos de reacción con impureza y sin impureza se lavaron con agua desionizada en ebullición y con etanol para eliminar parte de los reactivos que no reaccionaron y que son solubles en agua. Las muestras se secaron sobre una parrilla eléctrica a aproximadamente  $200^{\circ}C$  durante 30 minutos. Los materiales secos se tamizaron con mallas de acero para obtener tamaños de partícula entre  $74 \mu m$ - $250 \mu m$  y menor que  $74 \mu m$ . Las muestras lavadas se colocaron en viales y se etiquetaron.

Considerando una mejor manipulación de las muestras en forma de pastillas, también se realizaron con una mezcla homogénea del material perovskita con politetrafluoroetileno (PTFE). Se utilizaron muestras con tamaño de partícula de  $74$ - $250 \mu m$ , el peso promedio de cada pastilla fue de 40 mg, diámetro de 5 mm y espesor de 1.5 mm para lograr una buena señal termoluminiscente.

## **2.2 Técnicas de caracterización estructural de las muestras**

Para determinar la estructura y composición de los materiales obtenidos, es importante realizar la caracterización de los mismos. Las técnicas que se utilizaron en este trabajo fueron: Difracción de rayos X (XRD) en polvos, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de rayos X, espectroscopía de absorción en un espectrofotómetro. Se utilizaron muestras en polvo y todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. A continuación se describen los procedimientos realizados así como las condiciones de operación de los equipos utilizados.

### **2.2.1 Difracción de rayos X en polvos**

La identificación de las fases cristalinas presentes en los productos de reacción se llevó a cabo por difracción de rayos X en polvos (DRX). Las difracciones se realizaron en un difractómetro de polvos, Bruker AXS Modelo D8 Advance ( $\alpha_{\text{Cu}}=1.5406\text{\AA}$ ) con monocromador de Germanio, operado a 30 kV y 40 mA. Las muestras se montaron sobre portamuestras de vidrio. Los difractogramas se obtuvieron con ángulos de difracción  $2\theta$ , entre 25 a 100 grados. La identificación de las fases se realizó por comparación de las líneas principales con los patrones de difracción de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés *Joint Committee for Powder Diffraction Standard*). También se realizó un análisis semi-cuantitativo de las muestras por comparación con muestras patrón. El análisis por DRX se llevó a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

### **2.2.2 Microscopía electrónica de barrido**

La morfología de la superficie y estructura de granos se determinó en un microscopio electrónico modelo JEOL/EO JSM-5900, acoplado con un detector de rayos X (Oxford ISIS), operado a 20 kV. También se obtuvo la composición de las muestras por medio de análisis elemental por rayos X característicos (EDS) al comparar con muestras patrón y utilizando un detector de electrones secundarios. El análisis se llevó a cabo en la USAII de la Facultad de Química, UNAM.

### **2.2.3 Espectroscopía de absorción**

La identificación de las transiciones ópticas de la impureza de tulio incorporada en las perovskitas y algunos de los defectos generados al irradiar los sólidos se determinaron por espectroscopía de absorción. Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, en un intervalo de longitud de onda de 250 nm hasta 900 nm. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Instituto de Física, UNAM. Se analizaron las muestras con tulio y sin la impureza. Las perovskitas se irradiaron con un irradiador Gammabeam 651PT (GB) de cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) de tipo alberca profunda a dosis de 500 Gy, 1000 Gy, 2000 Gy y 3000 Gy.

### **2.2.4 Radioluminiscencia**

Los espectros de radioluminiscencia (RL) fueron medidos en el intervalo de longitud de onda de 200-800 nm a una velocidad de 1 nm/s. Las muestras en polvo impurificadas con tulio y sin impureza fueron irradiadas con una fuente de partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a temperatura ambiente. Se utilizó un monocromador Acton Research SP-2150 y los fotones emitidos por las muestras fueron detectados por un tubo fotomultiplicador Sens-Tech P25PC-02. Este equipo fue diseñado y construido en el laboratorio de Luminiscencia de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

## **2.3 Determinación de las propiedades termoluminiscentes**

El análisis de las propiedades termoluminiscente (TL), se llevó a cabo en muestras en polvo y en pastillas (muestras embebidas en PTFE). En ambos casos se utilizaron 10 mg de muestra con tamaño de partícula entre 74-250  $\mu\text{m}$ . En el caso del óxido de tulio no se seleccionaron los polvos pero también se utilizó 10 mg. Para las mediciones en polvo, las muestras se pesaron en discos de aluminio de 5 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Para los tratamientos térmicos se utilizaron discos de acero de 6 mm de diámetro por 3 mm de espesor.

Las propiedades analizadas fueron: tratamiento térmico de sensibilización previo a la irradiación, reproducibilidad de la respuesta TL, respuesta termoluminiscente en función de la dosis de irradiación, blanqueo térmico, desvanecimiento de la señal TL con el paso del tiempo, análisis de la

## 2. Desarrollo experimental

---

estructura de las curvas TL mediante la descomposición de las curvas de brillo en picos individuales ( $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ ). Todas las muestras se midieron en un cuarto oscuro con luz roja para evitar señales espurias de las muestras y el posible blanqueo óptico de las mismas.

### 2.3.1 Irradiación de las muestras

Las irradiaciones de las muestras se llevaron a cabo en los irradiadores: Gammacell-200 (GC-200) de cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ , con razón de dosis de 0.1662 Gy/min), Gammabeam 651PT (GB) de cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ , con 5.9364 Gy/min); Gammacell-3000E (GC-3000) de cesio-137 ( $^{137}\text{Cs}$ , con 10.82 Gy/min); y una fuente de partículas beta de estroncio-90, ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , con 16.78801 mGy/min). La unidad de dosis absorbida es el Gray (Gy) que se define como 1 J/Kg.

Para la irradiación de las muestras se realizó la dosimetría en la posición 130 del irradiador Gammabeam 651PT los resultados se presentan en el **Anexo II**. Las muestras en polvo o en pastilla se colocaron dentro de portamuestras de acrílico y aisladas para evitar la luz del ambiente. Todos los irradiadores y fuentes se encuentran ubicados en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

### 2.3.2 Medidas de termoluminiscencia

Se utilizó un equipo Harshaw TLD (**Figura 11**) Modelo 3500, con flujo de nitrógeno para evitar señales espurias y oxidación de la plancheta de acero. Las condiciones experimentales fueron siempre las mismas en el equipo TLD. Las condiciones de medida TL fueron desde temperatura ambiente (23°C), la velocidad de calentamiento de la plancheta fue de 2°C/s para todas las medidas TL. En los casos en que las muestras a dosis relativamente altas saturaron el tubo fotomultiplicador del equipo TL, se cambió el filtro neutro por un filtro atenuador 1:1000 tipo CVI Melles Griot (3.0).



**Figura 11. Equipo Harshaw 3500 TLD, la flecha indica la posición de la plancheta de calentamiento donde se colocan las muestras.**

### **2.3.3 Determinación del tratamiento térmico de sensibilización del material**

Los tratamientos térmicos se realizaron con muestras de  $\text{KMgF}_3$  y  $\text{NaMgF}_3$  en polvo, impurificadas con tulio a 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol. Las muestras se colocaron en discos de acero y fueron introducidos en una mufla a las siguientes temperaturas: 200°C, 250°C, 300°C, 350°C y 400°C por tiempos de 30 minutos y 1 hora para buscar la mayor emisión TL. Después las muestras se sacaron de la mufla y se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente sobre una placa metálica. Posteriormente las muestras se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) a la dosis de 5 Gy y enseguida se realizaron las medidas TL. Las condiciones de lectura TL fueron desde temperatura ambiente (28°C) del equipo hasta 450°C con el fin de obtener la señal total emitida.

### **2.3.4 Repetibilidad de la señal TL**

Se analizó la repetibilidad para evaluar la precisión de las mediciones generadas con el mismo material, esto proporciona información de la estabilidad de los mismos. En este experimento se utilizaron muestras en polvo y en pastilla de las perovskitas,  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  impurificadas con tulio. Las muestras se sometieron a 12 ciclos continuos de tratamiento térmico, irradiación y medida TL. El tratamiento térmico fue en una mufla a 300°C durante 30 min, este tratamiento logró la mayor sensibilización a la radiación. Las irradiaciones fueron las siguientes: a dosis bajas de 1 Gy se utilizó la fuente de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200); a dosis altas de 10 Gy con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000) y a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB).

Para el caso de la perovskita de potasio, se realizó un experimento adicional de repetibilidad. El cual se efectuó en el siguiente orden: tratamiento térmico de sensibilización, irradiación a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200), blanqueo térmico a 100°C durante 3 minutos y medida TL.

Las condiciones de lectura fueron desde temperatura ambiente del equipo TL hasta 450°C en muestras en polvo, cuando se utilizaron las pastillas la lectura TL se realizó hasta 350°C. En el caso de cuando se irradió con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  la lectura fue hasta 250°C.

### 2.3.5 Determinación de la respuesta TL en función de la dosis

Este análisis se realizó en muestras en polvo y en pastilla de las perovskitas impurificadas con tulio, en perovskitas sin impureza sólo se utilizó polvos.

En estos experimentos se estudió la respuesta de las perovskitas con el aumento de la dosis de irradiación. Se logró determinar los intervalos de respuesta TL lineal en función de la dosis de irradiación, a dosis relativamente altas y bajas. La muestra de  $\text{NaMgF}_3$  en polvo se irradió con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) en el intervalo de 10-150 Gy. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en polvo se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GB) en el intervalo de 10-2000 Gy; también con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) en el intervalo de 0.5-150 Gy; con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000) en el intervalo de 2-2500 Gy; y con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en el intervalo de 5 mGy-5 Gy. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en pastilla se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GB) en el intervalo de 10-1000Gy.

Las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en polvo se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GB) en el intervalo de 10-2500 Gy; también con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) en el intervalo de 0.5-50 Gy; con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000) en el intervalo de 2-2500 Gy; y con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en el intervalo de 5 mGy-5 Gy. Las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en pastilla se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GB) en el intervalo de 10-1000 Gy.

Las condiciones de lectura TL fueron desde temperatura ambiente del equipo hasta 450°C en muestras en polvo, cuando se utilizaron las pastillas la lectura TL se realizó hasta 350°C. En el caso de cuando se irradió con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  la lectura fue hasta 250°C.

### 2.3.6 Desvanecimiento de la señal TL

Este experimento determina la estabilidad de la señal TL con el paso del tiempo de las muestras (o conocido como “*fading*”) cuando fueron irradiadas. Un primer análisis se realizó a la dosis de irradiación de 100 Gy de  $^{60}\text{Co}$  (GB) para las muestras en pastilla de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1, 0.2 y 1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1, 0.2 y 1.0 % mol. Para obtener las medidas TL se efectuó el siguiente procedimiento: se dio tratamiento térmico de sensibilización a 300°C durante 30 minutos, se irradió, después se guardó la muestra en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente (RT) para evitar pérdida de la información, por último se realizó la lectura TL. Los tiempos entre irradiación y lectura TL fueron desde 2 h hasta 33 días de espera. También se hizo una lectura TL

## *2. Desarrollo experimental*

---

de referencia, en la cual la muestra se leyó inmediatamente después de la irradiación para normalizar los otros valores obtenidos.

Un segundo experimento se realizó a una dosis de 1 Gy de  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) para las muestras en pastilla de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. Para la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se siguió el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior, donde sólo cambió la dosis de irradiación. En la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se realizaron los siguientes cambios: se dio tratamiento térmico de sensibilización a  $300^\circ\text{C}$  durante 30 min, se irradió y después se hizo un borrado térmico a  $100^\circ\text{C}$  durante 3 minutos para obtener la señal TL. Para ambas muestras los tiempos entre irradiación y lectura TL fueron: 2 h hasta 21 días, también se realizó la medida TL de referencia.

Un tercer experimento consistió en hacer lo mismo que en el segundo experimento, con la diferencia de que se irradió a 1 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

### **2.3.7 Blanqueo térmico**

Las medidas de blanqueo térmico permitieron determinar la estabilidad de las curvas de brillo con el aumento de la temperatura, además proporciona información sobre la estructura de las curvas de brillo. Se analizaron muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en pastillas 1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 y 1.0 % mol. Para las tres muestras se consideraron como referencia las curvas de las muestras sin blanqueo térmico. El proceso de obtención de la lectura TL consistió en dar tratamiento térmico de sensibilización, irradiar a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB) y realizar el blanqueo térmico durante tres minutos. Para ambas perovskitas las temperaturas del blanqueo térmico fueron entre  $50\text{-}200^\circ\text{C}$ .

### **2.3.8 Medidas de $T_{\text{max}}\text{-}T_{\text{stop}}$**

Para indagar más sobre la estructura de las curvas de brillo (o forma de las curvas TL) de las perovskitas, se usó el método de descomposición de la curva de brillo que permite obtener información sobre la cantidad de picos TL y los posibles traslapes entre ellos [McKeever, 1980].

El experimento se realizó con muestras de las perovskitas de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en polvos, que se trataron térmicamente para sensibilizar las muestras,

después se irradió a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) para obtener las curvas de brillo correspondientes. Para la perovskita de potasio, el blanqueo térmico parcial  $T_{\text{stop}}$  fue desde  $70^{\circ}\text{C}$  a  $245^{\circ}\text{C}$  también con pasos de  $10^{\circ}\text{C}$ . Para ambas muestras, las curvas de brillo residual se obtuvieron hasta  $450^{\circ}\text{C}$  para determinar la temperatura máxima ( $T_{\text{max}}$ ) y obtener la relación del blanqueo paulatino y asociarlas a las temperaturas de cada pico termoluminiscente que conforma a la curva de brillo correspondiente.

### **2.3.9 Cálculos de la energía de activación ( $E$ ) y factor de frecuencia ( $s$ )**

Los parámetros cinéticos de las perovskitas  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, se calcularon usando las curvas de brillo del blanqueo térmico, desvanecimiento de la señal TL y del experimento de  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ . La energía de activación se determinó de acuerdo al método de levantamiento inicial de la curva [Furetta y Weng, 1998]. Se utilizaron aproximadamente el 15 % de los valores de la curva de brillo de donde empieza el levantamiento de la curva TL. Se utilizó una ecuación de tipo Arrhenius, donde el logaritmo natural de la Intensidad TL y el inverso de la temperatura de las curvas de brillo generan la pendiente de la recta para obtener el valor de la energía de activación ( $E$ ). El factor de frecuencia ( $s$ ) se determinó considerando una cinética de primer orden, los valores de  $\beta=275$  K y la constante de Boltzman ( $k_B= 8.61 \times 10^{-5}$  eV), así como la temperatura del máximo del pico TL y la energía de activación correspondiente a la curva de brillo.

## Capítulo 3

# Resultados y discusión

Se investigaron las condiciones óptimas de reacción para la síntesis de las perovskitas considerando periodos de tiempo y temperatura más adecuados, mejorando las condiciones reportadas por el grupo de Chao [Chao *et al.*, 1961].

Los reactivos se comprimieron en forma de pastilla para mejorar la reactividad entre los sólidos y aumentar el área de contacto entre los granos. Las reacciones de prueba se realizaron con las siguientes temperaturas: 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C y 1000°C. Al aumentar la temperatura de reacción se obtuvo mayor porcentaje de óxido de magnesio (MgO), esto se debió a las condiciones de síntesis, ya que se utilizó un horno con atmosfera normal. La conversión del fluoruro de magnesio a óxido de magnesio fue de aproximadamente 95 % cuando la temperatura de la reacción fue de 1000°C. Esto coincide con lo observado para un fluoruro que se mantiene a temperatura de aproximadamente 800°C, en condiciones de baja humedad, se tendrá una pérdida de peso lenta hasta la conversión del respectivo óxido [Takashima, 2000]. Cuando la reacción se realizó a 650°C los productos de la síntesis se hidrataron rápidamente, lo cual indicaba que parte de los reactivos permaneció sin reaccionar. Lo anterior se sugirió debido a que el KF y NaF son higroscópicos, por lo cual, a esta temperatura de síntesis la reacción fue poco cuantitativa. En esta tesis las condiciones óptimas de reacción determinadas para la síntesis de las perovskitas fueron: 700°C durante cinco horas. Cabe destacar que fue importante conocer los respectivos diagramas de fases binarios de los sistemas NaF-MgF<sub>2</sub> y KF-MgF<sub>2</sub> [Bergman y Dergunov, 1941; DeVries y Roy, 1953], para decidir las composiciones y temperaturas adecuadas de reacción.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de la reacción, se prepararon las perovskitas adicionando iones de tulio. El estudio de las perovskitas impurificadas es el motivo principal de esta tesis.

### 3.1 Difracción de Rayos X en polvos (XRD)

En los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas a 700°C durante 5 horas, las fases mayoritarias identificadas fueron los compuestos de NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> (tipo *perovskita*) con grupos

### 3. Resultados y discusión

---

puntuales Pbnm y Pm-3m, respectivamente (**Figuras 12 y 13**). Las líneas principales de difracción se indexaron con la fase ortorrómbica y cúbica para NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> (01-082-1224 y 00-018-1033), respectivamente; de la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Los parámetros de red fueron a=5.3603 Å, b=5.4884 Å y c=7.666 Å para la fase ortorrómbica y a=3.9889 Å para la fase cúbica. Estas fases coinciden con las reportadas a condiciones de temperatura y presión estándar [Mitchell *et al.*, 2006; Chao *et al.*, 1961].

También por XRD se identificaron las siguientes fases: MgF<sub>2</sub> (01-070-2269), MgO (00-045-0946) y Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (00-043-1034), su presencia puede justificarse por las condiciones de reacción y la volatilidad de algunos de los componentes. Para las fases siguientes: MgF<sub>2</sub>, MgO, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los sistemas cristalinos correspondientes fueron: tetragonal, cúbico y cúbico, respectivamente.

El análisis semi-cuantitativo de las perovskitas con y sin impurezas de tulio realizado por XRD se presenta en la **Tabla 5**, las muestras se analizaron tal cual como se obtuvieron después de la reacción de síntesis. Se encontró mayor cantidad de fluoruro de magnesio (MgF<sub>2</sub>) en las perovskitas de potasio (entre 5.1-18.3 %) que en las perovskitas de sodio; también en todas las perovskitas de potasio se determinó óxido de magnesio (MgO), entre 0.8-2.3 %. Como se dijo en el párrafo anterior, la presencia del fluoruro de magnesio y no la del respectivo fluoruro alcalino (NaF y KF) se puede atribuir a que el sodio y el potasio tienen una presión de vapor alta comparada con la del magnesio [Zhihong *et al.*, 2003]. Esto provoca su pérdida durante la reacción y por consiguiente el MgF<sub>2</sub> puede quedar en exceso. El que se haya encontrado mayor cantidad de MgF<sub>2</sub> cuando reaccionó con KF se puede deber a que la energía de red ( $U_0$ ) del KF (193 Kcalmol<sup>-1</sup>) es menor a la energía de red del NaF (215 Kcalmol<sup>-1</sup>), esto concuerda con el aumento del radio del catión [O'Donnell, 1973]. Si recordamos que  $U_0$  puede ser interpretada como la energía requerida para sublimar el cristal y convertirlo en una colección de iones en estado gaseoso [West, 1992], se puede entender por qué el compuesto KF se pierde más rápido que el compuesto de NaF, por consiguiente que haya más cantidad de MgF<sub>2</sub> en las muestras de las perovskitas de potasio que en las perovskitas de sodio. Por lo que, se puede decir que el compuesto con el valor más alto de energía de red será más estable.

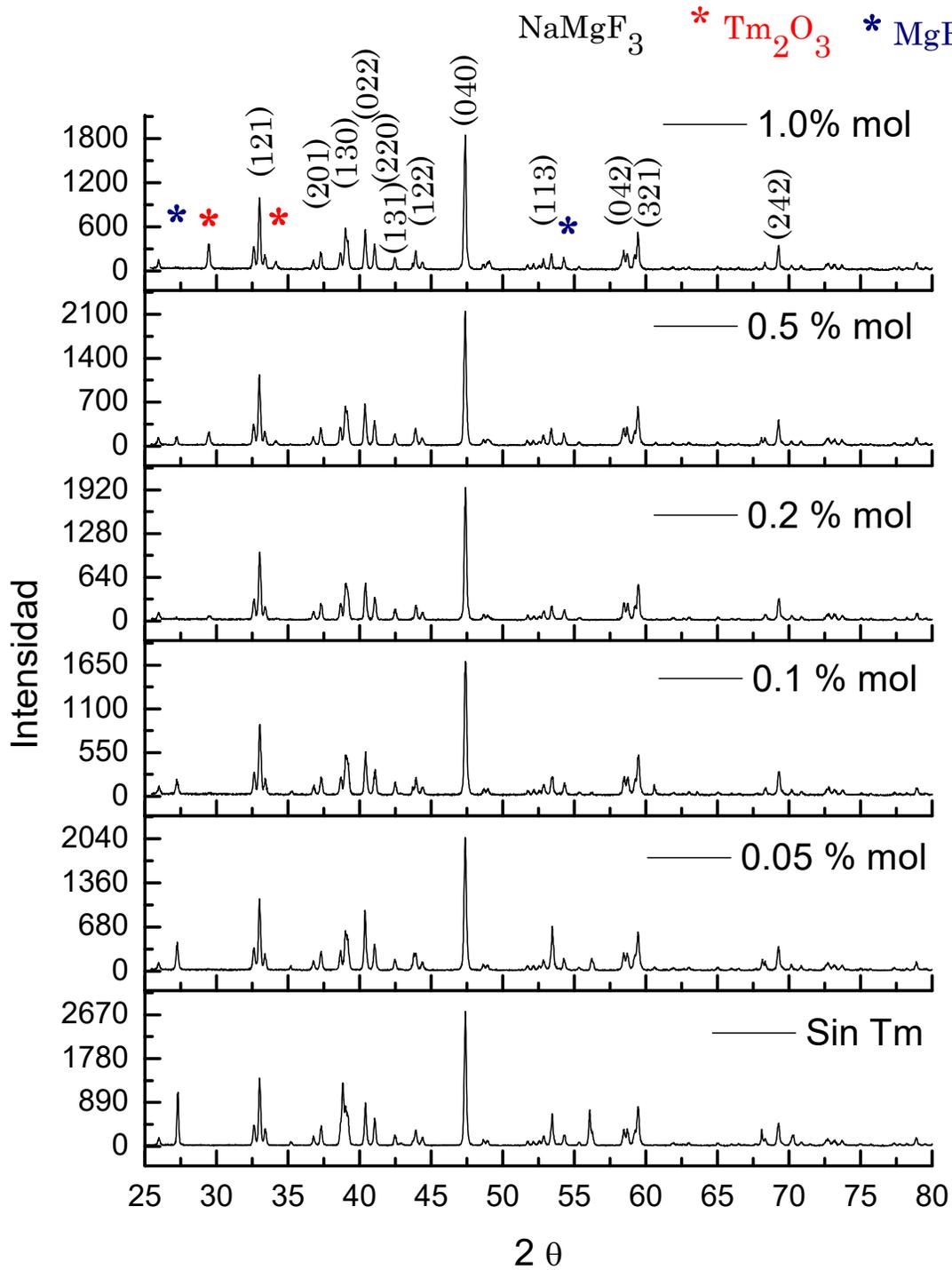


Figura 12. Difractogramas de las muestras-NaMgF<sub>3</sub>:Tm 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol.

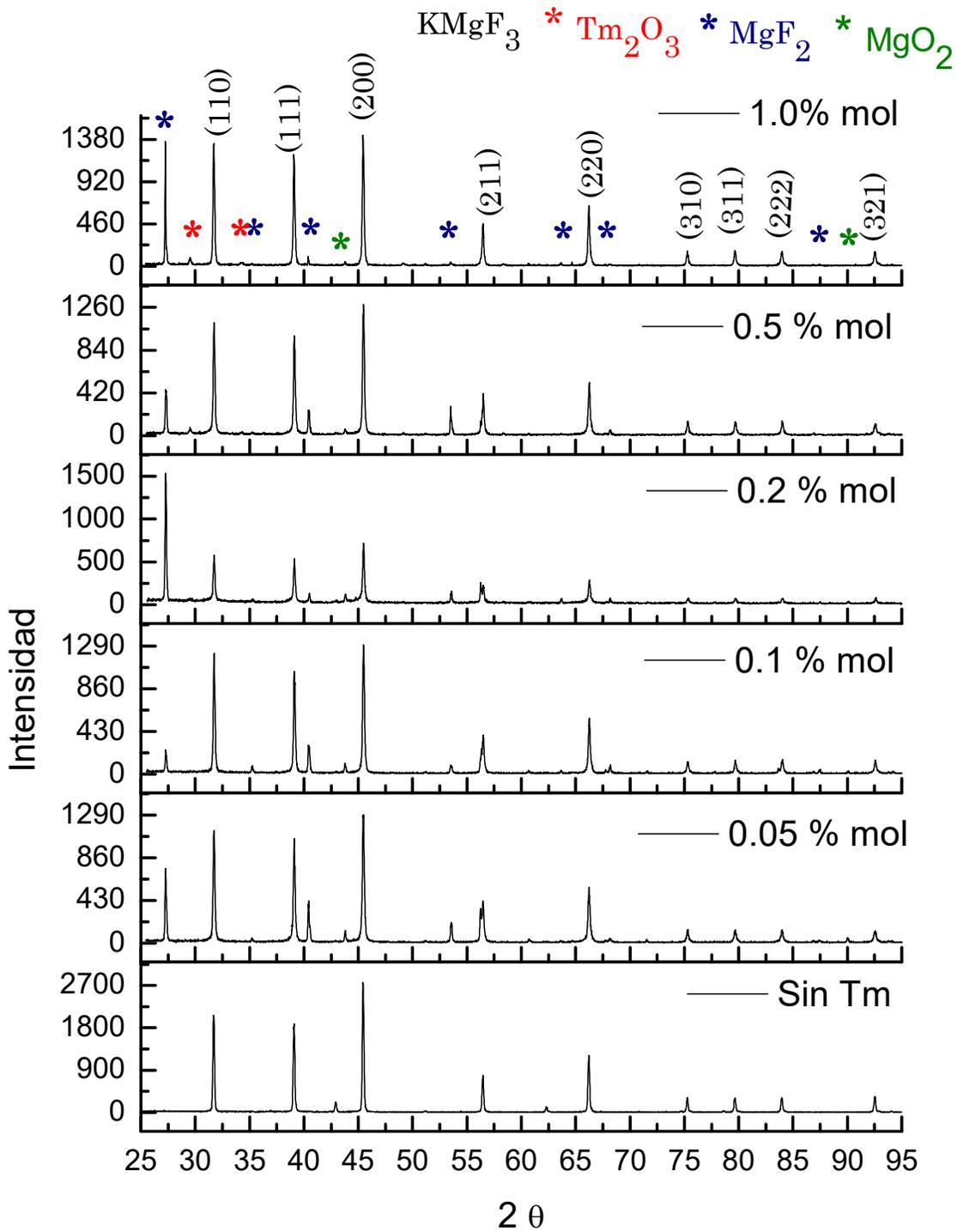


Figura 13. Difractogramas de las muestras  $KMgF_3:TM$  0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol.

### 3. Resultados y discusión

La formación de trióxido de tulio,  $Tm_2O_3$ , se debe al intercambio de los iones de cloro, del reactivo de  $TmCl_3$  utilizado, por iones de oxígeno del aire durante la reacción. En el análisis semicuantitativo (**Tabla 5**) se observa que la cantidad de tulio disminuye de acuerdo a la cantidad de éste incorporada inicialmente en las mezclas de reacción.

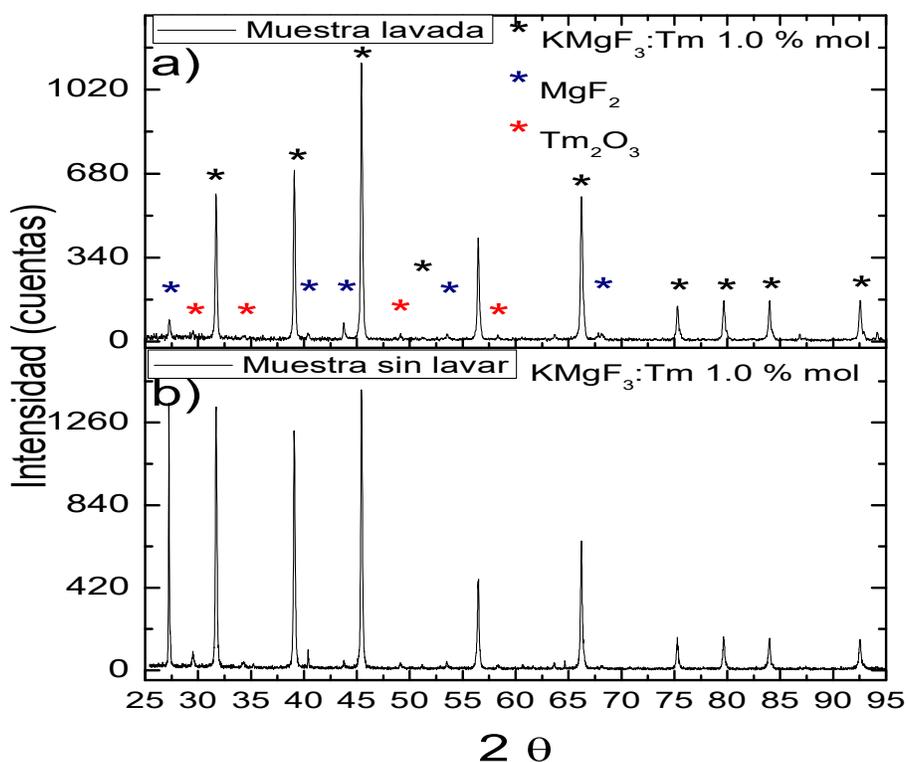
**Tabla 5. Análisis semi-cuantitativo por XRD de las perovskitas impurificadas con iones de tulio a diferentes concentraciones. Síntesis a 700°C durante 5 h.**

Concentración de Tm en $NaMgF_3$	Fase	% de la fase	Concentración de Tm en $KMgF_3$	Fase	% de la fase
-	$NaMgF_3$	93.1	-	$KMgF_3$	87.1
	$MgF_2$	5.8		$MgO$	8.4
	$MgO$	1.1		$K_2MgF_4$	4.6
0.05 % mol	$NaMgF_3$	89.7	0.05 % mol	$KMgF_3$	85.2
	$MgF_2$	10.3		$MgF_2$	13.3
	$Tm_2O_3$	0.1		$MgO$	1.5
0.1 % mol	$NaMgF_3$	95.3	0.1 % mol	$KMgF_3$	89
	$MgF_2$	3.3		$MgF_2$	9.7
	$MgO$	1.3		$MgO$	1.4
	$Tm_2O_3$	0.1			
0.2 % mol	$NaMgF_3$	98.5	0.2 % mol	$KMgF_3$	83.4
	$MgF_2$	1.3		$MgF_2$	13.7
	$Tm_2O_3$	0.2		$MgO$	2.3
				$Tm_2O_3$	0.5
0.5 % mol	$NaMgF_3$	97.5	0.5 % mol	$KMgF_3$	80
	$MgF_2$	2.1		$MgF_2$	18.3
	$Tm_2O_3$	0.4		$MgO$	1.4
				$Tm_2O_3$	0.3
1.0 % mol	$NaMgF_3$	99	1.0 % mol	$KMgF_3$	97.7
	$Tm_2O_3$	1		$MgF_2$	5.1
				$MgO$	0.8
				$Tm_2O_3$	0.4

Otro aspecto que llama la atención es que al comparar la cantidad de tulio presente en ambas perovskitas, las cuales deberían tener el mismo porcentaje de tulio, se observa que en todas las perovskitas de sodio se cuantificó la fase de  $Tm_2O_3$ , mientras que en las de potasio en dos muestras no se cuantificó ésta fase. Esto puede estar asociado con los sistemas cristalinos identificados en las

### 3. Resultados y discusión

perovskitas y en el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Como se ha dicho, una de las condiciones para favorecer la solubilidad entre sólidos es que estos tengan estructuras cristalinas similares. Para la fase de  $\text{NaMgF}_3$  se determinó un sistema cristalino ortorrómbico, para la fase de  $\text{KMgF}_3$  un sistema cristalino cúbico y para la fase de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  también un sistema cúbico. Por lo tanto, se esperaría que el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  tenga algo de solubilidad en  $\text{KMgF}_3$  y menos solubilidad en  $\text{NaMgF}_3$ , por lo que a bajas concentraciones de tulio incorporado inicialmente, será más difícil cuantificar la fase de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  en las muestras de  $\text{KMgF}_3$ . Debido a ello, se asume que no se cuantificó el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  en las muestras de  $\text{KMgF}_3$  a concentraciones de 0.1 y 0.05 % mol de tulio (el análisis se presenta en la **Tabla 5**).



**Figura 14. Difractogramas de la muestra  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. a) Patrón de la muestra que se lavó y-b) patrón de la muestra sin lavar tal como se obtuvo después de la síntesis.**

El análisis semi-cuantitativo por XRD de las perovskitas lavadas con agua caliente y etanol mostró que el fluoruro de magnesio no se logró eliminar totalmente debido a su baja solubilidad ( $k_{ps}$ ,  $\text{MgF}_2=5.16 \times 10^{-11}$ ). Después de lavar las muestras el  $\text{MgF}_2$  disminuye aproximadamente 0.4 % en peso, se observaron cambios en las intensidades de los patrones de difracción antes y después lavar las muestras, en la **Figura 14** se presenta el caso de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$  1.0 % mol. El  $\text{MgO}$  fue

### 3. Resultados y discusión

---

la fase que se logró eliminar en algunas de las perovskitas. Una forma de asegurar que no queda presente el  $\text{MgF}_2$  sería agregando un poco más del fluoruro alcalino en las mezclas de reacción. La fase del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  no presentó grandes cambios después de que las muestras se lavaron, ésta siguió cuantificándose por XRD. Las perovskitas se etiquetaron como  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en lo que sigue de esta tesis debido a que el tulio se identificó como  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

El análisis por DRX de las 12 muestras de perovskitas (muestras con impureza y sin impureza) después de transcurrido año y medio de su preparación, mostró que no hubo formación de fases diferentes a las que ya se habían identificado en el primer análisis de DRX, lo cual confirma la estabilidad química de los materiales.

### 3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS

La incorporación de defectos e impurezas en la red cristalina de las perovskitas puede tener efectos en la microestructura del sólido, por lo cual se realizó el análisis de la morfología por SEM y la composición por análisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersada (EDS). En la micrografía de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol (**Figura 15**) se observan arreglos cristalinos poco regulares en colores gris y blanco; se realizó el análisis elemental en 10 zonas (**Tabla 6**), las cuales se etiquetaron en la misma figura. Éste determinó que en la fase de color gris la composición mayoritaria en porcentaje atómico era de flúor, magnesio y sodio, en menor proporción tulio; en la fase de color blanco la composición mayoritaria fue de oxígeno, flúor y tulio, en menor proporción sodio y magnesio.

De las composiciones de las zonas 1-5 (fase gris) se determinó la relación promedio de:

$$\frac{\text{Na}}{\text{Mg}} = 0.98, \frac{\text{F}}{\text{Mg}} = 3.01 \quad \text{y} \quad \frac{\text{F}}{\text{Na}} = 3.06$$

De las composiciones de las zonas 6-10 (fase blanca) se determinó la relación promedio de:

$$\frac{\text{Na}}{\text{Mg}} = 1.17, \frac{\text{F}}{\text{Na}} = 7, \frac{\text{F}}{\text{Mg}} = 9.26 \quad \text{y} \quad \frac{\text{O}}{\text{Tm}} = 1.77$$

Podemos decir que en la muestra etiquetada como  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, la fase gris tuvo como principal componente  $\text{NaMgF}_3$ , mientras que en la fase blanca fue  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , esto concuerda con las

### 3. Resultados y discusión

fases identificadas en DRX. La fórmula empírica obtenida de la fase gris, del análisis de composición por EDS, considerando 5 átomos por unidad fórmula es  $\text{Na}_{0.98}\text{Mg}_{1.001}\text{F}_{3.01}$ ; en la fase blanca la fórmula empírica es  $\text{Tm}_{1.7}\text{O}_{3.05}$ .

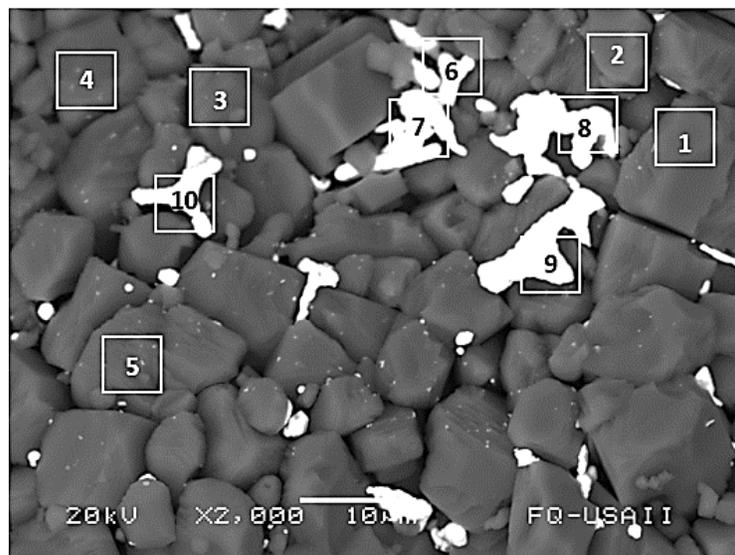


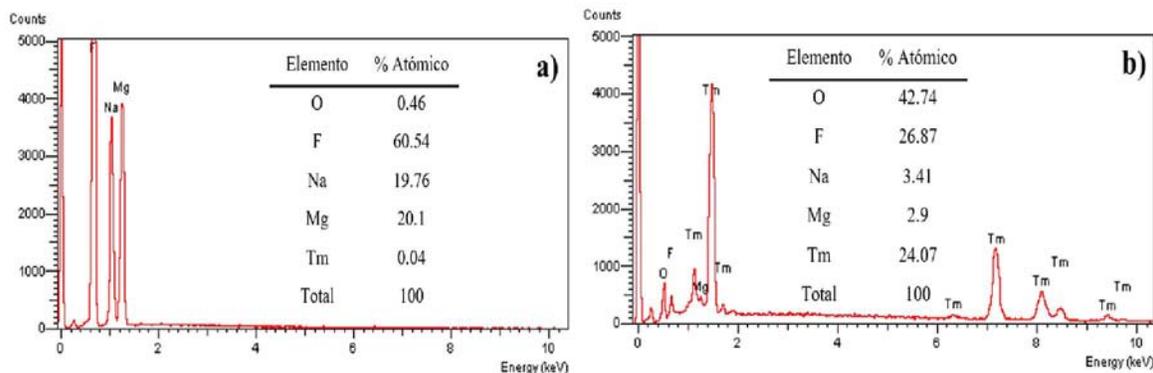
Figura 15. Micrografía por SEM de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.

Tabla 6. Análisis elemental por EDS en porcentaje atómico del SEM de la Figura 15. Zonas gris (1-5) y zonas blancas (6-10).

Núm zona	% Atómico				
	Oxígeno	Flúor	Sodio	Magnesio	Tulio
1	0	60.89	19.79	19.88	0.01
2	0	60.15	19.97	20.51	0.05
3	0	62.95	18.82	18.59	0.06
4	0.31	58.41	20.34	20.84	0.1
5	0	60.32	19.91	20.72	0
6	47.26	24.17	2.93	1.86	23.78
7	48.06	18.68	1.97	2.01	29.29
8	40.39	28	3.82	3.24	24.56
9	41.32	27.93	3.5	3.17	24.08
10	36.68	35.57	4.87	4.25	18.64

### 3. Resultados y discusión

Los espectros de dispersión de energía de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se obtuvieron de la zona 1 (**Figura 16 a**) y de la zona 6 (**Figura 16 b**), en cada espectro se presenta el promedio de las cinco zonas analizadas de la fase gris y de la fase blanca para cada caso.



**Figura 16. Espectros de EDS de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. En a) se analizó la zona 1 de color gris y en b) la zona 6 de color blanco, ambas del SEM de la Figura 15.**

En la micrografía de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol (**Figura 17**) se observan arreglos cristalinos poco regulares en la fase de color gris; algunos arreglos cristalinos de forma hexagonal y otros no definidos en la fase de color blanco; también se realizó el análisis elemental en 10 zonas (**Tabla 7**), las cuales se etiquetaron en la misma figura. En la fase gris la composición mayoritaria fue de flúor, oxígeno, potasio y magnesio, en menor proporción tulio; en la fase de color blanco la composición casi no cambio con respecto a la fase gris.

De las composiciones de las zonas 1-5 (fase gris) se determinó la relación promedio de:

$$\frac{\text{K}}{\text{Mg}} = 2.4, \frac{\text{F}}{\text{Mg}} = 5.41 \quad \text{y} \quad \frac{\text{F}}{\text{K}} = 2.25$$

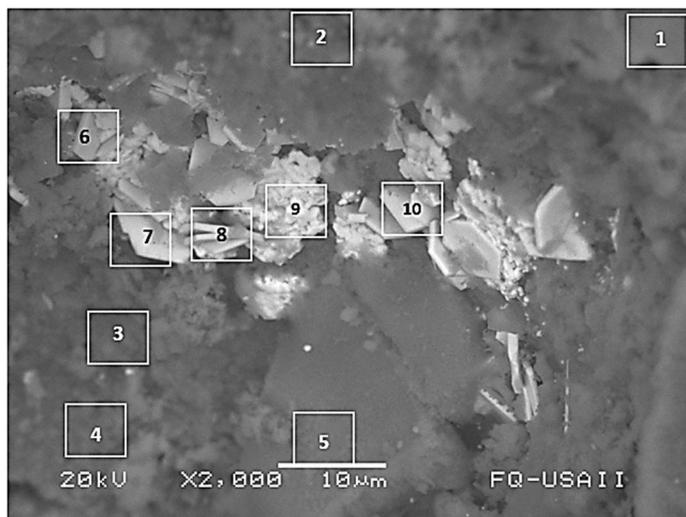
De las composiciones de las zonas 6-10 (fase blanca) se determinó la relación promedio de:

$$\frac{\text{K}}{\text{Mg}} = 1.91, \frac{\text{F}}{\text{K}} = 2.71, \frac{\text{F}}{\text{Mg}} = 5.18 \quad \text{y} \quad \frac{\text{O}}{\text{Tm}} = 4.8$$

Podemos observar que en la muestra etiquetada como  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, las relaciones de composiciones no proporcionan de forma directa información sobre la estequiometría del compuesto principal que debería ser la perovskita identificada en DRX. Llama la atención que en esta muestra en específico haya un porcentaje alto de oxígeno en la fase gris, hecho que no se

### 3. Resultados y discusión

presentó en  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. La fórmula empírica obtenida de la fase gris, del análisis de composición por EDS, considerando 5 átomos por unidad fórmula es  $\text{K}_{0.93}\text{Mg}_{0.4}\text{F}_{2.19}$ ; en la fase blanca la fórmula empírica es  $\text{Tm}_{0.72}\text{O}_{3.64}$ , las fórmulas anteriores varían considerablemente de las fórmulas idealizadas.



**Figura 17. Micrografía por SEM de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.**

**Tabla 7. Análisis elemental por EDS en porcentaje atómico del SEM de la Figura 17. Zonas gris (1-5) y zonas blancas (6-10).**

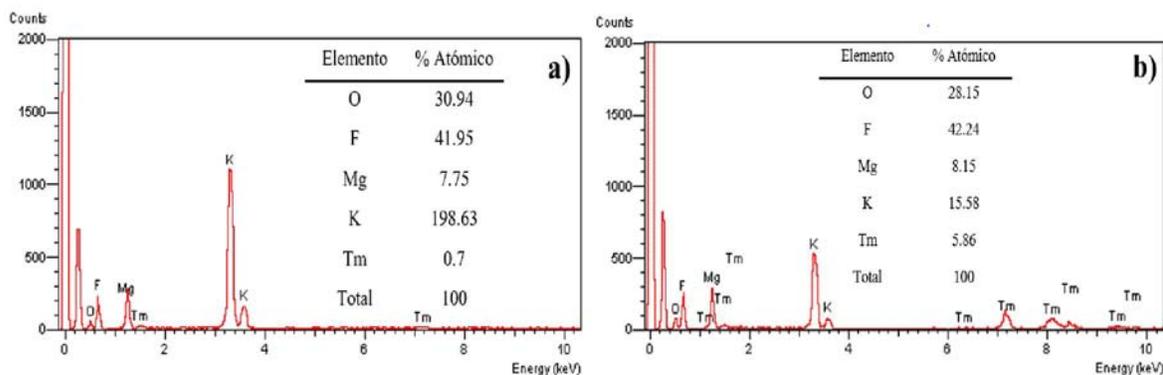
Núm. zona	% Atómico				
	Oxígeno	Flúor	Magnesio	Potasio	Tulio
1	25.84	38.5	8	27.11	0.55
2	26.5	38.78	7.58	25.66	1.48
3	37.38	44.79	7.14	10.03	0.67
4	36.96	45.31	7.13	10.2	0.39
5	28.05	42.38	8.94	20.18	0.45
6	26.88	42.38	8.81	16.39	5.54
7	25.46	41.69	8.55	16.45	7.85
8	27.38	41.47	8.55	15.67	6.92
9	35.24	42.76	6.8	12.37	2.83
10	25.82	42.91	8.06	17.05	6.16

Como se sabe, el oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) puede remplazar iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) debido al tamaño similar de estos aniones, 126 pm y 119 pm [Shannon y Prewitt, 1969] (ambos con número de coordinación NC. 6), respectivamente. Es posible que la sustitución sea favorecida en la perovskita de potasio que

### 3. Resultados y discusión

en la perovskita de sodio debido a la distorsión de la celda que presenta ésta última perovskita. Si el oxígeno sustituye al ion fluoruro en la red cristalina de la perovskita, es entonces indispensable que se generen vacancias aniónicas, ya que se debe mantener la neutralidad eléctrica de la red.

Los espectros de EDS de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol fueron determinados de la zona 1 (**Figura 18 a**) y la zona 6 (**Figura 18 b**), en cada espectro se presenta el promedio del análisis de cinco zonas para cada fase.



**Figura 18. Espectros de EDS de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. En a) se analizó la zona 1 de color gris y en b) la zona 6 de color blanco, ambas del SEM de la Figura 17.**

En las perovskitas de sodio las micrografías mostraron que la estructura es relativamente porosa en comparación con las perovskitas de potasio, debido probablemente al proceso de difusión. La morfología de las perovskitas de sodio y potasio en concentraciones de 0.1 y 0.2 % mol fue similar que en las perovskitas con 1.0 % mol de tulio, siendo policristalina y con múltiples fases.

Para el caso de las perovskitas de sodio, la presencia de la fase de color blanco fue menos evidente en muestras con menor concentración de tulio, mientras que en las perovskitas de potasio no se visualizó la fase blanca cuando las concentraciones de tulio fueron 0.2 y 0.1 % mol. Por otra parte, se cuantificó tulio en el análisis elemental por EDS de todas las perovskitas con sodio y potasio. Los mapeos de tulio y oxígeno de las micrografías de las **Figuras 15** y **17** mostraron que estos elementos se encuentran distribuidos en toda la muestra analizada, pero en la fase de color blanco se encontró más tulio, esto es congruente con el análisis de composición por EDS.

En la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se identificaron algunos cristales pequeños ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) de color gris y con forma de tabletas, probablemente pertenezcan a la fase de  $\text{MgF}_2$ , esto de acuerdo al sistema cristalino tetragonal con el cual se identificó esta fase en XRD.

### 3. Resultados y discusión

---

En el análisis por XRD no se identificó algún sistema cristalino hexagonal, sin embargo se observaron arreglos cristalinos con forma hexagonal en SEM (**Figura 17**), los cuales sólo se formaron en la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol. La composición de las zonas 6, 7, 8 y 10, que corresponde a los arreglos hexagonales, presenta ligeras variaciones ( $\pm 2$  %) (**Tabla 7**), en estas zonas se sugiere la formación del oxifluoruro de tulio ( $\text{TmOF}$ ). Ésta fase no se identificó en el análisis de DRX ya que la cantidad presente está por debajo del límite de detección del equipo que es 3 % en volumen.

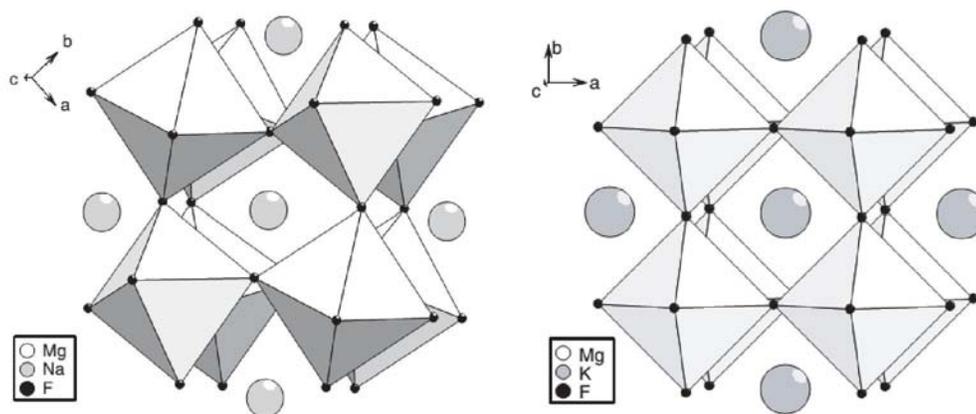
El oxifluoruro de tulio ha sido estudiado por XRD por otros investigadores [Muller *et al.*, 1998]. Se han encontrado diferentes estructuras cristalinas que adopta el  $\text{TmOF}$  (rómico, tetragonal y cúbico), las cuales están en función de las composiciones de flúor y oxígeno. Los oxifluoruros de tierras raras son rápidamente hidrolizados a su correspondiente óxido a una temperatura mayor de  $700^\circ\text{C}$  en condiciones de baja humedad [Takashima, 2000], por lo cual se sugiere que a  $700^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se llevaron a cabo las reacciones para obtener las perovskitas, se empezó a formar el  $\text{TmOF}$ . Se han reportado estudios de soluciones sólidas (SS) de oxifluoruros de tierras raras con fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ , estructura tipo *fluorita*) [Müller *et al.*, 1997]. El fluoruro de magnesio presenta la misma estructura cristalina del óxido de titanio en su polimorfo rutilo (tipo *rutilo*), tiene una celda unitaria tetragonal pero con empaquetamiento hexagonal (Hc) distorsionado.

Con lo anterior planteado y el análisis de composición realizado, se puede decir que es probable que se haya formado una SS parcial de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{TmOF}$ , ambos compuestos con sistema cristalino tetragonal. El  $\text{TmOF}$  que se encuentra en menor proporción se disolvió en el  $\text{MgF}_2$ , esto puede ocurrir como  $\text{Tm}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_{1-x}\text{F}_{1+x}$ , siguiendo lo reportado en otros trabajos [Müller *et al.*, 1997]. Los átomos de potasio probablemente ocuparon algún hueco octaédrico o tetraédrico vacío. Lo anterior sólo se puede suponer debido a que no hay forma de identificar la fase con morfología hexagonal ya que la cantidad de ésta presente en las muestras está por debajo del límite de detección del equipo de DRX.

Con la información proporcionada de los mapeos realizados en SEM, se puede sugerir otro mecanismo alterno relacionado con la incorporación de la impureza en las redes cristalinas de las perovskitas. El proceso que probablemente también se llevó a cabo consiste en que iones de tulio

### 3. Resultados y discusión

(III) entraron en la red cristalina de las perovskitas y sustituyeron a los iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y potasio ( $\text{K}^+$ ), esto justificaría la disminución de la fase de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Para los iones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ , se conocen los siguientes radios iónicos, 113 pm (con número de coordinación, N.C. 4), 178 pm (N.C. 12), 86 pm (N.C. 6), y 119.2 pm (N.C. 9), respectivamente [Shannon y Prewitt, 1969]. Estos radios iónicos están dados de acuerdo a la coordinación que presentan estos iones en las estructuras tipo perovskita, cuyos modelos de poliedros se muestran en la **Figura 19** [Martin *et al.*, 2005]. En el caso del compuesto de  $\text{NaMgF}_3$ , se sabe que su estructura es distorsionada, el grupo puntual asignado por DRX fue  $Pbnm$ , lo cual indica menor simetría que la encontrada en la fase de  $\text{KMgF}_3$  ( $Pm3m$ ). La distorsión de la red cristalina de  $\text{NaMgF}_3$  genera que la coordinación del ion de sodio pase de 12 a 4, disminuyendo aún más el tamaño de este ion [Martin *et al.*, 2005]. La sustitución de  $\text{Tm}^{3+}$  se puede llevar a cabo en las posiciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , pero no puede sustituir al  $\text{Mg}^{2+}$  ya que el hueco octaédrico donde se encuentra éste último ion ( $\text{MgF}_6$ ) es muy pequeño para que el tulio entre y sea estabilizado por los iones de flúor.



**Figura 19. Modelos de poliedros de los compuestos  $\text{NaMgF}_3$  ortorrómbico y  $\text{KMgF}_3$  cúbico (ambos tipo perovskita).**

En los modelos de poliedros (**Figura 19**) observamos que el ion de potasio es lo suficientemente grande para estabilizar los octaedros de  $\text{MgF}_6$  que le rodean, mientras que el ion de sodio, que es más pequeño, no estabiliza muy bien los mismos octaedros, por lo que su estructura se distorsiona y los octaedros ( $\text{MgF}_6$ ) quedan con cierta inclinación. Por lo anterior, es más difícil que el ion de sodio salga del hueco donde se encuentra en la estructura de  $\text{NaMgF}_3$ , ya que este hueco es más pequeño que el hueco donde se encuentra el ion de potasio el cual es más abierto. Esta diferencia deja la posibilidad de que el tulio sustituya iones de potasio en  $\text{KMgF}_3$  pero que no aplique el mismo

intercambio de iones en  $\text{NaMgF}_3$ . Debido a las diferencias entre las estructuras cristalinas de ambas perovskitas y los radios iónicos, podemos justificar la disminución de la fase de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y por consiguiente que no se detecte la misma por DRX, esto en las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.05 y 0.1 % mol. Lo anterior también es congruente con los mapeos realizados, donde se observó que el tulio se distribuyó en toda la muestra. De acuerdo a otros trabajos de perovskitas [Yamaga *et al.*, 2001; Martini, *et al.*, 1989, Zhilong *et al.*, 2003, Ugemuge *et al.*, 2012], estudios de los modos vibraciones por espectroscopía de infrarrojo (IR) ayudaron a determinar la sustitución de potasio por iones de cerio y europio como impureza.

Si la impureza de tulio (III) entra en la red cristalina de la perovskita, también es necesario mantener la neutralidad eléctrica de la red, esto puede llevarse a cabo por la generación de intersticiales de iones de flúor cerca de los iones de tulio.

Como se sabe, a temperatura ambiente y en una atmosfera normal, es probable que los iones de sodio, potasio y magnesio presentes en las redes cristalinas de las perovskitas adsorban  $\text{CO}_2$  y agua. Si lo anterior sucede, se puede llevar a cabo la formación de los respectivos carbonatos en la superficie de las perovskitas. Sin embargó, en los análisis hasta aquí realizados no se identificaron carbonatos o carbono en las muestras. Por lo cual se descarta esta posibilidad.

### 3.3 Espectros de absorción

En las muestras sin irradiar se obtuvieron los espectros de absorción de las redes cristalinas anfitrionas y las redes cristalinas impurificadas en el intervalo de 240-890 nm. En los espectros de absorción de las muestras de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  sin y con tulio (**Figura 20**) sólo se observa una banda ancha en el intervalo de 250-300 nm, en esta zona la fibra óptica deja ver el borde de absorción de las perovskitas. Después de 300 nm la absorción permanece sin cambios hasta 890 nm, lo cual concuerda con lo reportado para este tipo de sólidos [Cheng *et al.*, 2010], como se sabe, a energías más bajas que la energía de la banda de brecha ( $E_g$ ) las perovskitas no absorben, por lo cual son transparentes.

En el caso de las muestras impurificadas (**Figura 20**) se observan bandas características de transiciones electrónicas intraconfiguracionales ( $f \rightarrow f$ ) del ion de tulio (III), éstas se identificaron con la ayuda del diagrama de Dieke [Henderson y Imbusch, 1989].

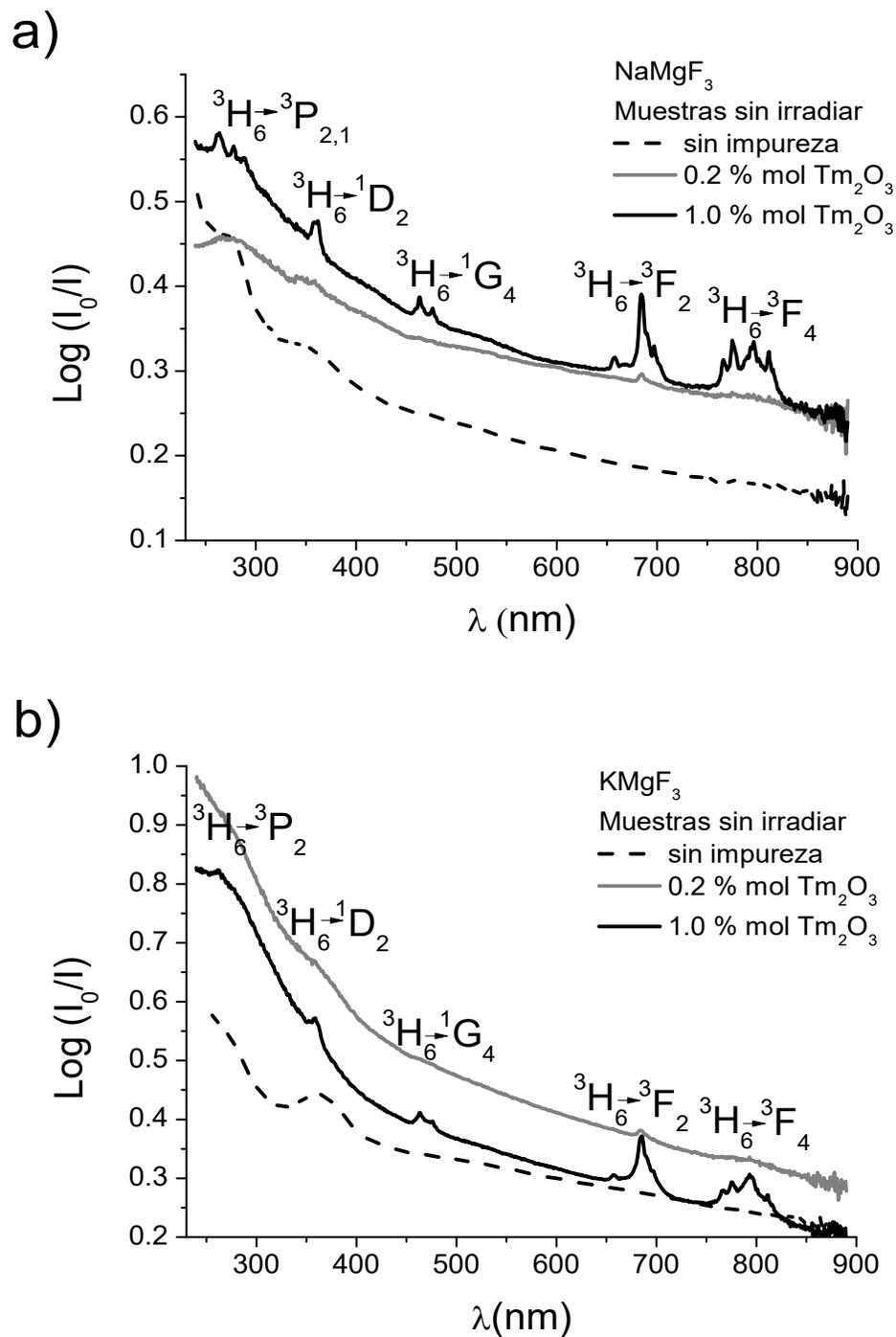


Figura 20. Espectros de absorción en el intervalo de 240-890 nm, a) muestras de NaMgF<sub>3</sub> y b) muestras de KMgF<sub>3</sub>. Muestras sin irradiar.

Debido a que en las muestras con 0.2 % mol de tulio las bandas con longitud de onda menor a 450 nm no se distinguían se utilizaron las muestras con mayor porcentaje de tulio para identificar las transiciones presentadas en la **Tabla 8**. En esta tabla se presentan las energías de los J multipletes

### 3. Resultados y discusión

identificados, así como las longitudes de onda de las bandas en los espectros. La muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol presentó seis bandas de absorción, mientras que KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol presentó cinco bandas. Las bandas identificadas se deben a transiciones de los iones de tulio (III) en el intervalo de 240-890 nm de la región óptica, estas transiciones del estado basal (<sup>3</sup>H<sub>6</sub>) a los diferentes estados excitados fueron las que se dieron con mayor probabilidad. El incremento de la absorción fue proporcional al aumento del porcentaje de tulio en las muestras.

**Tabla 8. Transiciones electrónicas de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Muestra	Multipletes J	Longitud de onda (nm)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	Longitud de onda (nm)*	Energía (cm <sup>-1</sup> )*
NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	262.38	38112.66	-	-
	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	279.28	35806.35	277.25	36068.53
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	359.76	27796.3	359.48	27817.95
	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	469.04	21320.14	464.35	21535.47
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	684.52	21320.14	683.79	14624.37
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	792.14	12624.03	791.87	12628.33
KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	262.85	38044.5	-	-
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	358.91	27862.13	358	27932.96
	<sup>1</sup> D <sub>4</sub>	463.75	21563.3	464.2	21542.43
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	685.39	14590.23	7687.54	14544.6
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	792.57	12617.18	791.12	12640.3

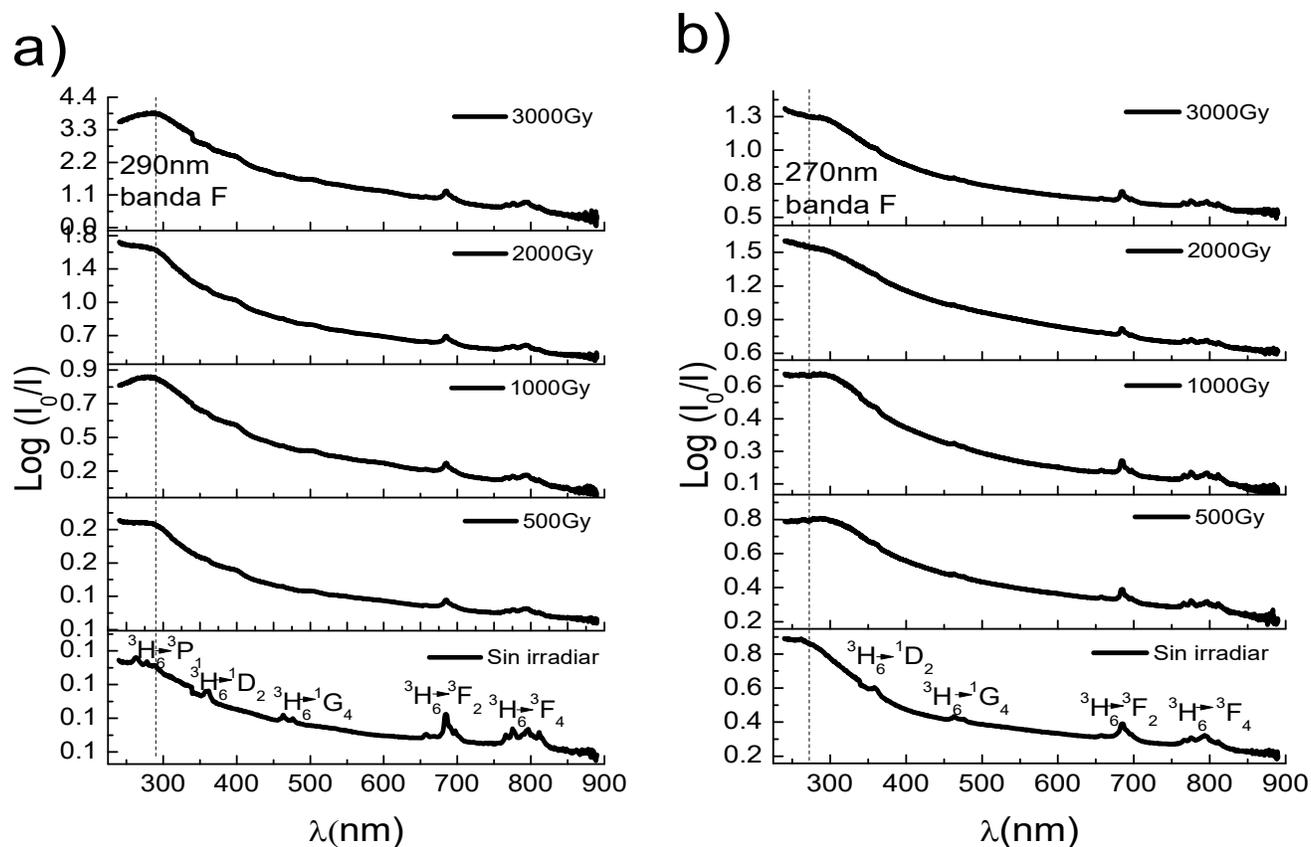
\*muestras irradiadas

También se analizaron muestras irradiadas y se determinaron sus espectros de absorción. Realizar este experimento fue importante ya que los materiales se irradiaron para los experimentos de luminiscencia a lo largo de este trabajo. Además, como se dijo antes, los defectos generados por radiación tienen una participación importante en el fenómeno de termoluminiscencia.

Cuando se irradiaron las perovskitas sin impurezas de tulio se presentaron cambios en la absorción en el intervalo de 250-300 nm. En esta región, absorben los centros F como bien se sabe, cuando las estructuras cristalinas son NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> (290 nm y 270 nm, respectivamente), de acuerdo a los valores presentados en la **Tabla 1**. En el trabajo reportado por Cheng [Cheng *et al.*, 2010], la irradiación de muestras de KMgF<sub>3</sub> en monocristal sin impureza generó un espectro de absorción complejo. En otros trabajos de perovskitas sin impurezas e irradiadas, los centros identificados fueron los F, F<sub>2</sub> y F<sub>3</sub>, con bandas de absorción centradas en 270 nm, 445 nm y 395 nm, respectivamente [Bacci *et al.*, 1993; Furetta *et al.*, 1994]. Por lo tanto, podemos decir que el

### 3. Resultados y discusión

crecimiento de las bandas entre 250-300 nm en las muestras irradiadas de NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> se debe a la absorción de centros F. En otros trabajos, cuando el compuesto de NaMgF<sub>3</sub> sin impureza, se irradió con electrones a temperatura ambiente (298 K) [Seretlo *et al.*, 1976], se identificaron bandas en 290 nm, 405 nm, 480 nm y 700 nm, las cuales fueron atribuidas a centros F, F<sub>2</sub>, y agregados de centros F, respectivamente; estas bandas también crecieron conforme se aumentó la dosis de irradiación.



**Figura 21. Espectros de absorción a temperatura ambiente en el intervalo de 240-890 nm, a) muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol y b) muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0% mol. Irradiación con gammas de <sup>60</sup>Co (GB).**

Los espectros de absorción de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol irradiadas con gammas de <sup>60</sup>Co a 500 Gy, 1000 Gy, 2000 Gy y 3000 Gy también se obtuvieron (Figura 21). En estas gráficas se comparan los espectros de absorción de las muestras sin irradiar con las muestras irradiadas. Se observa que cuando ambas perovskitas se irradian la transición <sup>3</sup>P<sub>2</sub> ya no se distingue, esto debido a que se forma una banda ancha en aproximadamente 240-300 nm, la cual tiende a crecer con el aumento de la dosis de irradiación y de la cual se dijo es debida a la

### 3. Resultados y discusión

---

absorción de centros F. Para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  sólo las transiciones que se encuentran en longitudes de onda mayores a 600 nm se distinguen fácilmente. Las intensidades de las bandas de absorción disminuyen cuando se irradian las muestras en comparación con las muestras no irradiadas, esto puede estar asociado a que entran en competencia otros procesos que inhiben o disminuyen la absorción de tulio (III). Entre los factores que pueden contribuir a la disminución de las bandas de absorción cuando las perovskitas se irradian son que el tulio forme especies moleculares, por lo que la absorción de estos centros (Tm) será minimizada. Si el tulio forma especies moleculares, este ion estará menos “disponible” para actuar como centro de atrapamiento de cargas, por lo tanto, su absorción disminuirá.

En el estudio del compuesto  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  en forma de monocristal, realizado por otro grupo, encontraron una tendencia diferente a la de este trabajo, ya que al aumentar la dosis de irradiación todas las bandas de absorción crecieron [Bacci *et al.*, 1993]. Tal comportamiento fue atribuido a defectos  $F_2$  y  $F_3$ , que son las bandas que crecen, pero que en las muestras policristalinas estudiadas en esta tesis con tulio no se identificaron.

Las incongruencias que se presentaron pueden deberse al hecho de que al tener sólidos policristalinos la absorción será diferente que cuando se tiene un monocristal. Lo anterior se puede reflejar en una disminución de la absorción en el policristal debido a que hay fronteras de grano y a que la orientación de estos es diferente en comparación de cuando se tiene el monocristal, esto último está relacionado con la anisotropía de los policristales.

El objetivo principal de incorporar cierto tipo de impurezas en los sólidos, es que pueden actuar como trampas de electrones y huecos, la eficiencia de captura dependerá de la impureza y de la red cristalina anfitriona en cuestión. Sobre la reducción de los lantánidos trivalentes, se han realizado trabajos en el material de  $\text{CaF}_2$  como red anfitriona en monocristal [Merz y Pershan, 1967], se ha reportado que en efecto, cierto porcentaje de los iones de tierras raras reducen su estado de oxidación cuando los cristales son irradiados con rayos X o gamma. Sin embargo, en este trabajo no se puede asegurar que el  $\text{Tm}^{3+}$  se reduce a  $\text{Tm}^{2+}$  ya que no se identificaron transiciones de tulio (II) en los espectros de absorción. El tulio (III) podría cambiar de estado de oxidación debido al atrapamiento de electrones y huecos cuando se irradia el sólido. El proceso de recombinación ocurre después de que el material es calentado y el ion de tulio que se encontraba en un estado

### 3. Resultados y discusión

---

excitado ( $Tm^{2+}$ ) regresa a su estado trivalente, por lo cual el decaimiento de este ion será observado como luminiscencia (proceso radiativo). También en el trabajo de Merz y Pershan se determinaron los espectros de absorción de los cristales de  $CaF_2:TR$  (tierras raras), encontraron que las líneas de absorción presentes en los cristales no irradiados, debidas a iones trivalentes, disminuían poco, esto fue consistente con la interpretación que dieron donde sólo una pequeña fracción de iones trivalentes son reducidos.

Una forma para determinar si el tulio se reduce sería haciendo estudios en el cambio de los momentos magnéticos. Como la cantidad de tulio presente en las muestras es menor al 1 % mol, se espera que no haya cambios en la susceptibilidad magnética entre las muestras irradiadas y no irradiadas. Un método eficaz para determinar lo anterior sería por resonancia paramagnética electrónica (EPR), esto no se realizó debido a que no estaba dentro de los objetivos planteados de este trabajo. Sin embargo, con EPR se podrían hacer estudios como los realizados para el material de  $CaF_2:Tm$  y  $CaF_2:Yb$  [Hayes y Twidell, 1961], donde los espectros de EPR en banda X de los monocristales irradiados con rayos X a 77 K mostraron que había cambios en los estados de oxidación.

#### 3.4 Espectros de radioluminiscencia (RL)

Se determinaron los espectros de RL de las muestras de  $NaMgF_3:Tm_2O_3$  (**Figura 22**), en estos solamente se observa el fondo del equipo de RL debido a que la razón de dosis de la fuente de  $^{90}Sr/^{90}Y$  es muy baja (16.866 mGy/min). Para apreciar el espectro de RL de estas muestras se puede sugerir irradiar con una fuente con razón de dosis mayor o incrementar la concentración de la impureza en la red anfitriona.

En el caso de las muestras de  $KMgF_3:Tm_2O_3$  los espectros (**Figura 23**) presentaron emisión de RL en comparación con las muestras de  $NaMgF_3:Tm_2O_3$ . Las bandas de RL identificadas correspondieron a las del ion de tulio (III), éstas solamente se distinguen bien en muestras con 0.5 y 1.0 % mol de tulio, las bandas fueron atribuidas a las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  y  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  centradas en aproximadamente 450 nm y 350 nm, respectivamente.

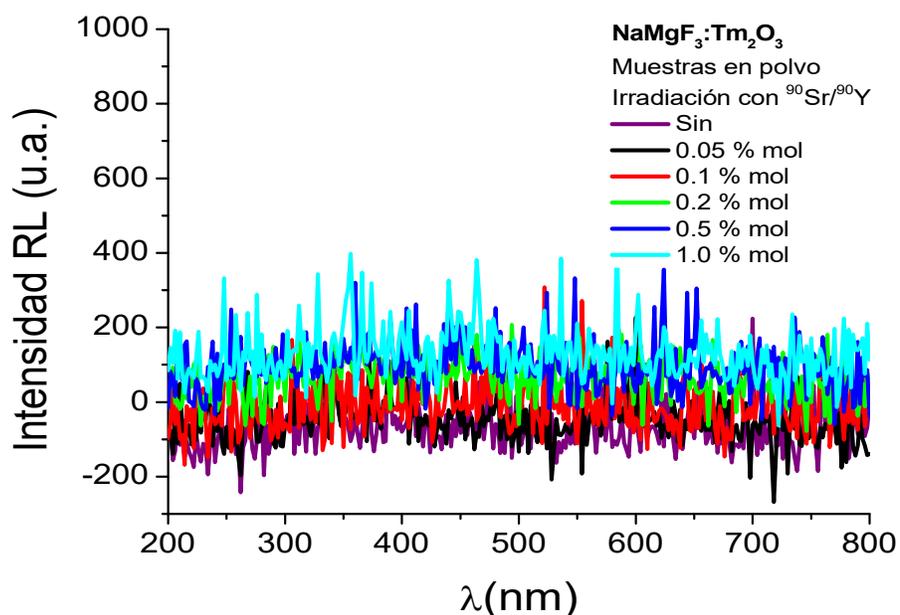


Figura 22. Espectros de RL a temperatura ambiente en el intervalo de 200-800 nm. Se analizaron muestras de  $\text{NaMgF}_3$  sin y con impurezas de tulio, se irradió con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

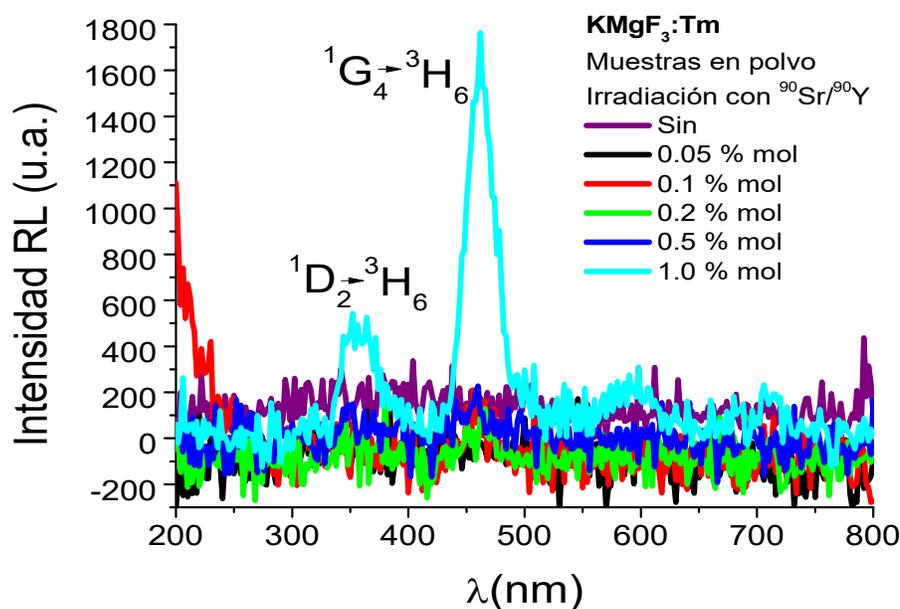


Figura 23. Espectros de RL a temperatura ambiente en el intervalo 200-800 nm. Se analizaron muestras de  $\text{KMgF}_3$  sin y con impureza de tulio, se irradió con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

En estos espectros de RL sólo se identificaron bandas características de tulio (III) y no de tulio (II). Las transiciones de las bandas de RL también se identificaron en los espectros de absorción de las

muestras no irradiadas. Las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  y  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  fueron perceptibles a dosis muy bajas en RL pero no es posible identificarlas por espectroscopía de absorción una vez que el material ha sido irradiado a dosis altas ( $\leq 500$  Gy), esto debido a que crece la banda de centros F, la cual se ubica cerca de las transiciones centradas en aproximadamente 450 nm y 350 nm. Para las otras concentraciones menores a 0.5 % mol sólo se observa el fondo de la señal de RL. De las muestras irradiadas, la de  $KMgF_3:Tm_2O_3$  1.0 % mol presentó mayor emisión de luz. En otros trabajos de perovskitas en monocristal, en específico la de  $KMgF_3:Sm$ , se encontraron bandas características de RL tanto de  $Sm^{3+}$  como de  $Sm^{2+}$  [Marcazzó *et al.*, 2010].

### 3.5 Análisis de la participación del óxido de tulio en la red de las perovskitas de sodio y potasio

De acuerdo con los resultados de DRX, en las perovskitas el tulio formó la fase del  $Tm_2O_3$ , sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que éste también haya sustituido iones de potasio en  $KMgF_3$ . Con los espectros de Raman obtenidos (**Apéndice III**), se puede decir que el tulio como  $Tm_2O_3$  presenta un entorno diferente cuando se encuentra embebido en las perovskitas, por lo que no se le identifica. Los porcentajes molares (0.05-1.0) de tulio incorporado en las perovskitas le confieren propiedades de luminiscencia a los materiales preparados en este trabajo. Se sabe que un material no es capaz de presentar luminiscencia de forma eficiente cuando éste tiene gran cantidad del activador, por lo cual es de esperarse que por sí solo el  $Tm_2O_3$  no exhiba luminiscencia eficiente con respecto a las perovskitas impurificadas.

Debido a la presencia de los iones de sodio, potasio y magnesio y a la interacción de las muestras con  $CO_2$  y agua del ambiente, es probable la formación de carbonatos en la superficie las perovskitas. Sin embargo, en los espectros de Raman de las perovskitas (**Apéndice III**) no se identificaron bandas características de carbonatos, esto coincide con la ausencia de carbono en el análisis de composición realizado por medio de EDS.

### Espectros de absorción

En los espectros de absorción del  $Tm_2O_3$  y las muestras de  $NaMgF_3:Tm_2O_3$  1.0 % mol y  $KMgF_3:Tm_2O_3$  1.0 % mol (**Figura 25**), se observa que el tulio presenta las mismas bandas de

### 3. Resultados y discusión

absorción en el intervalo de 240-890 nm, por lo cual se tiene la misma forma del espectro de absorción. En los espectros de absorción se aprecia la estructura fina de la bandas del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , esta estructura se pierde cuando el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  se encuentra embebido en las perovskitas. Como es de esperar, la absorción es mayor en el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  que en las perovskitas impurificadas con tulio.

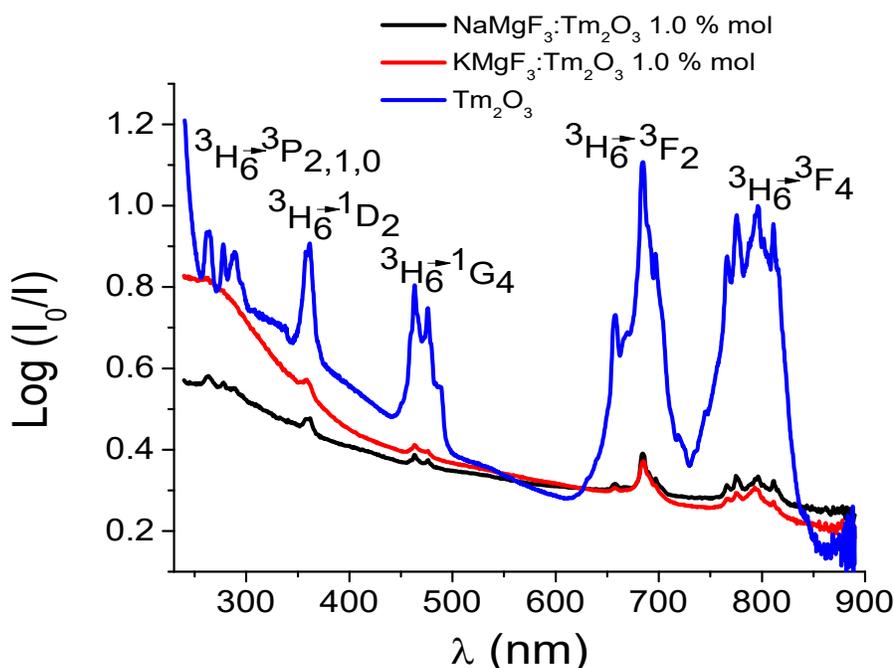


Figura 24. Espectros de absorción de las muestras de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.

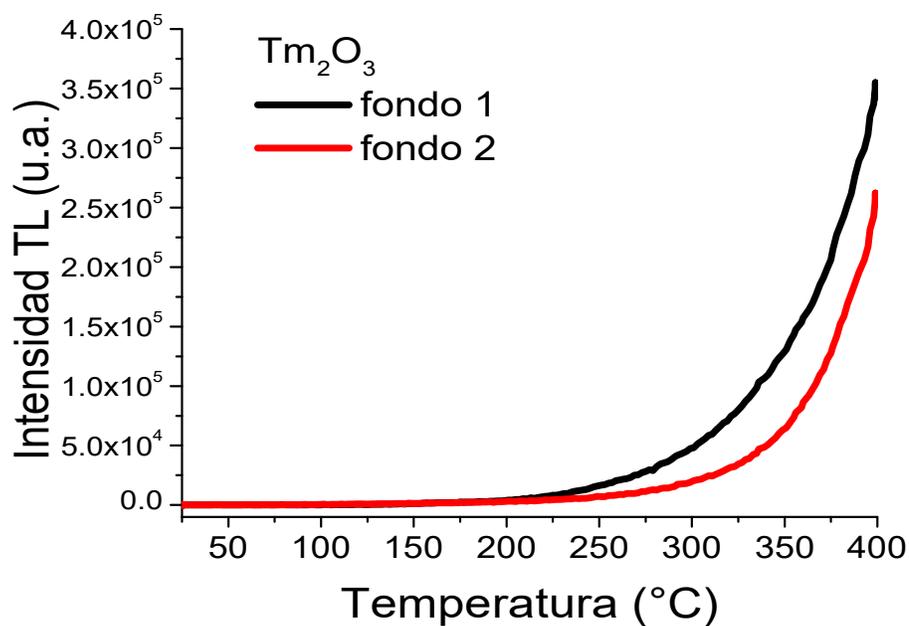
### Curvas de brillo termoluminiscente (TL)

Las medidas TL de la misma muestra de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (sin irradiar) usada en el espectro Raman, llamadas como fondo 1 y 2 (Figura 25), no ofrecen emisión TL. Este comportamiento es típico para un óxido que no ha sido ionizado por la radiación. La radiación de fondo, que es muy baja, no logra generar suficientes pares electrones-huecos que puedan ser retenidos en trampas de la banda prohibida del compuesto óxido, los cuales podrían participar en la recombinación de los defectos para emitir curvas de brillo. La parte alzada después de 200 °C es debida al calor de la plancheta que sirve de contacto con la muestra.

Después de obtener las medidas de fondo TL, los compuestos de la perovskitas y el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  se expusieron a una dosis apreciable de 5 Gy con fotones gamma de  $^{60}\text{Co}$  y se analizaron mediante la

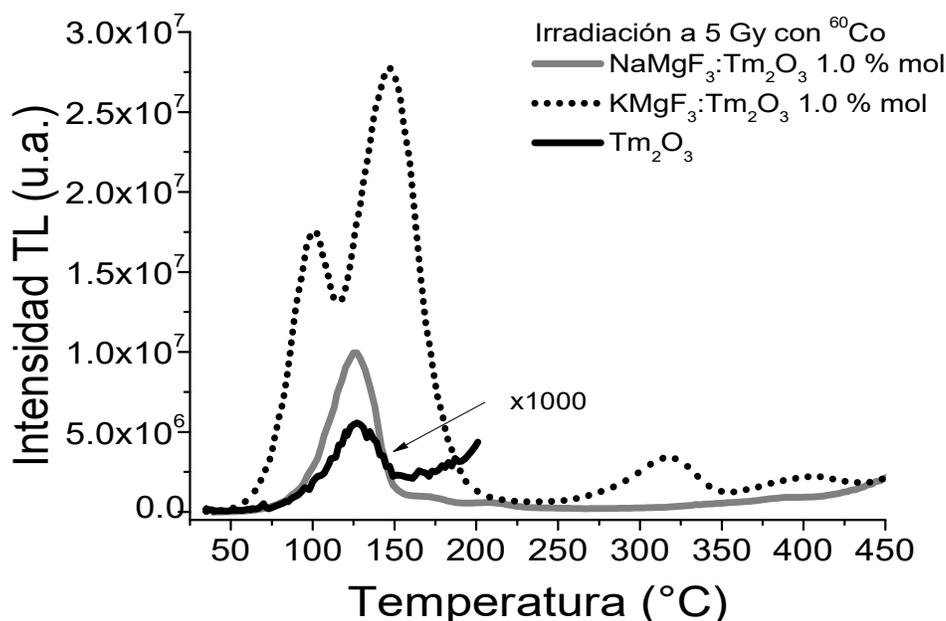
### 3. Resultados y discusión

termoluminiscencia (**Figura 26**). El  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  presenta una emisión luminiscente muy baja respecto de las perovskitas impurificadas con tulio, su curva de brillo tiene un máximo en  $125^\circ\text{C}$ . Ello es debido principalmente a las impurezas intrínsecas del compuesto de origen, las cuales a esa dosis gamma son capaces de generar defectos electrónicos (pares electrón-hueco) que al estimularse térmicamente se recombinan para emitir la curva de brillo con un máximo en  $125^\circ\text{C}$ . Es probable que al aumentar las dosis gamma en el óxido de tulio, las curvas de brillo crezcan en intensidad TL debido a la alta ionización pero llegaría rápidamente a una saturación donde ya no le será posible detectar mayores dosis, pero es más eficiente si entra como impureza en la red de las perovskitas.



**Figura 25. Medida TL del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  sin irradiar.**

Al medir las curvas de brillo del compuesto impurificado ( $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) (**Figura 26**), a la misma dosis, se observa que son más intensas que la curva del óxido de tulio por separado. El pico TL del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  que estaba en  $125^\circ\text{C}$ , se nota desplazado claramente hacia menor temperatura ( $102^\circ\text{C}$ ) en la perovskita de potasio. El tulio al entrar en la red, modifica el perfil de la estructura de las curvas de brillo de las perovskitas de sodio y potasio, debido a la distribución de trampas o subniveles que se generan en la banda prohibida del material impurificado, además del cambio de entorno o ambiente del ion impureza en cada red. Como se había señalado, la impureza de tulio logra activar la luminiscencia en la red de las perovskitas de sodio y potasio.



**Figura 26. Curvas de brillo de las perovskitas impurificadas con tulio y del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . La masa de las tres muestras fue 10 mg.**

Es de mencionarse, que una forma de continuar el estudio de la correlación entre los defectos puntuales que se generan en la perovskitas impurificadas, y la propiedad óptica de éstas, sería mediante el análisis de atrapamiento de electrones en las vacancias de la red anfitriona llamados centros F o de color. Los centros F, deberían absorber en cierta longitud de onda (luz F) para liberar al electrón retenido y medir de manera sistemática las emisiones termoluminiscentes al exponer el material a la radiación ionizante, y ahondar más en el mecanismo de la recombinación de los defectos en el material.

### 3.6 Análisis por termoluminiscencia

En los difractogramas de XRD de las muestras obtenidas, como se dijo, se observó que parte de los reactivos permanecían después de la síntesis, por lo cual se decidió lavar los productos de reacción. El lavado de las muestras se realizó 5 veces con agua caliente y una vez con etanol. Las muestras de perovskitas sin lavar y lavadas se irradiaron a una dosis de prueba de 2 Gy con fotones gammas de  $^{60}\text{Co}$  en el irradiador Gammacell-200 (GC-200). Es evidente que al lavar las muestras disminuye la intensidad de emisión (**Figura 27**) y el pico TL cercano a  $400^{\circ}\text{C}$ , ello debido a que retiramos fases no deseadas que son solubles en agua, las cuales contribuyen en las curvas TL.

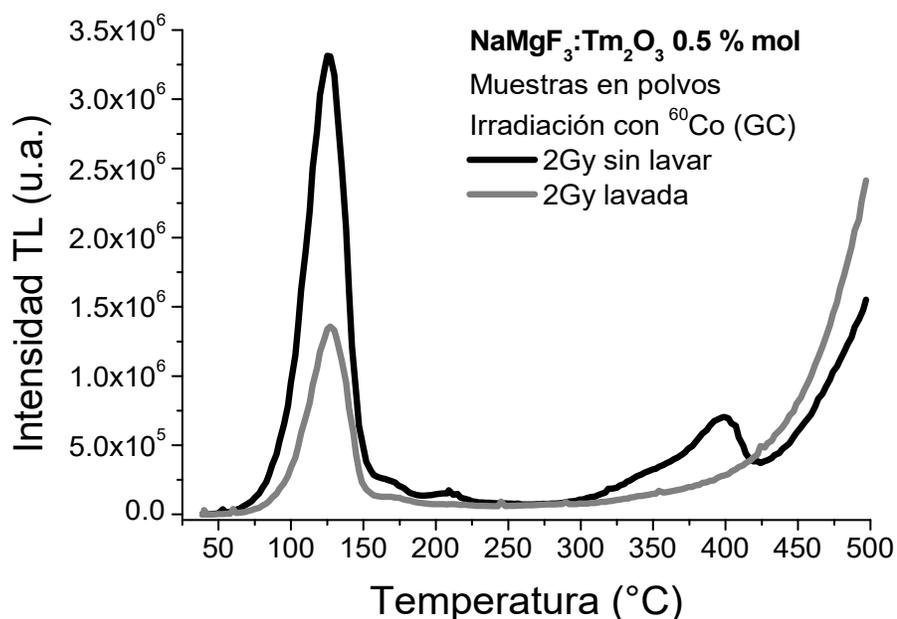
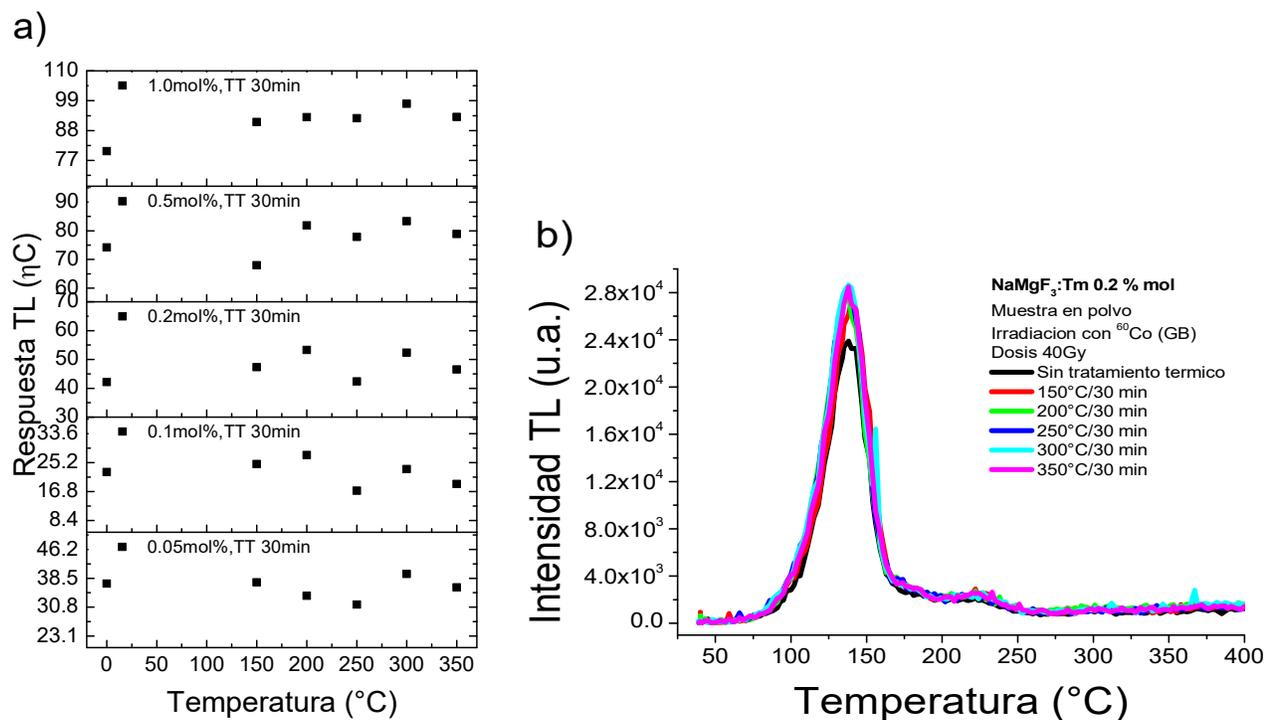


Figura 27. Curvas de brillo de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 % mol, muestra en polvo lavadas y sin lavar. Se irradió a 2Gy con <sup>60</sup>Co (GC-200).

#### 3.6.1 Determinación del tratamiento térmico de sensibilización

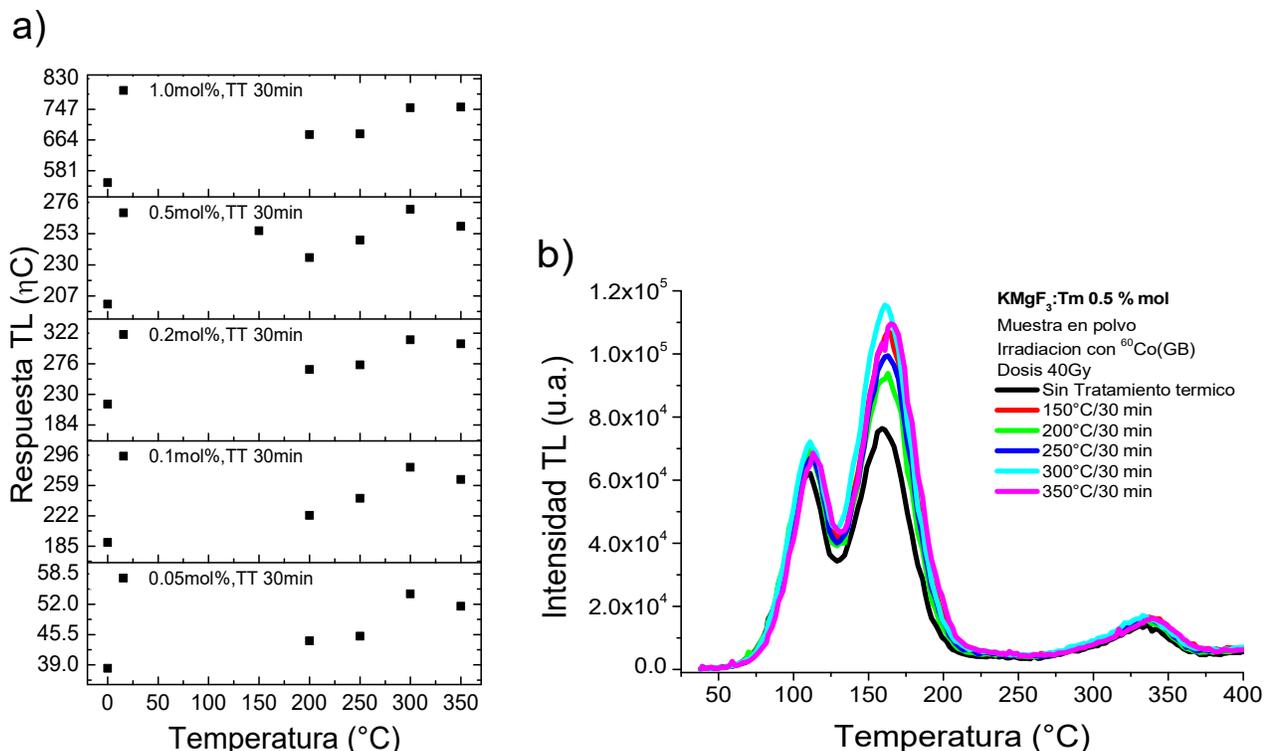
Los materiales estables térmicamente son especialmente útiles para transferencia de calor y almacenaje. Uno de los experimentos que es importante realizar, al iniciar el análisis por termoluminiscencia, es la determinación del tratamiento térmico de sensibilización previo a la irradiación de las muestras. Recordando lo que se dijo en el Capítulo 1, los tratamientos térmicos también sirven para generar defectos principalmente vacancias en los sólidos, y éstas pueden tener movilidad a temperaturas relativamente altas, esto dependerá de cada sólido. También pueden causar la difusión de compensadores de carga que se encuentren atrapados en el sólido [Merz y Pershan, 1967]. Después del tratamiento térmico del sólido y hacer el enfriamiento rápido, se asume que los defectos inducidos térmicamente como las vacancias a temperatura alta quedan “congelados”, éstas serán útiles para aumentar la captura de electrones provenientes de la ionización del sólido y se espera que aumente la emisión TL [Alcalá, 1996].



**Figura 28. Determinación del tratamiento térmico de sensibilización. Las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol en polvo se irradiaron a 40Gy con <sup>60</sup>Co en el irradiador Gammabeam (GB). a) Respuesta TL en función de la temperatura del tratamiento térmico realizado por 30 minutos. b) Curvas de brillo de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol con diferentes tratamiento térmicos.**

Los tratamientos térmicos realizados fueron durante periodos de 30 minutos y 1 hora, y las temperaturas fueron: 150°C, 200°C, 250°C, 300°C y 350°C. La emisión TL fue mayor cuando los tratamientos térmicos se realizaban 30 minutos en muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, irradiadas a 40 Gy con <sup>60</sup>Co (**Figuras 28 a) y 29 b)**). En general, las curvas de brillo presentan un ligero cambio de la intensidad TL en ambas perovskitas (**Figura 28 b) y 29 b)**), pero la estructura o forma general de dichas curvas TL no cambió, ello atribuido a la participación de los mismos tipos de defectos para la TL.

En promedio, la mayor sensibilidad TL fue a temperatura de 300°C durante 30 minutos, este tratamiento térmico es el que se utilizó antes de cada irradiación en los experimentos de termoluminiscencia. En otros trabajos de monocristal, se han reportado los siguientes tratamiento térmicos óptimos: KMgF<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> a 400°C/10 min, KMgF<sub>3</sub>:Tl<sup>+</sup> a 477°C/20 min, KMgF<sub>3</sub>:La<sup>3+</sup> a 400/1 h [Bacci *et al.*, 1993; Scacco *et al.*, 1994; Furetta *et al.*, 2002], los cuales dieron mayor estabilidad a las señales TL de cada perovskita.



**Figura 29. Determinación del tratamiento térmico de sensibilización. Las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.05, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 % mol en polvo se irradiaron a 40 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB). a) Respuesta TL en función de la temperatura del tratamiento térmico realizado por 30 minutos. b) Curvas de brillo de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.5 % mol con diferentes tratamiento térmicos.**

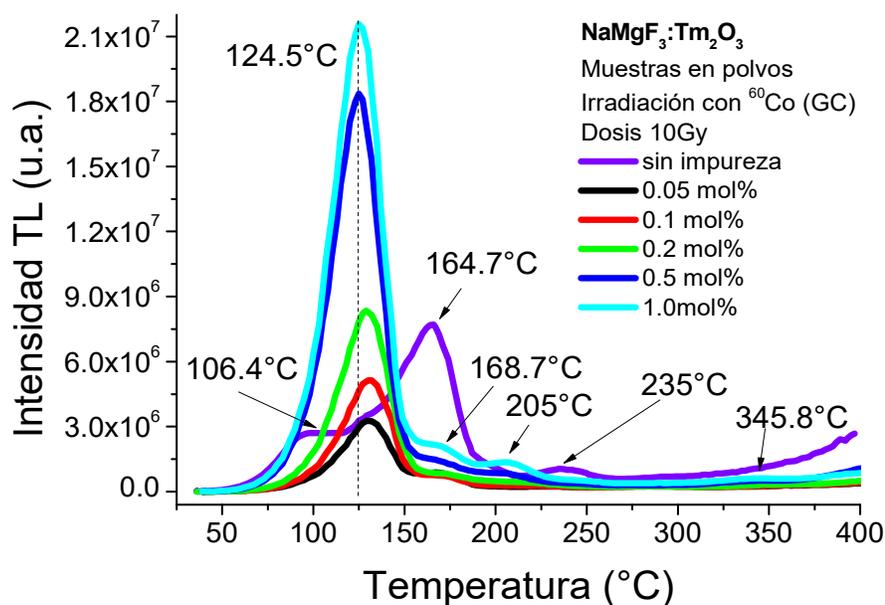
Otros de los aspectos importantes por los cuales se realizó el tratamiento térmico previo a la irradiación, fue porque borramos posible información TL remanente en las muestras de irradiaciones previas. Cada vez que se utiliza el material, debe asegurarse que las condiciones en las que se encuentra sean las mismas inicialmente, ya que se desea que las mediciones tengan la menor variación posible. El material tiene que estabilizarse para que pueda ser reusable después de irradiaciones repetidas, una forma de llevar a cabo lo anterior es con el tratamiento térmico adecuado.

### 3.6.2 Análisis de la estructura de las curvas de brillo

Se realizó la comparación de las curvas de brillo de las diferentes muestras en polvo impurificadas y sin impureza, obtenidas a la misma temperatura de síntesis. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3$  fueron irradiadas a una dosis de prueba de 10 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200), la curva de brillo TL de la muestra sin impureza presentó tres picos TL en 106°C, 165°C y 235°C (Figura 30); el pico TL de 164°C es muy

### 3. Resultados y discusión

ancho, lo que sugiere la presencia de otro pico traslapado. En las curvas de brillo de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  (**Figura 30**) se observan cuatro picos TL en  $125^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$ ,  $205^\circ\text{C}$  y  $345^\circ\text{C}$ , el pico de  $170^\circ\text{C}$  se traslapa con el primer pico TL, por lo cual se ve como un hombro. El primer pico de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  puede provenir del pico traslapado entre los ubicados a  $106^\circ\text{C}$  y  $164^\circ\text{C}$  de  $\text{NaMgF}_3$ , ya que el primero de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  crece y los otros quedan bajo su envolvente. El pico TL a  $346^\circ\text{C}$  se debe a la impureza de tulio dado que éste no se observa en la muestra de  $\text{NaMgF}_3$  sin impureza.

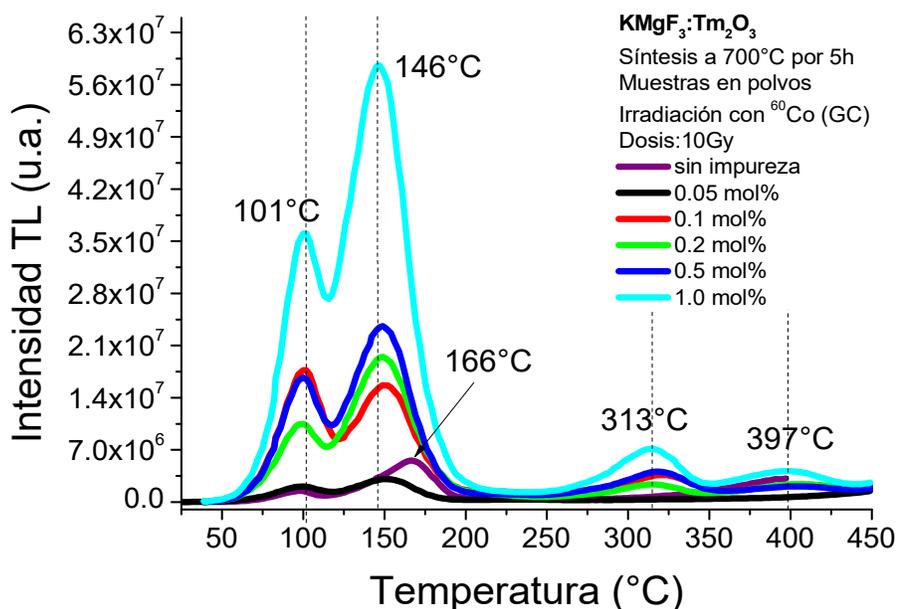


**Figura 30.** Curvas de brillo de las muestras de  $\text{NaMgF}_3$  sin y con impureza, irradiadas a 10 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).

La muestra  $\text{KMgF}_3$  sin impureza presentó tres picos TL en  $99^\circ\text{C}$ ,  $166^\circ\text{C}$  y  $242^\circ\text{C}$  (**Figura 32**), estos se definen mejor que en la perovskita de sodio. En las curvas de brillo de las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  (**Figura 32**), se observan cuatro máximos en  $101^\circ\text{C}$ ,  $146^\circ\text{C}$ ,  $313^\circ\text{C}$  y  $397^\circ\text{C}$ . Se observa que las muestras  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  presentan la misma estructura que la red cristalina anfitriona, sin embargo, cuando se incorpora el tulio aparece el pico en  $313^\circ\text{C}$ . En muestras con 0.05 y 0.1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  se identificó un pequeño hombro del lado derecho del pico en  $146^\circ\text{C}$ , éste hombro se une al pico en  $146^\circ\text{C}$  conforme se incrementa de la dosis de irradiación y la concentración del activador. En el análisis de las curvas TL de muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ , también se encontró un hombro del lado derecho del pico dosimétrico, el cual se une con el aumento de la concentración del

### 3. Resultados y discusión

activador europeo [Furetta *et al.*, 2001]. En las muestras de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$  la intensidad TL es fuertemente dependiente de la concentración de tulio incorporado, esto concuerda con lo reportado en otros materiales [Kui *et al.*, 2006].



**Figura 31. Curvas de brillo de las muestras de  $\text{KMgF}_3$  sin y con impureza, irradiadas a 10 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).**

Los resultados obtenidos en esta parte concuerdan con lo reportado en otros trabajos de perovskitas [Furetta *et al.*, 1990], en donde se encontró que parte de la estructura de las curvas de brillo se debe a la estructura anfitriona. Las perovskitas sin impureza presentan emisión termoluminiscente principalmente debida a defectos generados durante la síntesis del material y a defectos electrónicos provocados por la irradiación de las muestras. En las perovskitas impurificadas se tiene entonces defectos puntuales debidos a la adición de las impurezas de tulio. Es evidente que el tulio favorece la formación y por lo tanto el incremento de ciertos tipos de defectos, ya sea vacancias, trampas para huecos o electrones, dipolos impureza-vacancia y posiblemente centros de recombinación. Lo anterior se ve reflejado en el aumento de la intensidad de los picos TL y la formación de bandas TL a mayor temperatura (345°C y 313°C para las muestras de  $\text{NaMgF}_3$  y  $\text{KMgF}_3$ , respectivamente). Por lo tanto, la impureza de tulio (III) cumplió la función de activar la luminiscencia en las perovskitas y le confiere propiedades de termoluminiscencia para posible aplicación en dosimetría.

### 3. Resultados y discusión

---

Otros grupos han realizado estudios del efecto de la impureza incorporada como  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuF}_3$  en el material de  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$  [Shiran *et al.*, 1995; Gektin *et al.*, 1977], donde la adición de la impureza en forma de óxido aumentó la emisión luminiscente debido a procesos de transferencia de carga del ion de  $\text{O}^{2-}$  hacia la impureza de europio, cuando se adicionó  $\text{EuF}_3$  la luminiscencia disminuyó. Como un trabajo a futuro, se podría investigar este fenómeno en las perovskitas impurificadas con tulio, para lo cual se tendría que modificar el proceso de síntesis.

En el material sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) impurificado con tulio [Lakshmanan *et al.*, 2005], se observó una estructura de la curva TL similar a las que se presentan en esta tesis. Lo anterior se observó cuando el material de  $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$  0.2 % mol es sinterizado a  $700^\circ\text{C}$  e irradiado con luz UV o rayos X a temperatura ambiente, los máximos de las bandas TL fueron a  $125^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  aproximadamente, siendo el primer pico ( $125^\circ\text{C}$ ) el de mayor intensidad TL. Cuando el sulfato se sinterizó a  $1000^\circ\text{C}$ , el segundo pico creció y el primer y tercer pico TL desaparecieron casi por completo.

Son pocos los trabajos de fosfatos analizados por TL, sin embargo el fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ha sido impurificado con tulio [Fukuda *et al.*, 1993]. El  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.03 % peso se irradió con rayos X a temperatura ambiente; en la curva de brillo el primer pico TL con máximo en  $110^\circ\text{C}$  fue el que presentó la mayor intensidad TL, el segundo pico TL que fue muy ancho tuvo su máximo en  $210^\circ\text{C}$  y un tercero que no se ve fácilmente, tiene su máximo en  $300^\circ\text{C}$ . La curva de brillo del material de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tm}_2\text{O}_3$  es poco similar a la obtenida en este trabajo para la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ , donde los máximos de los picos TL están en  $124^\circ\text{C}$ ,  $168^\circ\text{C}$ ,  $205^\circ\text{C}$  y  $345^\circ\text{C}$ . Para la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  sólo se observa que el tercer pico TL coincide con el tercer pico TL de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tm}_2\text{O}_3$ , situado en  $300^\circ\text{C}$  y del cual se ha dicho que en  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se debía a la impureza de tulio.

Otro material que ha sido ampliamente estudiado debido a su abundancia en la naturaleza ha sido el fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) o como se conoce en mineralogía, la fluorita, comercialmente fue conocido como TLD-300. Este material ha sido impurificado de forma controlada con toda la serie de elementos de tierras raras y muchos otros metales de transición. En particular, cuando el Tm está en la red del  $\text{CaF}_2$  y es expuesto a radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  o rayos X a temperatura ambiente, las curvas de brillo tienen 5 máximos en  $150^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$  [Lakshmanan *et al.*,

### 3. Resultados y discusión

---

1981], los dos primeros picos fueron de mayor intensidad TL. En comparación con las curvas de brillo obtenidas en esta tesis, se observan picos comunes con el CaF<sub>2</sub>:Tm, situados en 150°C, 300°C y 370°C.

Al comparar las curvas TL de las perovskitas sintetizadas en esta tesis con las curvas TL de los materiales presentados anteriormente, se puede decir que la impureza de tulio puede generar defectos que se encuentran en común en diferentes estructuras cristalinas. La energía necesaria para liberar o recombinar estos defectos dependerá del tipo de red cristalina en cuestión, lo cual se puede ver como un desplazamiento en los picos TL o en el aumento de la intensidad de emisión. Es importante decir, que la red anfitriona por si misma tendrá su curva de brillo característica, la cual puede ser modificada ligeramente o drásticamente por la impureza añadida, ya que las curvas TL se deben a la distribución de “trampas” en la banda prohibida del material y dependerán del tipo de ion impureza en la red cristalina.

Con los análisis realizados con la TL en este trabajo no se puede decir cuál es la contribución de los diferentes defectos que forman las curvas de brillo en las perovskitas sintetizadas, para esto sería necesario hacer algunos de los mismos experimentos de absorción óptica, RL y TL pero a temperatura baja (77 K). Con esto se obtendría información más fina sobre relación de los defectos con los máximos TL en las curvas de brillo, sin embargo, lo anterior no está dentro de los objetivos de este trabajo, pero es un trabajo a seguir en el futuro.

Después de irradiar las muestras con <sup>60</sup>Co (GC-200) y analizar la forma de la curva de brillo, se realizó la comparación de las curvas TL a una misma dosis con diferentes energías de la radiación, es decir, fotones gamma de <sup>137</sup>Cs y <sup>60</sup>Co y partículas beta de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y (**Figura 32 y 33**).

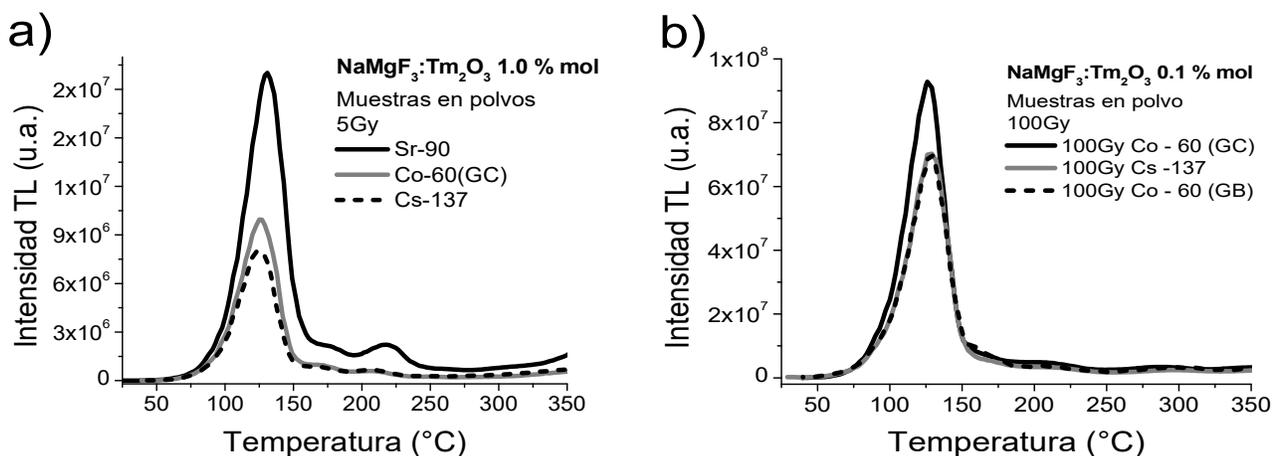


Figura 32. Comparación de las curvas de brillo de las muestras de NaMgF<sub>3</sub> con impureza. a) muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1% mol irradiada a 5 Gy y b) muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol irradiada a 100 Gy. Se irradió con <sup>60</sup>Co (GC-200 y GB), <sup>137</sup>Cs (GC-3000) y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

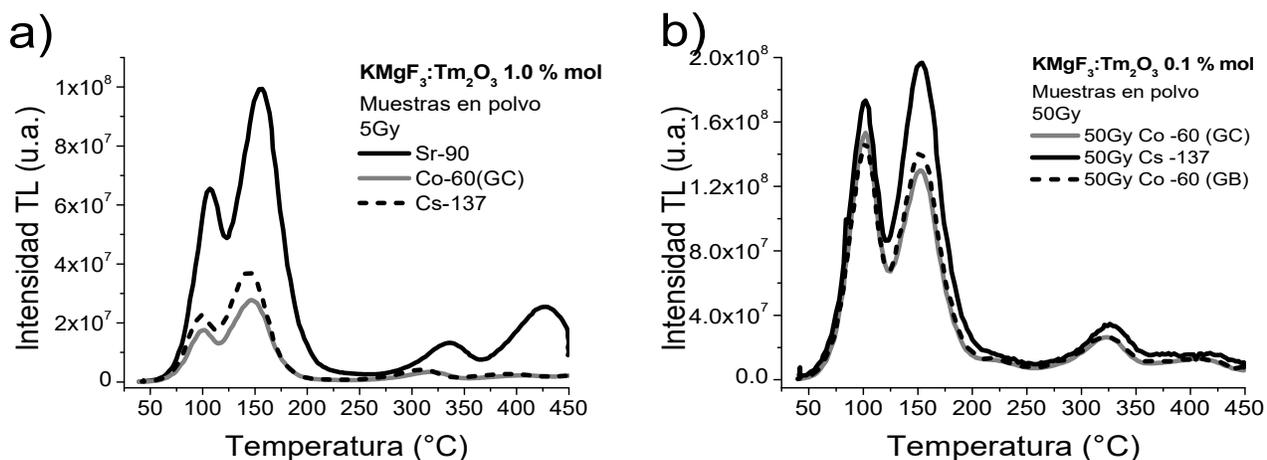


Figura 33. Comparación de las curvas de brillo de las muestras de KMgF<sub>3</sub> con impureza. a) muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol irradiada a 5 Gy y b) muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol irradiada a 50 Gy. Se irradió con <sup>60</sup>Co (GC-200 y GB), <sup>137</sup>Cs (GC-3000) y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

Las curvas de brillo TL obtenidas para la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol (Figura 32 a)), cuando se irradió a 5 Gy con fotones gamma y partículas beta de <sup>60</sup>Co (GC-200) y <sup>137</sup>Cs (GC-3000) y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y no mostraron cambios en la forma o estructura, también a dosis altas (100 Gy) con fotones gamma de <sup>60</sup>Co (GB y GC-200) y <sup>137</sup>Cs (GC-3000) (Figura 32 b)) se presentó el mismo comportamiento.

Las curvas de brillo TL obtenidas para la muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol (Figura 33 a)) cuando se irradió a 5 Gy con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>60</sup>Co (GC) y <sup>137</sup>Cs no presentaron cambios, también a dosis

### 3. Resultados y discusión

---

altas (50 Gy) cuando se irradió con  $^{60}\text{Co}$  (GB- y GC-200) y  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000) se siguió la misma tendencia (**Figura 33 b**).

En ambas perovskitas es evidente que la forma de las curvas TL es la misma independientemente si se irradia con fotones gamma o partículas beta, y aun cuando la razón de dosis de los irradiadores y fuentes es diferente entre sí,  $^{60}\text{Co}$  (de 0.1662 Gy/ min en Gammacell-200 y 5.9364 Gy/min en Gammabeam PT),  $^{137}\text{Cs}$  (10.82 Gy/min) y  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (16.78801 mGy/min). Las diferencias se encuentran en variaciones de la intensidad TL cuando de utilizan las diferentes fuentes de irradiación, esto puede deberse tanto a las diferentes razones de dosis [Cruz-Zaragoza *et al.*, 2010] así como posiblemente a los tipos de energías de la radiación. Por ejemplo, el  $^{60}\text{Co}$  emite dos fotones gamma, uno de 1.173 MeV y otro de 1.332 MeV, mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  sólo emite un fotón gamma de 0.661 MeV, este último tiene casi la mitad de la energía de uno de los fotones gamma del  $^{60}\text{Co}$ . En tanto que el  $^{90}\text{Sr}$  emite partículas beta con energía de 0.546 MeV aunque es altamente ionizante, es por esto que la intensidad de las curvas TL fue mayor al irradiar con esta última fuente. En este trabajo sólo se utilizaron fotones gamma y partículas beta, los cuales tienen una transferencia lineal de energía baja (del inglés Linear energy transfer, LET), aunque de importancia en microdosimetría y en irradiación de tejido o medio acuoso [Orton, 1986]. Queda claro que las formas de las curvas de brillo de las diferentes perovskitas no tienen una dependencia con respecto a la energía del fotón. Esta es una condición deseable que debe cumplir un material para fines de dosimetría termoluminiscente.

También se realizó la comparación de la estructura de las curvas de brillo de ambas perovskitas impurificadas con el dosímetro de LiF:Mg,Ti con nombre comercial TLD-100. Para esto se realizó el mismo protocolo de calentamiento a 300°C/30 minutos, se irradió a 500 mGy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y la medida TL se hizo hasta 250°C. Las curvas de brillo se presentan en el **Apéndice IV**. El TLD-100 presentó cinco máximos en 68°C (pico 1), 124°C (pico 2), 163°C (pico 3), 194°C (pico 4) y 215°C (pico 5).

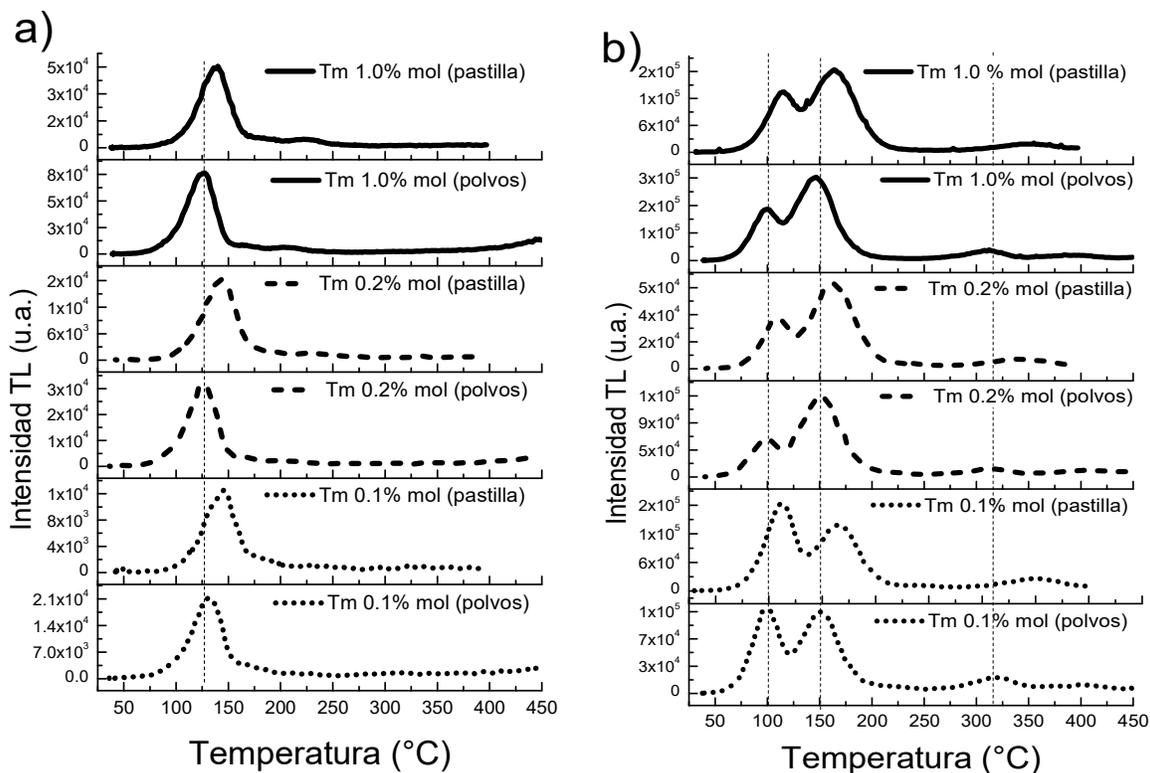
En los estudios reportados de LiF y los realizados en este trabajo de tesis de las perovskitas, se puede decir que ambos materiales no presentan buena sensibilidad a la radiación cuando no tienen impurezas en sus redes cristalinas. Se sabe que el LiF impurificado con  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  se lleva a cabo la asociación de impurezas con vacancias, a lo cual se le llama dipolos impureza-vacancia. Se cree que

estos dipolos (Mg-V<sub>Li</sub>) probablemente estén vinculados a los picos 2 y 3 de la respectiva curva de brillo, los picos 4 y 5 se han asociado a la formación de agregados dipolares, en especial trímeros (3Mg-V<sub>Li</sub>) [Agullo-Lopez *et al.*, 1988]. Se ha sugerido que los trímeros se forman durante el calentamiento que genera la TL cuando las velocidades de calentamiento son de aproximadamente 2°C/s [Seth *et al.*, 2012]. En las curvas de brillo del TLD-100 se observa que su estructura es compleja en comparación con las curvas de brillo que se obtuvieron en las perovskitas, esto puede representar una ventaja de los materiales que se prepararon en esta tesis con respecto al dosímetro comercial TLD-100. Otra ventaja de la perovskita de potasio, cuando presenta 1.0 % mol de tulio, es que su sensibilidad es 2.65 veces mayor con respecto al TLD-100, esto cuando se irradia con radiación ionizante de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

#### 3.6.3 Análisis de las curvas de brillo de las muestras en pastillas

Al comparar las curvas de brillo de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, 0.2 y 1.0 % mol y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, 0.2 y 1.0 % mol (**Figura 34**) cuando los polvos se aglomeraron con Politetrafluoroetileno (PTFE), los máximos de las curvas TL tienen un desplazamiento hacia mayor temperatura (aproximadamente 10°C) cuando se irradia a dosis bajas y alta, además, la intensidad TL disminuye debido en parte a la menor masa de la perovskita respecto al PTFE, se hizo una mezcla con relación 1:3 de muestra y PTFE, respectivamente.

El propósito que tiene hacer pastillas de los materiales, es que son de fácil manipulación y evita pérdida de masa de las muestras en comparación al material en polvo. La desventaja que presentan las pastillas con PTFE, es que no se pueden calentar a temperaturas mayores de 400°C, debido a que el PTFE se reblandece. Por lo cual, las pastillas no son útiles cuando los tratamientos térmicos están por arriba de la temperatura de reblandecimiento del PTFE. Para ambas perovskitas, las curvas de brillo determinadas a dosis bajas (<5 Gy) presentaron una banda ancha debida al PTFE, la cual empezó a crecer a partir de 275°C, su intensidad fue mayor que la intensidad de los picos TL de las muestras. Por lo anterior, el parámetro de temperatura máxima del equipo TL se tuvo que cambiar a 250°C para dosis bajas (<5 Gy). Además, se observó que después de diferentes ciclos de calentamiento e irradiación de las pasillas, el PTFE se dañaba, ya que al concluir algunos experimentos su coloración final era poco oscura.



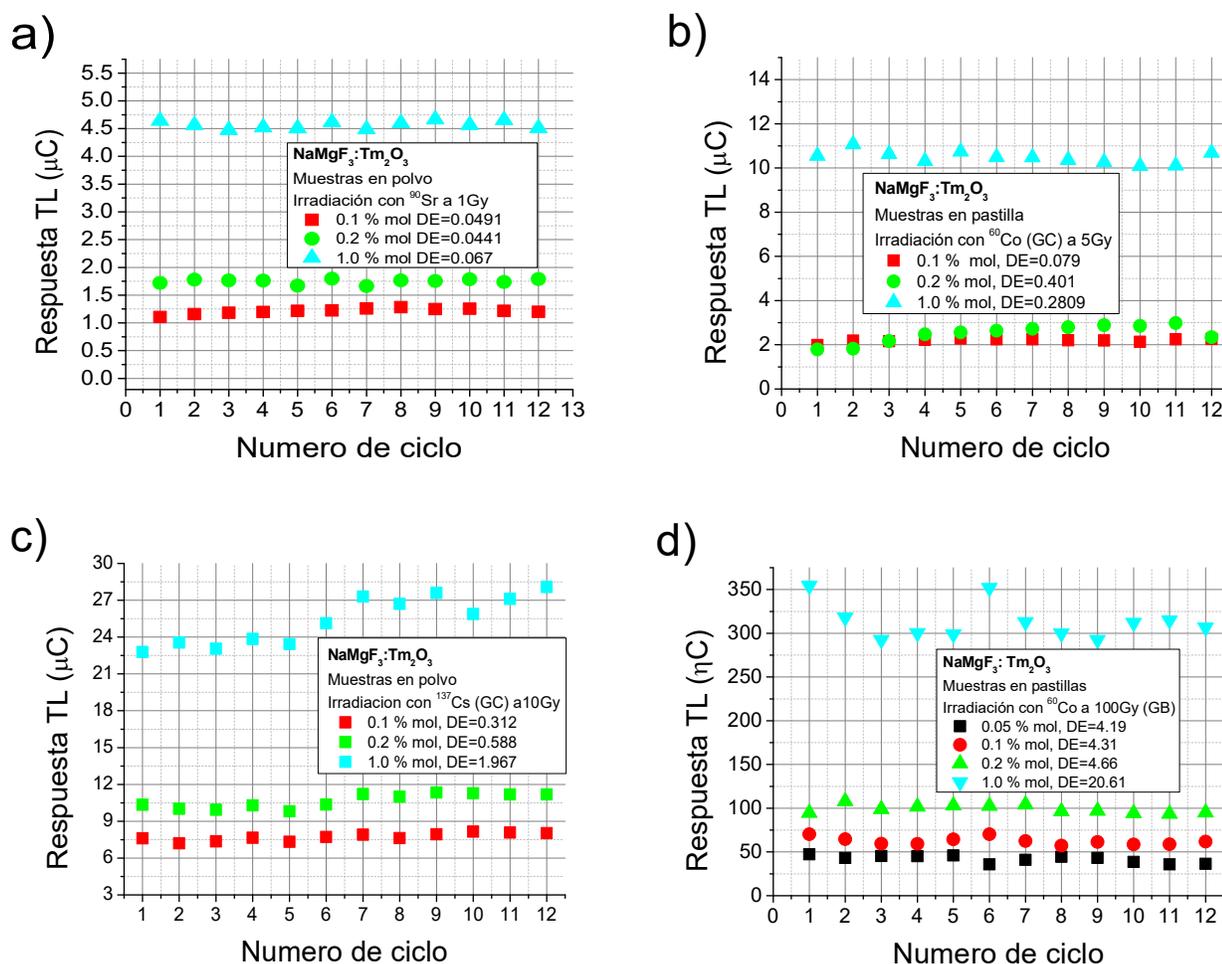
**Figura 34. Curvas de brillo de las muestras en pastilla (muestra+PTFE) y en polvos de a) NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y b) KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se irradió a 40 Gy con <sup>60</sup>Co (GB). Muestras sin tratamiento térmico previo a la irradiación.**

### 3.6.4 Repetibilidad de la señal TL

En las medidas de repetibilidad de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo y en pastilla (**Figura 35**) se observa que la muestra con 1.0 % mol de tulio es la que presenta mayor desviación estándar (DE), comparado con las otras concentraciones, esto se presenta en muestras en polvo como en muestras aglomeradas con teflón.

En la **Tabla 9** se presentan los valores de desviación estándar (DE), así como los coeficientes de variación (CV) determinados en los diferentes experimentos de repetibilidad. Al analizar estos valores de CV, se puede decir que la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol presentó la mejor repetibilidad en el intervalo de irradiación de 1-10 Gy, sin embargo a dosis de 100 Gy la repetibilidad disminuye debido a que el CV aumenta hasta casi 7 %. Para la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol, se observa que sólo cuando se irradió a 5 Gy con <sup>60</sup>Co la repetibilidad disminuye (CV de 16 %), en otros experimentos se tuvo buena repetibilidad (CV entre 2.5-5.5 %).

### 3. Resultados y discusión



**Figura 35. Repetibilidad de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones, muestras en polvos y en pastillas. Cada ciclo consistió en el calentamiento a 300°C/30 min, irradiación y medida TL. a) irradiación a 1 Gy con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, b) irradiación a 5 Gy con <sup>60</sup>Co (GC-200), c) irradiación a 10 Gy con <sup>137</sup>Cs (GC-3000) y d) irradiación a 100 Gy con <sup>60</sup>Co (GB).**

En el caso de la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol, se observa buena repetibilidad sólo a dosis entre 1-5 Gy (CV es menor del 3 %), a dosis de 10 Gy y 100 Gy no se obtuvo buena repetibilidad. Para las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dosis bajas (1-5 Gy) se obtuvo mejor repetibilidad en comparación de cuando se irradió a dosis altas (10-100 Gy). Sólo en el experimento de la **Figura 35 a)** se obtuvieron valores de CV menores del 7.5 % en las tres muestras.

En las medidas de repetibilidad de las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se siguió el mismo tratamiento que con las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Después se realizaron modificaciones al protocolo descrito anteriormente, para borrar el primer pico (127 °C) de menor temperatura con el objetivo de mejorar la repetibilidad de las muestras. Ese pico TL es inestable térmicamente y con el tiempo su

### 3. Resultados y discusión

señal decae rápidamente. Por lo general, en las curvas de brillo los picos a baja temperatura son atribuidos a la formación de dipolos impureza-vacancia en el sólido que pueden también agregarse e influir en la emisión TL como trampas poco profundas, es decir de baja energía de activación en la banda prohibida del material.

**Tabla 9. Determinación del coeficiente de variación (CV) de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 12 ciclos de repetibilidad.**

Irradiación	NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DE	Promedio	CV %
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y a 1 Gy	0.1 % mol	0.049	1.211	4.051
	0.2 % mol	0.044	1.748	2.52
	1.0 % mol	0.067	4.565	1.467
<sup>60</sup> Co a 5Gy	0.1 % mol	0.079	2.198	3.594
	0.2 % mol	0.401	2.502	16.027
	1.0 % mol	0.280	10.481	2.748
<sup>137</sup> Cs a 10Gy	0.1 % mol	0.312	7.713	4.051
	0.2 % mol	0.588	10.662	5.518
	1.0 % mol	1.967	25.37	7.756
<sup>60</sup> Co a 100Gy	0.05 % mol	4.198	41.837	10.034
	0.1 % mol	4.317	62.333	6.925
	0.2 % mol	4.669	99.049	4.713
	1.0 % mol	20.619	312.950	6.588

En las medidas de repetibilidad de las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo y en pastilla (**Figura 36**) se observa que las muestras se sensibilizaron con cada ciclo de repetibilidad, este fenómeno es más evidente cuando no se realizó el blanqueo térmico en las muestras con 1.0 % mol de tulio. El aumento de la respuesta TL había sido atribuido al primer pico TL, fue por esta razón que se decidió borrarlo de las curvas de brillo. El aumento de la respuesta TL con cada ciclo de irradiación también fue observado por el grupo de Furetta, en muestras de KMgF<sub>3</sub>:Ce [Furetta *et al.*, 2001] con 0.24, 0.5, 1.0 y 1.5 % mol de Ce, sin embargo no dieron una explicación de tal fenómeno.

Al borrar el primer pico TL (**Figura 36 a**) y **c**) el CV fue menor del 6.5 %, al comparar las mediciones en las que se irradió con gammas de <sup>60</sup>Co a la misma dosis y con la misma razón de dosis, se observa que el borrado térmico mejoró drásticamente la repetibilidad de las muestras a dosis de 5 Gy (**Figura 36 b**) y **c**). Sin embargo, cuando se irradió con <sup>137</sup>Cs (**Figura 36 d**) no se tuvo buena repetibilidad de las muestras a partir del ciclo 6, aun cuando se realizó el borrado del primer

### 3. Resultados y discusión

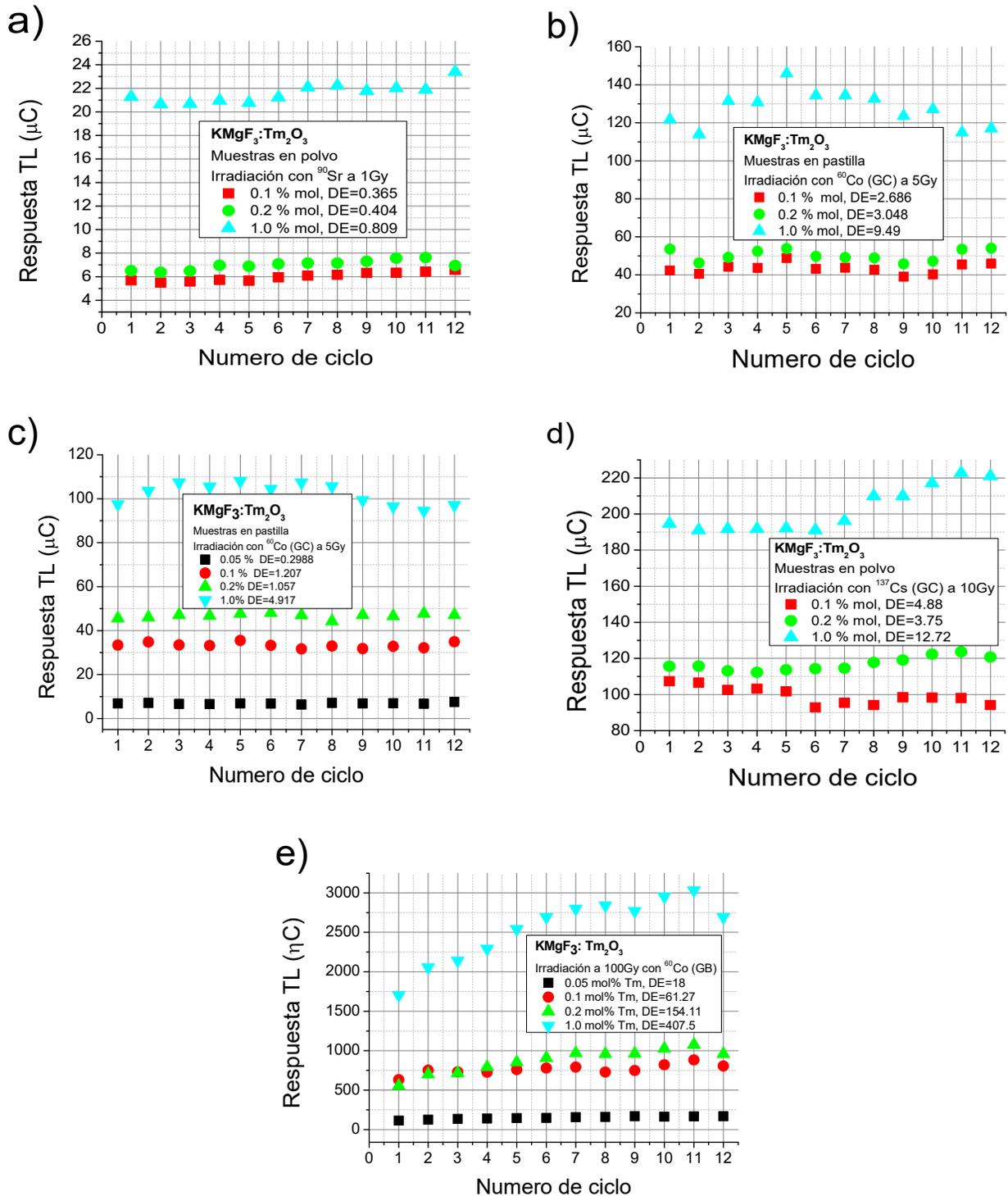


Figura 36. Repetibilidad de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones, muestras en polvos y en pastillas. Cada ciclo consistió en el calentamiento a  $300^\circ\text{C}/30$  min, irradiación y medida TL. a) irradiación a 1 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y borrado térmico a  $100^\circ\text{C}/3$  min del primer pico, b) irradiación a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200), c) irradiación a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) y borrado térmico a  $100^\circ\text{C}/3$  min, d) irradiación a 10 Gy con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000) y borrado térmico a  $100^\circ\text{C}/3$  min y e) irradiación a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB).

### 3. Resultados y discusión

---

pico TL. Esto se puede deber a procesos de transferencia de cargas cuando se realiza el blanqueo térmico a 100°C, ya que al ser liberadas éstas pueden ser nuevamente atrapadas pero por vacancias disponibles o trampas más profundas, lo cual se vería reflejado en el aumento de la intensidad de los picos TL de mayor temperatura. Otra posibilidad es la formación de dipolos impureza-vacancia como en el caso presentado antes del LiF: Mg, Ti. También se sabe que los centros F pueden perder sus electrones por excitación térmica, generando una vacancia negativa [Popov, 2010] y posiblemente participan también en las recombinaciones para las emisiones TL. Es posible que la sensibilización de las muestras también se deba a que el material no se estabiliza bien entre cada ciclo de repetibilidad, es probable que si se hiciera una lectura por día se tendría una mejor repetibilidad. Por cuestiones de tiempo estos experimentos se realizaron de forma continua en el mismo día, sin embargo en la vida real un material para dosimetría no se utiliza constantemente en un mismo día. En este proceso del aumento de la señal TL para la repetibilidad, todavía falta más por investigar en este tipo de material.

Los valores de DS y CV para las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se presentan en la **Tabla 10**. Al analizar los valores se observa que la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol tuvo la mejor repetibilidad en el intervalo de irradiación de 1-10 Gy ya que el CV es menor a 6.5 %. Para la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2 % mol, el CV también es menor de 6.1 %, y para la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se tuvo un CV menor a 6.3 %, lo anterior sólo para las muestras a las cuales se les borró el primer pico TL y que se irradiaron en el intervalo de 1-10 Gy. En general, para las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  a dosis alta de 100 Gy no se tuvo buena repetibilidad, sin embargo esta podría mejorarse con el borrado del primer pico TL.

Para ambas perovskitas,  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se tuvo la mejor repetibilidad en el intervalo de 1-10 Gy al irradiar con rayos gamma o partículas beta. En el caso de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  el porcentaje de CV se mejora sustancialmente cuando se elimina el primer pico TL, el cual como se dijo antes, probablemente se deba a defectos dipolares impureza-vacancia generados en el material, esto conforme a lo reportado para otro tipo de estructuras cristalinas [Camacho *et al.*, 1988; Delgado y Gómez Ros, 1990; Prado *et al.*, 1999; González *et al.*, 2013].

**Tabla 10. Determinación del coeficiente de variación (CV) de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  durante 12 ciclos de repetibilidad.**

Irradiación	$\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$	DE	Promedio	CV %
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a 1 Gy y blanqueo térmico a 100°C/3min	0.1 % mol	0.365	5.998	6.085
	0.2 % mol	0.404	7.003	5.768
	1.0 % mol	0.809	21.571	3.750
$^{60}\text{Co}$ a 5Gy	0.1 % mol	2.686	43.29	6.2
	0.2 % mol	3.048	50.28	6.06
	1.0 % mol	9.49	127.32	7.45
$^{60}\text{Co}$ a 5Gy y blanqueo térmico a 100°C/3min	0.05 % mol	0.298	6.84	4.36
	0.1 % mol	1.207	33.31	3.62
	0.2 % mol	1.057	46.76	2.26
	1.0 % mol	4.917	102.27	4.8
$^{137}\text{Cs}$ a 10 Gy y blanqueo térmico a 100°C/3min	0.1 % mol	4.889	99.403	4.918
	0.2 % mol	3.753	116.891	3.210
	1.0 % mol	12.722	202.383	6.286
$^{60}\text{Co}$ a 100 Gy	0.05 mol %	18	149.458	12.041
	0.1 mol %	61.276	764.021	8.020
	0.2 mol %	154.117	872.613	17.661
	1.0 mol %	407.517	2543.745	16.02

### 3.6.5 Respuesta TL en función de la dosis

El análisis de la respuesta TL en función de la dosis de irradiación se realizó a dosis bajas y altas de partículas beta y fotones gamma de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente, se utilizaron muestras en polvo y aglomeradas con teflón.

La forma de las curvas de brillo de la muestra de  $\text{NaMgF}_3$  sin impureza, cuando se irradió con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) en el intervalo de 10-150 Gy (**Figura 37 a**)), se mantienen conforme aumenta la dosis de irradiación, sin embargo en la figura es evidente que no hay una respuesta lineal conforme aumenta la dosis (**Figura 37 b**)). La eficiencia y estabilidad de un material para fines de dosimetría se puede mejorar con tratamientos térmicos y con la adición de impurezas que funcionen como activadores de la luminiscencia, de ahí la importancia de diseñar materiales que sirvan como fósforos.

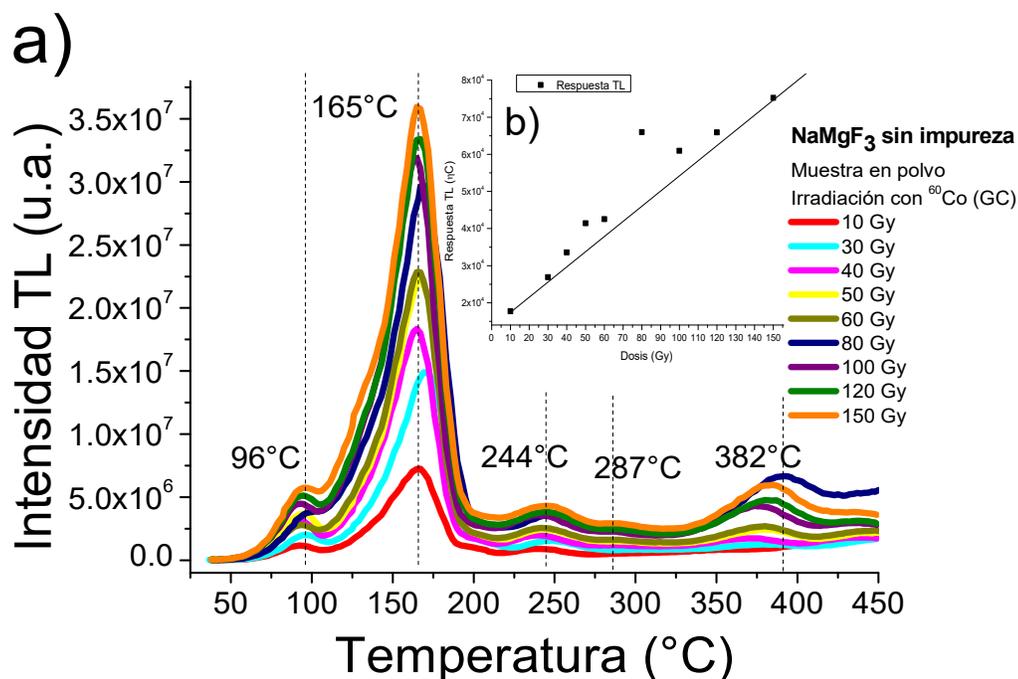


Figura 37. Curvas de brillo de  $\text{NaMgF}_3$  en polvo sin impureza, se irradió en el intervalo de 10-150 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).

Es evidente que cuando se adicionan los iones de tulio (III) la emisión luminiscente aumenta, ya que generamos nuevos defectos y aumentamos la población de los que ya estaban presentes en la red cristalina anfitriona. Los tratamientos térmicos también tienen un rol fundamental al estabilizar las señales que se obtienen, debido a que con cada tratamiento térmico se pretende tener la misma cantidad de vacancias disponibles en cada ciclo en el cual se utiliza el material.

El análisis a dosis bajas (menores a 5 Gy) se realizó con partículas beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol y 0.2 % mol en el intervalo de 5-1000 mGy y para las muestras con 1.0 % mol el intervalo de irradiación fue de 5-5000 mGy. En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, siendo la de mejor repetibilidad a 5 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , se observa que las curvas de brillo crecen conforme aumenta la dosis de irradiación y los máximos de los picos TL se mantienen a las temperaturas descritas en la sección de análisis de las curvas de brillo (Figura 38). El pico de menor temperatura (125°C) es el que más crece en toda la curva de brillo.

### 3. Resultados y discusión

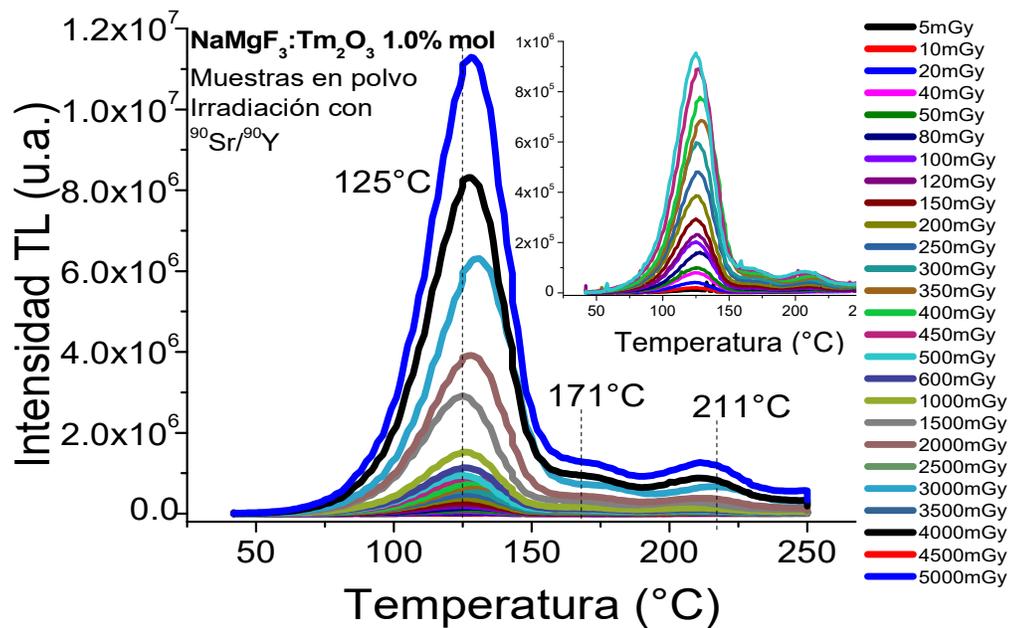


Figura 38. Curvas de brillo de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 5-5000 mGy con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

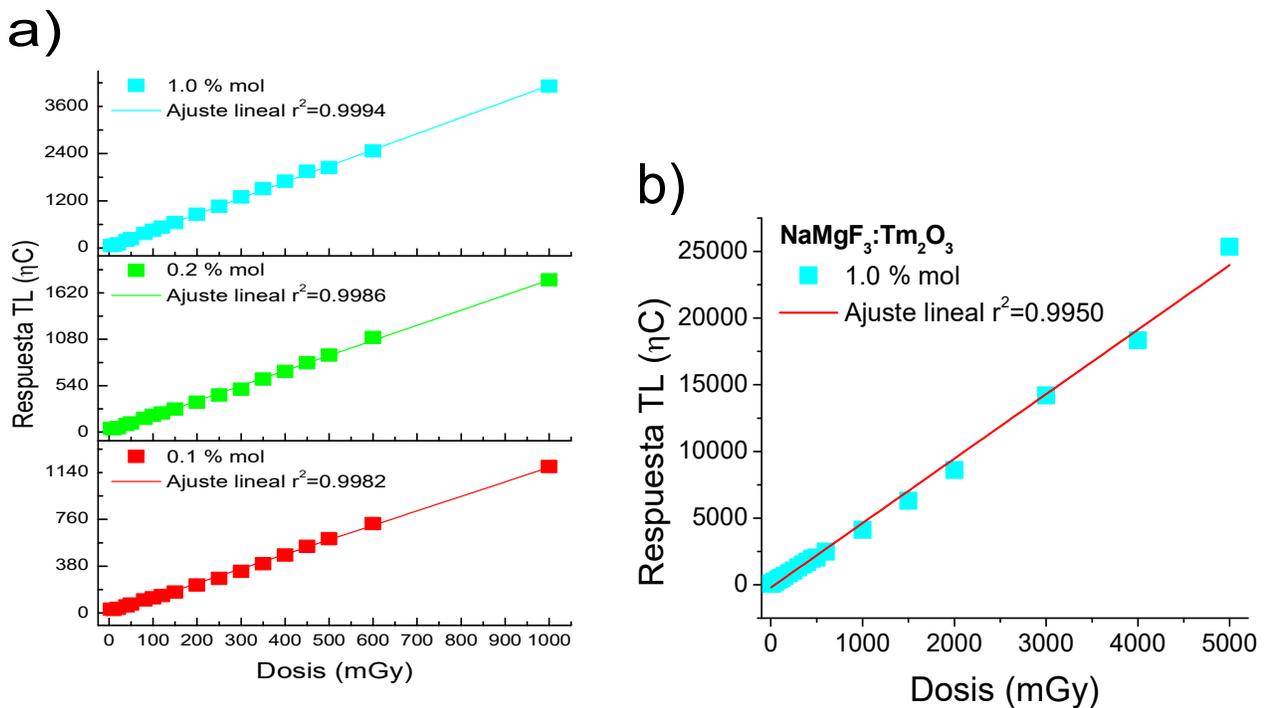


Figura 39. a) Región lineal en el intervalo de 5-1000 mGy para NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo a diferentes concentraciones de tulio y b) región lineal en el intervalo 5-5000 mGy para NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol.

### 3. Resultados y discusión

---

En la **Figura 39 a)** se presentan las regiones lineales de las tres muestras hasta 1000 mGy. Debido al tiempo largo para lograr 1 Gy, solamente se continuó aumentando la dosis de irradiación en la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol (**Figura 39 b)**). Se obtuvo buena linealidad en el intervalo de 5-1000 mGy, los valores de los ajustes lineales ( $r^2$ ) están entre 0.998-0.999 en las tres muestras. Si se aumenta la dosis de irradiación de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol y 0.2 % mol, esperaríamos tener una tendencia similar a la encontrada en la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.

En la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, siendo la de mejor repetibilidad a 5 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , se observa el aumento de la intensidad TL de las curvas de acuerdo al incremento de la dosis de irradiación (**Figura 40**). En general, los picos TL en 102°C y 148°C son los que más crecen con el aumento de la dosis de irradiación. En el intervalo lineal de 5-1000 mGy para las diferentes muestras mencionadas anteriormente (**Figura 41 a)**), se observa que los valores de los ajustes lineales son cercanos a 0.99, lo cual sugiere buena tendencia lineal en el intervalo estudiado, sin embargo este coeficiente es menor que el determinado en las perovskitas de sodio.

Para la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se continuó analizando la linealidad hasta 5000 mGy (**Figura 41 b)**), en este intervalo se mantiene buena linealidad, lo que sugiere que las otras muestras con diferentes concentraciones de tulio podrían tener un comportamiento similar. Para las muestras analizadas de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  no se observó saturación en el intervalo de irradiación analizado de dosis bajas.

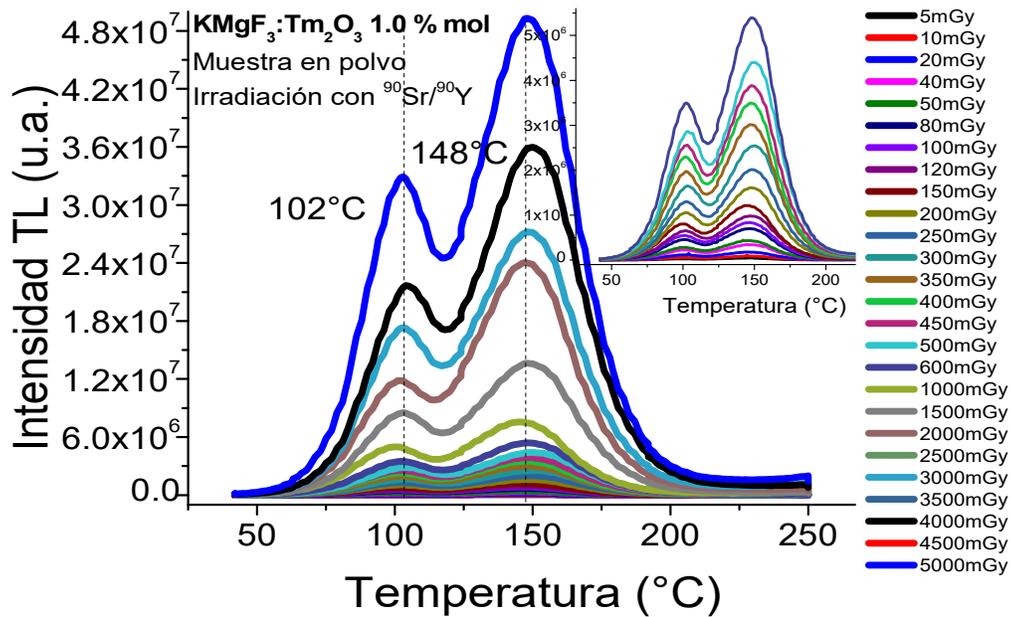


Figura 40. Curvas de brillo de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 5-5000 mGy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

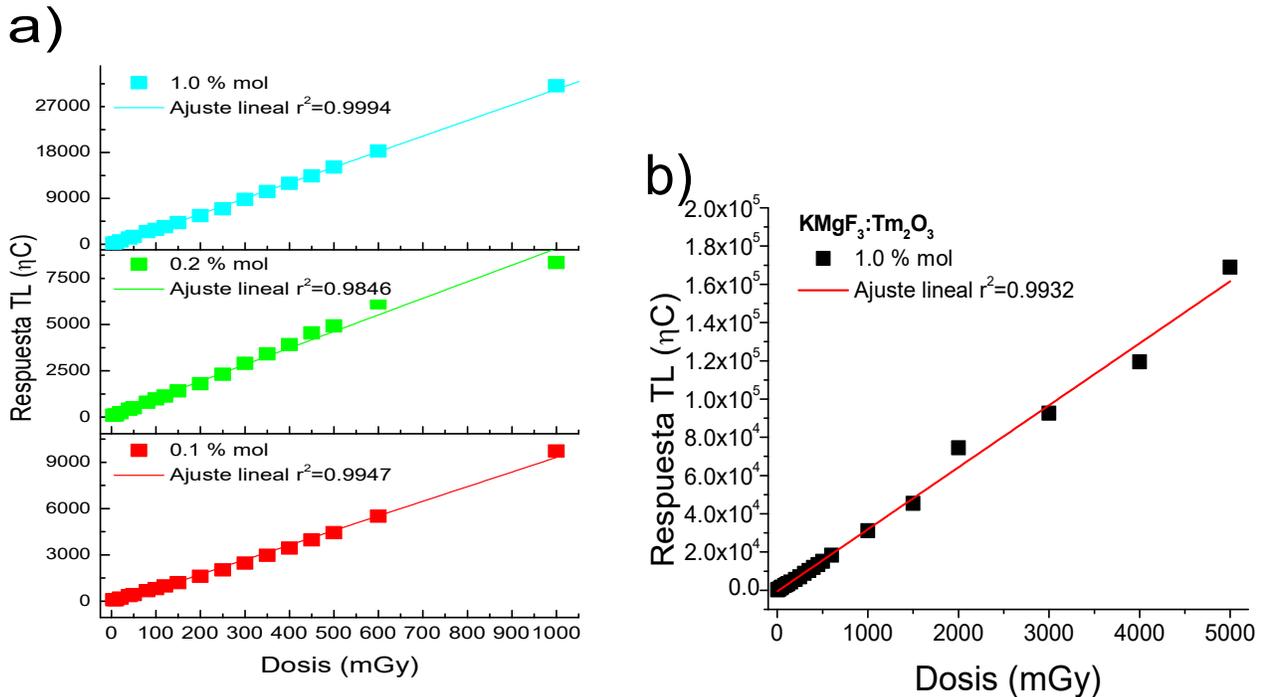
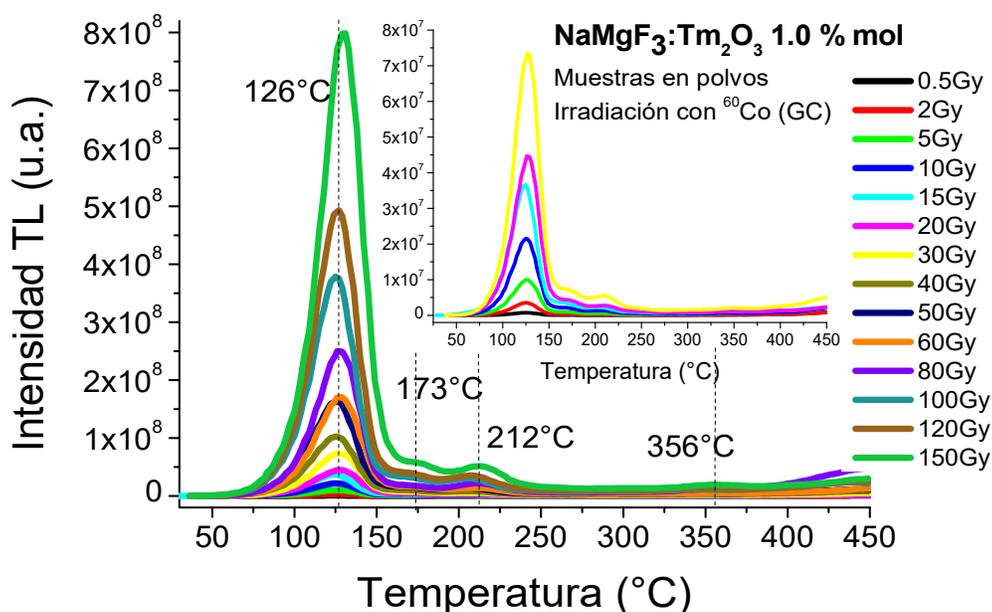


Figura 41. a) Región lineal en el intervalo de 5-1000 mGy para  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en polvo a diferentes concentraciones de tulio, y b) región lineal en el intervalo de 5-5000 mGy para  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.

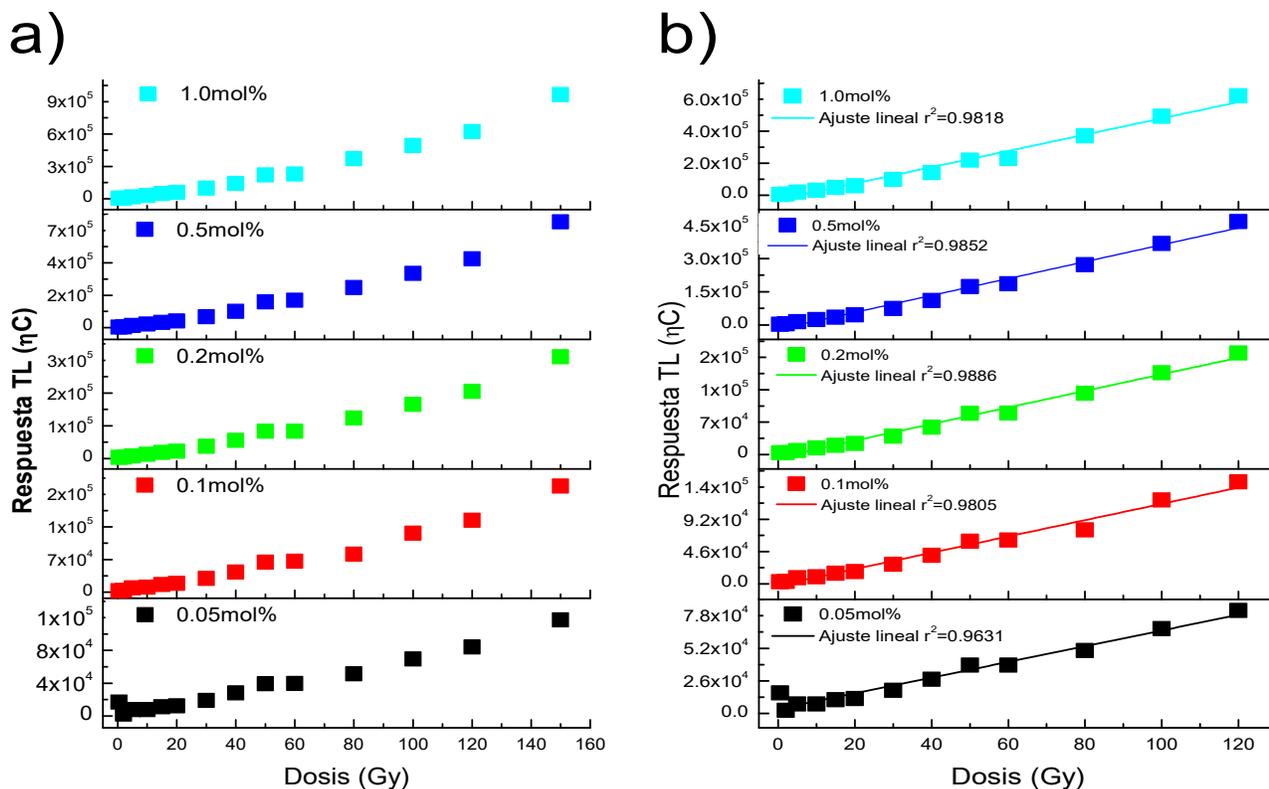
### 3. Resultados y discusión

Debido a que las muestras presentaron buenos resultados a dosis menores de 5 Gy, sin presentar saturación de las curvas de brillo, se continuó el estudio a dosis más altas pero con rayos gamma.

Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) en el intervalo de 0.5-150 Gy y de 0.5-50 Gy, respectivamente. La muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, presentó la mejor repetibilidad a 5 Gy de  $^{60}\text{Co}$  (GC-200), se observa que el aumento de la intensidad TL fue conforme se incrementó la dosis (**Figura 42**). Se observa que los picos identificados en la sección de análisis de las curvas de brillo se mantienen y crecen. En el intervalo de irradiación de 0.5-150 Gy (**Figura 43 a**) no se observó saturación de la respuesta TL en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ , la región lineal quedó comprendida en el intervalo de 0.5-120 Gy (**Figura 43 b**), los valores de los ajustes lineales fueron menores a 0.99.



**Figura 42.** Curvas de brillo de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 0.5-150 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).



**Figura 43. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 0.5-150 Gy para la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup>Co (GC-200), b) Región lineal de 0.5-120 Gy.**

Para las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el intervalo de dosis fue menor que en las perovskitas de sodio debido que el tubo fotomultiplicador del Equipo TL se saturó a 60 Gy, por lo cual se utilizó un filtro de 1000:1 para atenuar la intensidad de emisión luminiscente. La muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol presentó la mejor repetibilidad a 5 Gy de <sup>60</sup>Co (GC-200), se observa que las curvas TL crecen con el incremento de la dosis (**Figura 44**), los picos TL se mantienen en las temperaturas ya mencionadas. Los máximos en 101°C y 154°C son los que más crecen conforme aumenta la dosis de irradiación, debido a esto el pico TL identificado en 220°C queda por debajo de la envolvente del segundo pico TL. En el intervalo de irradiación (0.5-50 Gy) de las muestras de KMgF<sub>3</sub> a diferentes concentraciones de tulio no se presentó saturación de la respuesta TL (**Figura 45 a**), los intervalos de linealidad quedaron comprendidos entre 0.5 Gy hasta 40 Gy (**Figura 45 b**), los valores de los ajustes lineales calculados se encuentran entre 0.97-0.99. Estos valores del ajuste lineal disminuyen en comparación con los valores determinados cuando se irradió con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

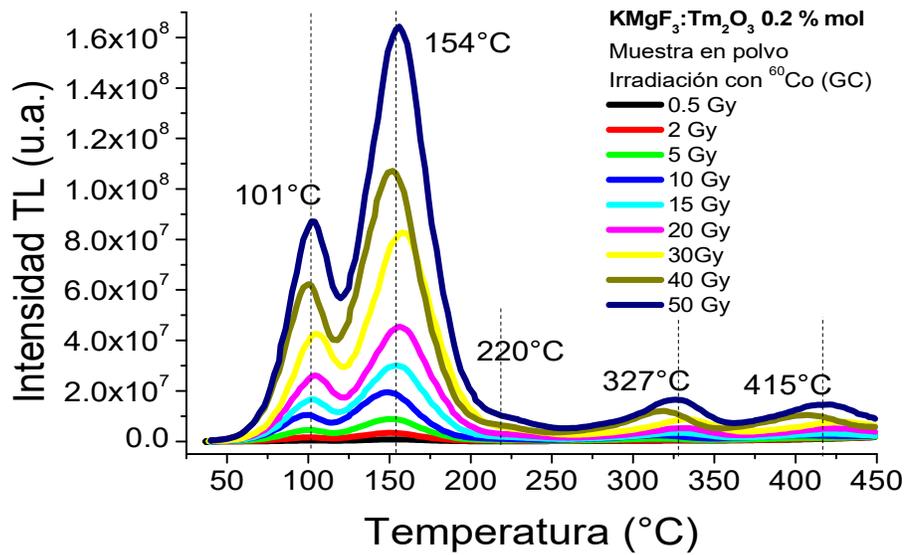


Figura 44. Curvas de brillo de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 0.5-50 Gy con <sup>60</sup>Co (GC-200).

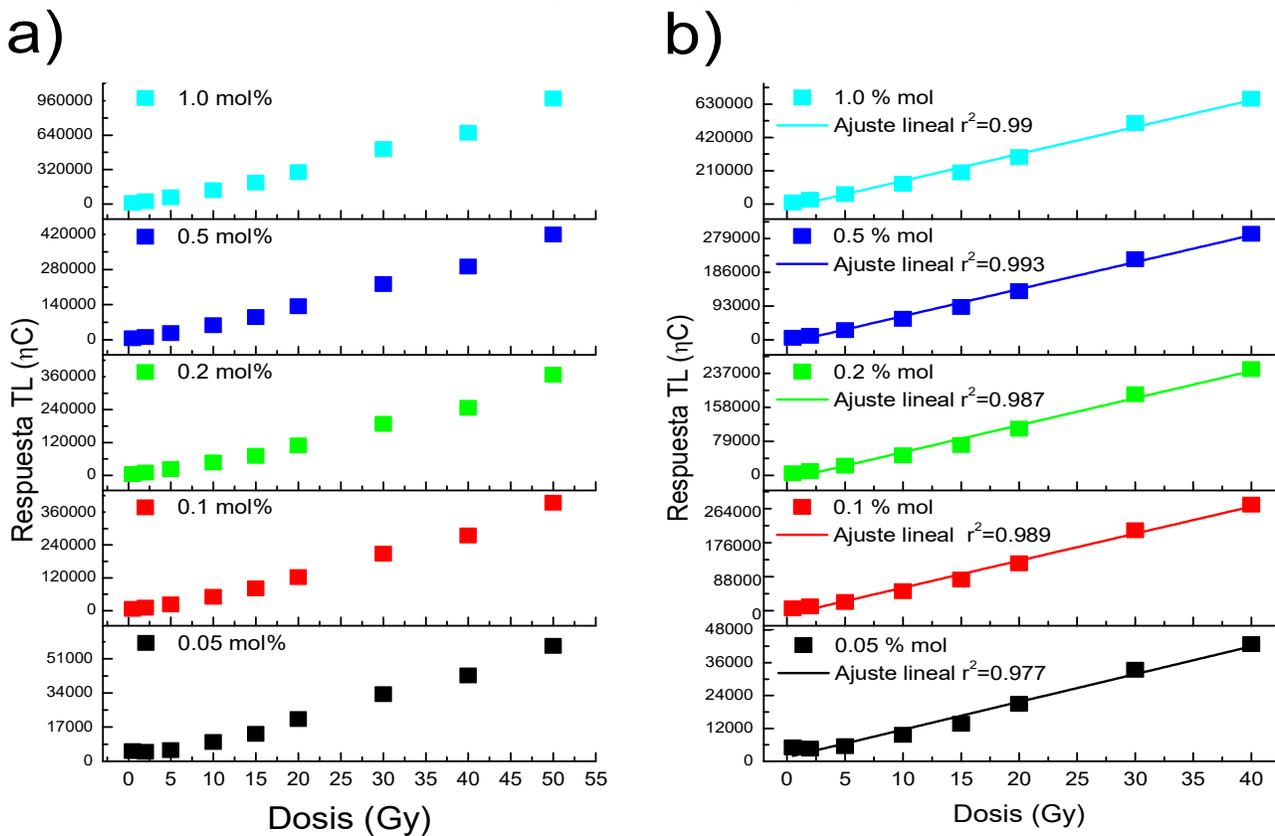


Figura 45. a) Respuesta TL en función de la dosis intervalo de 0.5-50 Gy para las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup>Co (GC-200). b) Región lineal de 0.5-40 Gy.

### 3. Resultados y discusión

---

Se continuó el estudio a dosis altas con  $^{60}\text{Co}$  en el irradiador Gammabeam PT (GB-PT), en una posición con razón de dosis de 10.2 Gy/min. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se irradiaron en el intervalo de 10-2000 Gy y de 10-2500 Gy, respectivamente.

La muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2 % mol exhibió la mejor repetibilidad cuando se irradió a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB), la forma de la curva de brillo se conserva (**Figura 46**), sin embargo el pico pequeño en 170°C queda debajo de la envolvente del pico de 127°C, ya que éste último crece demasiado en comparación de los picos de mayor temperatura. También en esta figura se observa que cuando se irradia a 2000 Gy la curva de brillo crece poco. En la **Figura 47 a)** se puede ver mejor lo descrito anteriormente, la saturación de las señales TL de las muestras es más evidente en las muestras de menor concentración de tulio. Para la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.05 % mol la saturación del primer pico TL fue a 1500 Gy, el segundo dejó de verse a 100 Gy, el tercero no se saturó y el cuarto empezó a saturarse en 2500 Gy.

En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol, el primer pico TL se saturó en 1500 Gy y los otros picos se saturaron en 2000 Gy. Para la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2 % mol (**Figura 46**), la saturación del primer pico empieza a notarse en 2000 Gy, los picos TL, dos, tres y cinco prácticamente se sobrepone a los picos TL de cuando se irradió a 1500 Gy, pero el pico cuatro con máximo en 285°C siguió creciendo en comparación de los picos anteriormente mencionados. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.5 y 1.0 % mol, presentaron el mismo comportamiento que la muestra anterior, la diferencia está en que la saturación del primer pico TL es más suave con el aumento de la concentración de tulio y el cuarto pico TL crece ligeramente sin ninguna tendencia en estas tres últimas muestras.

El intervalo lineal de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  fue más amplio conforme aumentó la concentración de tulio (**Figura 47 b)**). Para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2, 0.5 y 1.0 % mol se tuvo un intervalo lineal entre 10-700 Gy, con valores de coeficiente de correlación de 0.997. Para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.05 y 0.1 % mol el intervalo de irradiación fue de 250 Gy y 400 Gy, respectivamente.

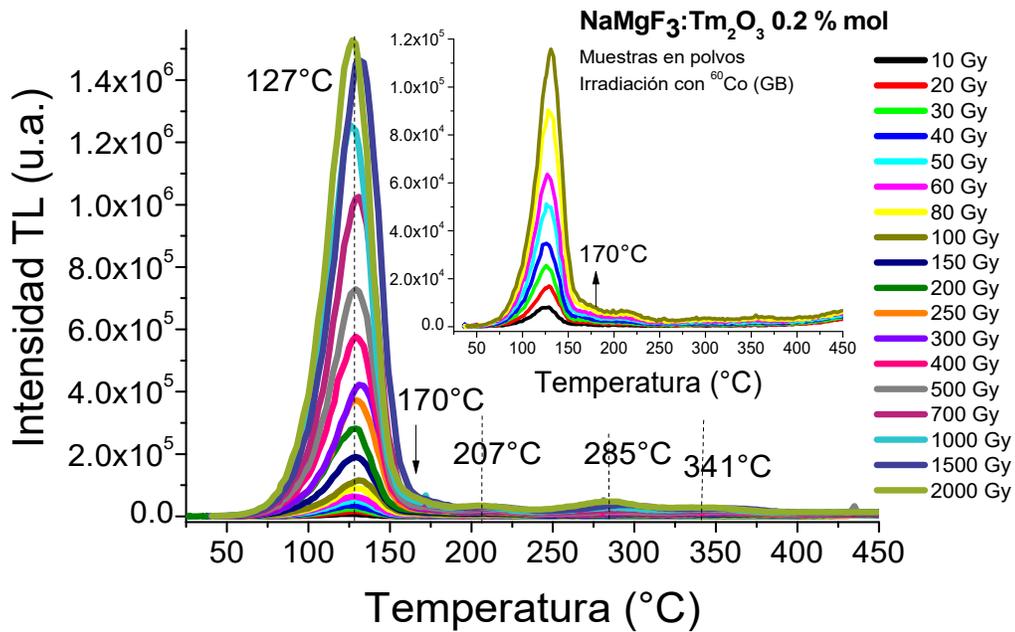


Figura 46. Curvas de brillo de la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 10-2000 Gy con <sup>60</sup>Co (GB).

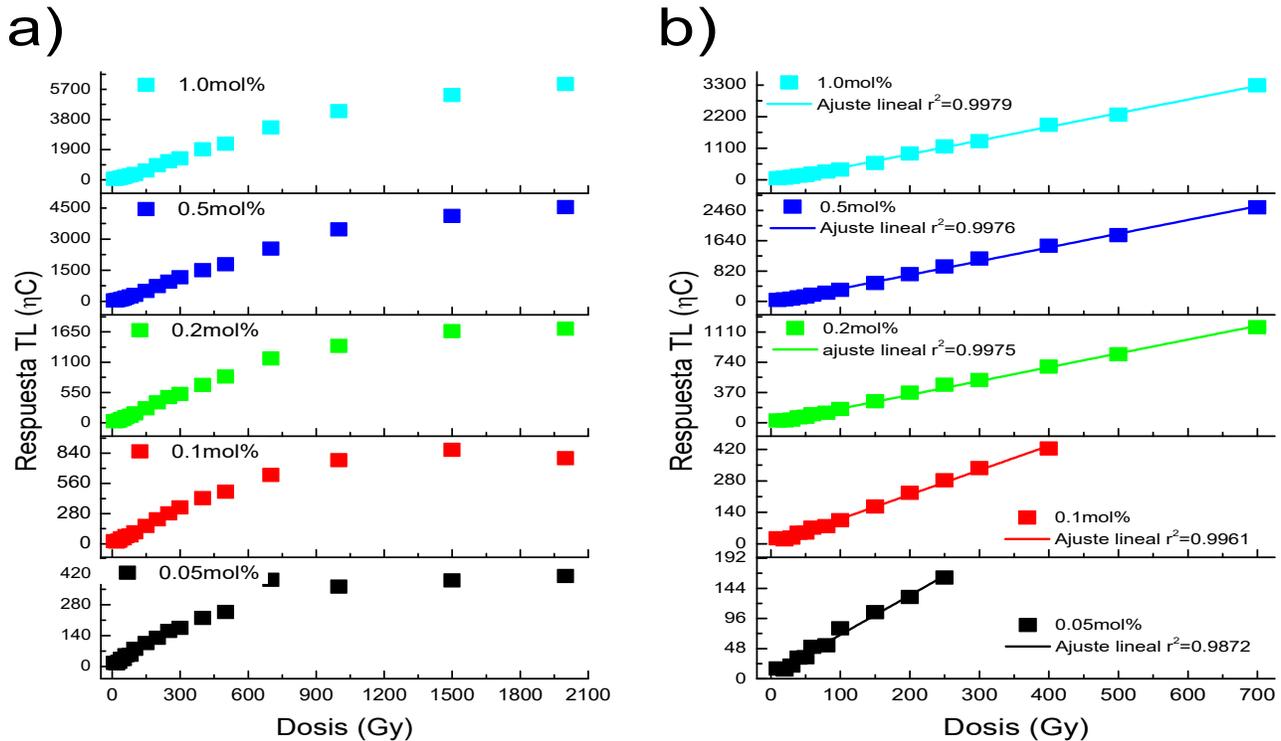


Figura 47. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-2000 Gy para la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup>Co (GB). b) Región lineal de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> a diferentes concentraciones.

### 3. Resultados y discusión

La muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol tuvo la mejor repetibilidad cuando se irradió a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB), se observa que los picos en  $99^\circ\text{C}$  y  $148^\circ\text{C}$  tienen aproximadamente la misma intensidad cuando se irradia a 80 Gy de  $^{60}\text{Co}$  (GB), después de esa dosis el pico TL que más crece es el de  $148^\circ\text{C}$ , el pico TL de baja intensidad en  $220^\circ\text{C}$  deja de verse cuando se irradia a 250 Gy (**Figura 48**). En el intervalo de irradiación de las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se observa la saturación de la respuesta TL (**Figura 49 a**). En las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.05, 0.1, 0.2 y 0.5 % mol la saturación del primer pico TL con máximo en  $90^\circ\text{C}$  se presentó a la dosis de 1500 Gy y en  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol fue en 2000 Gy. Los picos TL dos, tres y cuatro de las cinco muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  no se saturaron, esto se aprecia mejor en las gráficas cuando se hace un acercamiento en esos máximos. Los intervalos de linealidad para las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  son más amplios conforme aumenta la concentración de tulio (**Figura 49 b**), siendo entonces la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol la del intervalo más amplio de 10-700 Gy, y la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol la del intervalo más pequeño de 10-250 Gy; los valores de los ajustes lineales se encuentran entre 0.997 y 0.98.

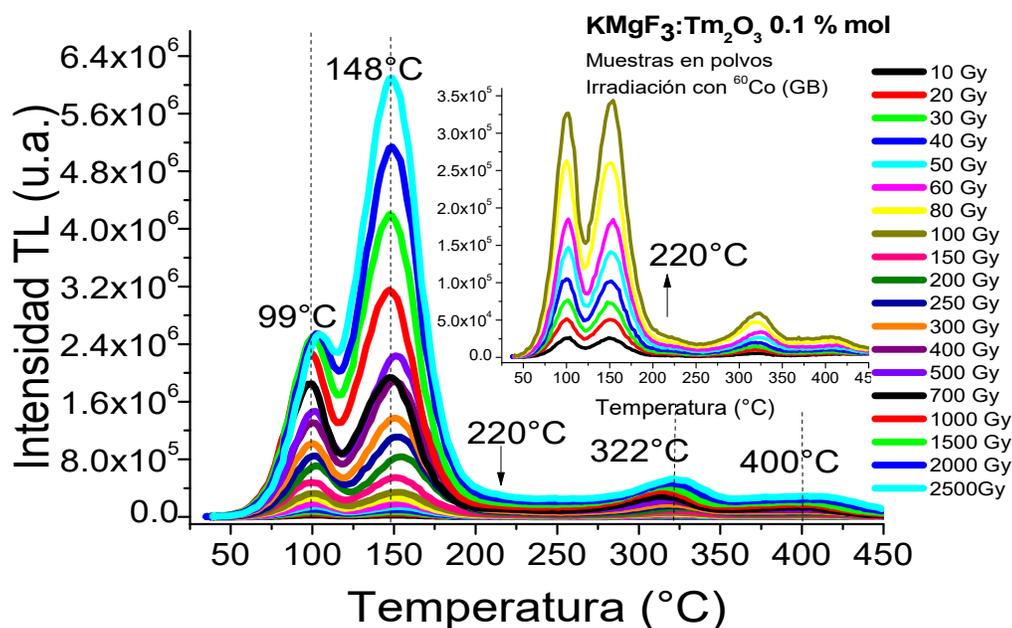
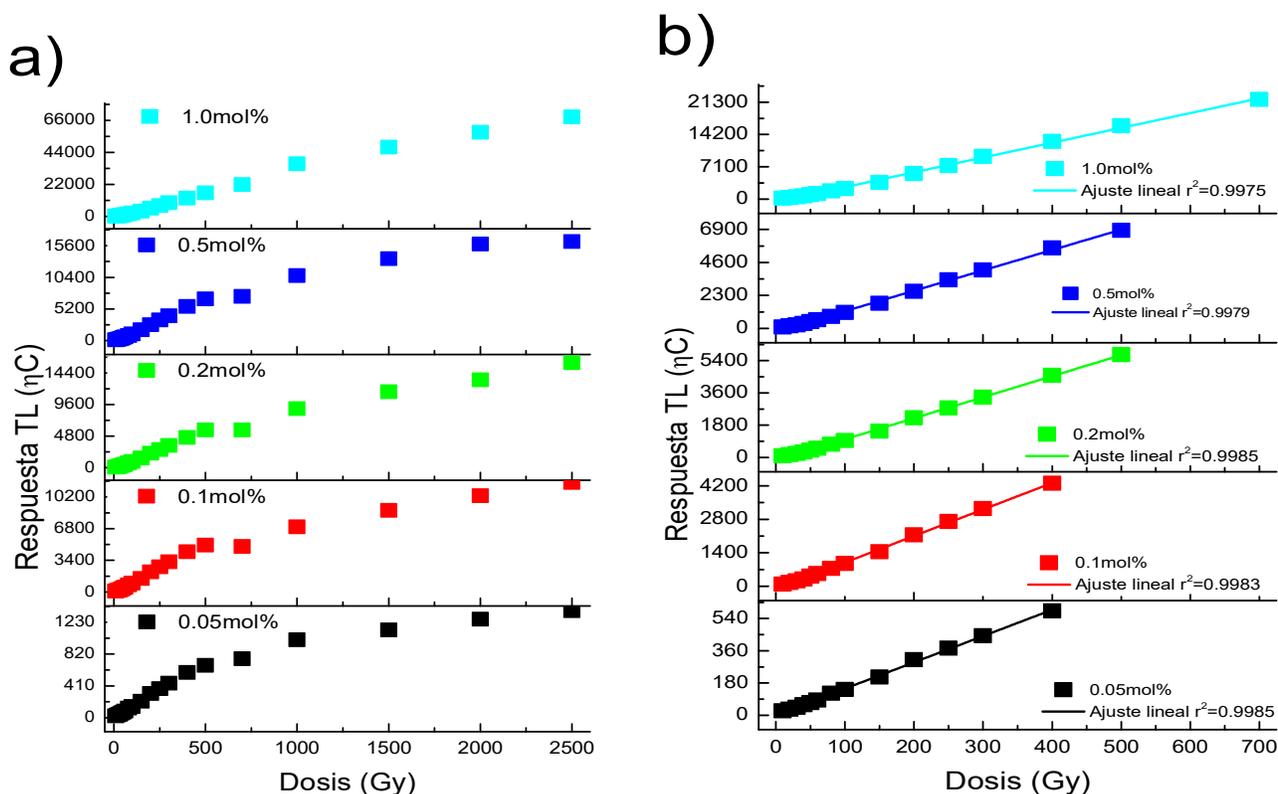


Figura 48. Curvas de brillo de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 10-2500 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB).



**Figura 49. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-2500 Gy para la muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>60</sup>Co (GB). b) Región lineal de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones.**

El análisis a dosis altas con rayos gammas se continuó en las muestras de KMgF<sub>3</sub> y NaMgF<sub>3</sub>, con diferentes concentraciones de tulio, las irradiaciones se realizaron con <sup>137</sup>Cs (GC-3000) en el intervalo de 2-2500 Gy. Se seleccionaron las muestras con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol de tulio, éstas se consideraron como concentraciones representativas debido a su respuesta TL y a la forma de sus curvas de brillo. La muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol presentó la mejor repetibilidad cuando se irradió a 10 Gy con <sup>137</sup>Cs (GC-3000), se observa que el aumento de la respuesta TL está de acuerdo a lo encontrado en experimentos anteriores. El pico en 129°C es el que crece más en comparación de los otros picos de mayor temperatura, el pico de 164°C ya no se observa a dosis altas debido a que no crece con el aumento de la dosis de irradiación (**Figura 50**) y probablemente se ha saturado. En esta gráfica se nota que a partir de 1500 Gy todos los picos TL se saturan en la muestra NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 % mol. Para la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol se encontró el mismo comportamiento que en la muestra con 0.1 % mol, mientras que en la muestra NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol la saturación de todos los picos TL fue a 2000 Gy.

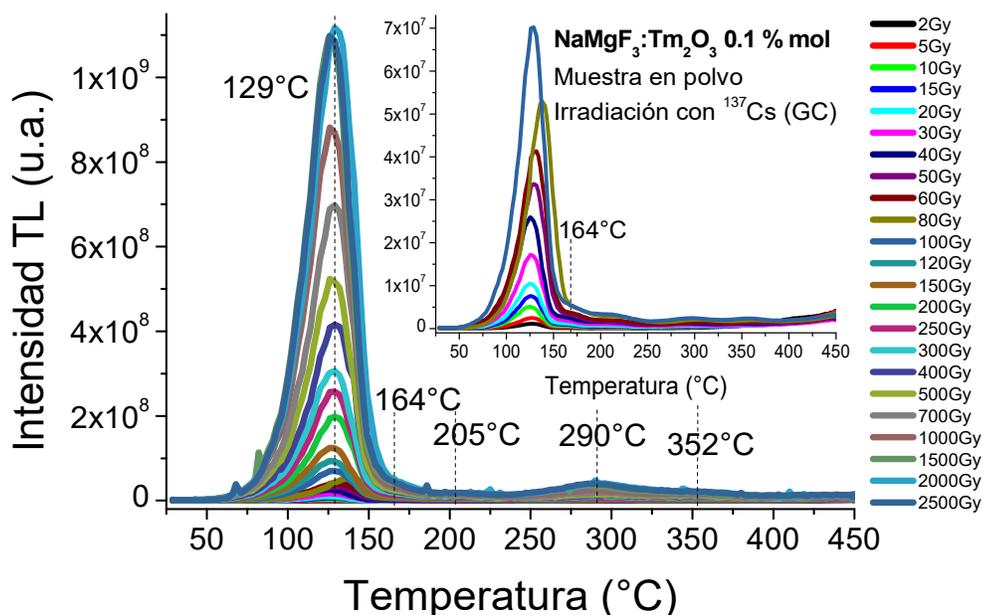


Figura 50. Curvas de brillo de la muestra  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol en polvo, se irradió en el intervalo de 2-2500 Gy con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000).

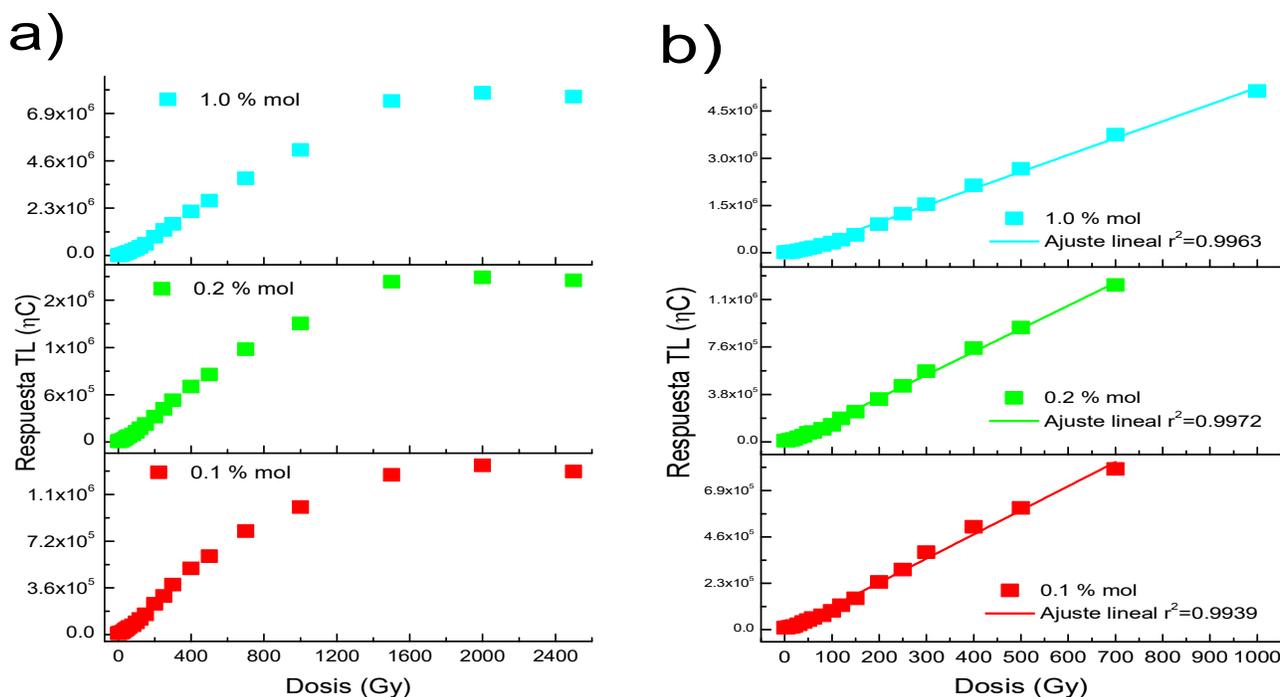


Figura 51. a). Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 2-2500 Gy para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en polvos a diferentes concentraciones, se irradió con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000). b) Región lineal de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones.

### 3. Resultados y discusión

---

A menor concentración de tulio se tuvo una pronta saturación a dosis menores (<2000 Gy) (**Figura 51 a**)), en consecuencia los intervalos de linealidad (**Figura 51 b**)) se reducen conforme aumenta la concentración de tulio en las muestras. Para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se obtuvieron los intervalos más amplios (a dosis altas) cuando se irradió con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000). La muestra con 1.0 % mol el intervalo de linealidad fue de 10-1000 Gy con un valor de ajuste lineal de 0.996; para las muestras con 0.1 y 0.2 % mol de tulio el intervalo de irradiación fue de 10-700 Gy en ambos casos, los valores de los ajustes lineales fueron 0.993 y 0.997, respectivamente.

La muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2 % mol presentó la mejor repetibilidad cuando se irradió a 10 Gy con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000), al aumentar la dosis de irradiación el primer pico TL con máximo en 103°C crece poco y el segundo en 147°C es el que crece más en toda la curva de brillo, esto provoca que el pico TL en 103°C se vea como un hombro a partir de 1500 Gy (**Figura 52**). La estructura general de la curva de brillo y los máximos de los picos TL se mantienen en acuerdo con lo observado en las **Figuras 44 y 48**. En las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1, 0.2 y 1.0 % mol los picos TL en 101°C, 307°C y 397°C se saturan en 2000 Gy, el segundo pico TL empieza a tener una saturación suave. La saturación del segundo pico TL en todas las muestras es menor conforme aumenta la concentración de tulio.

En este intervalo de irradiación de 2-1500 Gy se observó saturación de la respuesta TL, este fue menor conforme aumento la concentración de tulio en la perovskita (**Figura 53 a**)), el intervalo de linealidad de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol fue de 2-1500 Gy con  $r^2 = 0.996$ , éste fue el más amplio, los intervalos de linealidad de las otras muestras fueron de 2-1000 Gy en ambos casos, con la  $r^2$  de 0.998 y 0.999 para 0.2 y 0.1 % mol de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , respectivamente (**Figura 53 b**)).

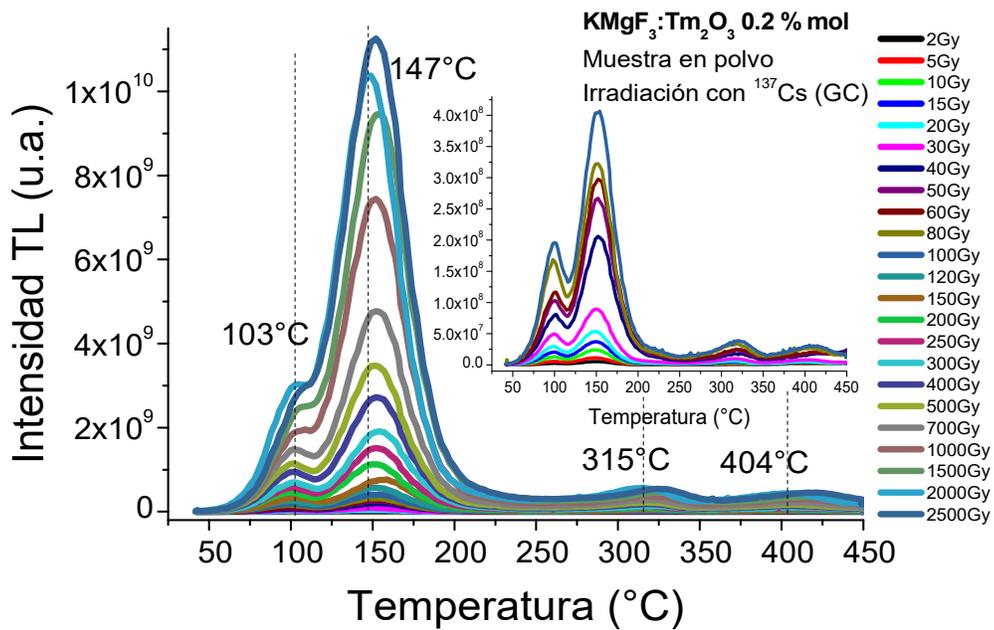


Figura 52. Curvas de brillo de la muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol en polvos, se irradió en el intervalo de 2-2500 Gy con <sup>137</sup>Cs (GC-3000).

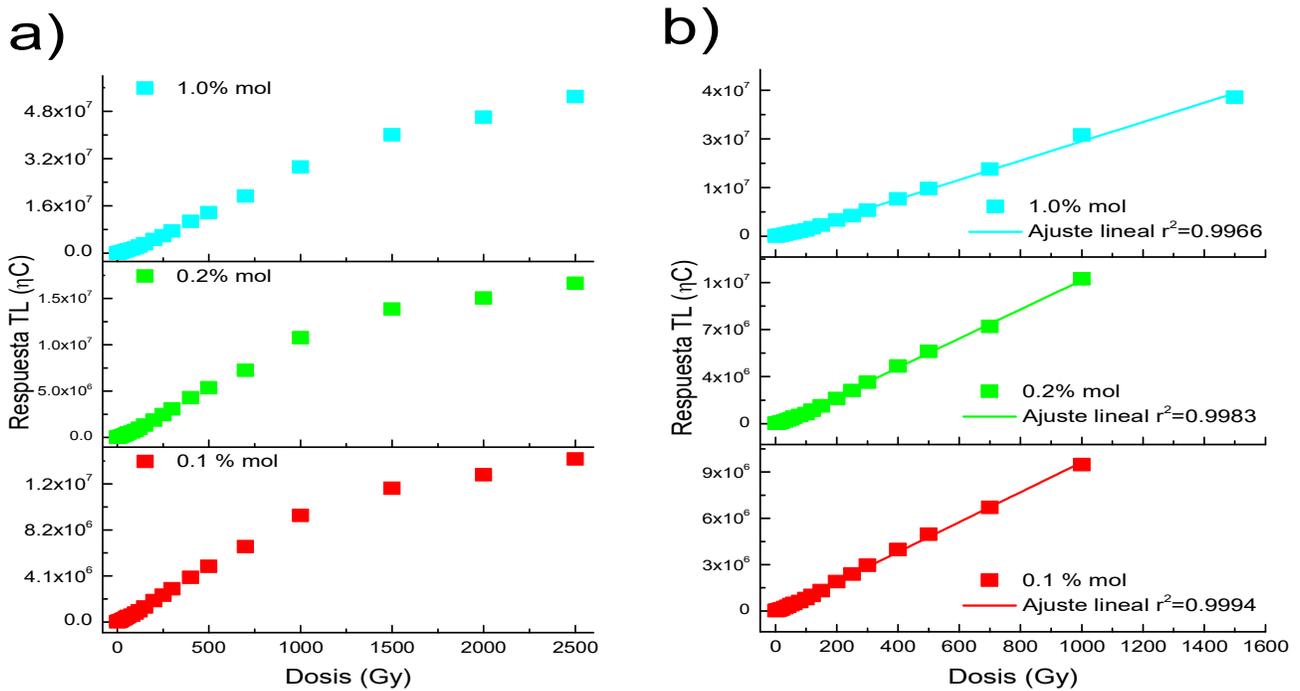
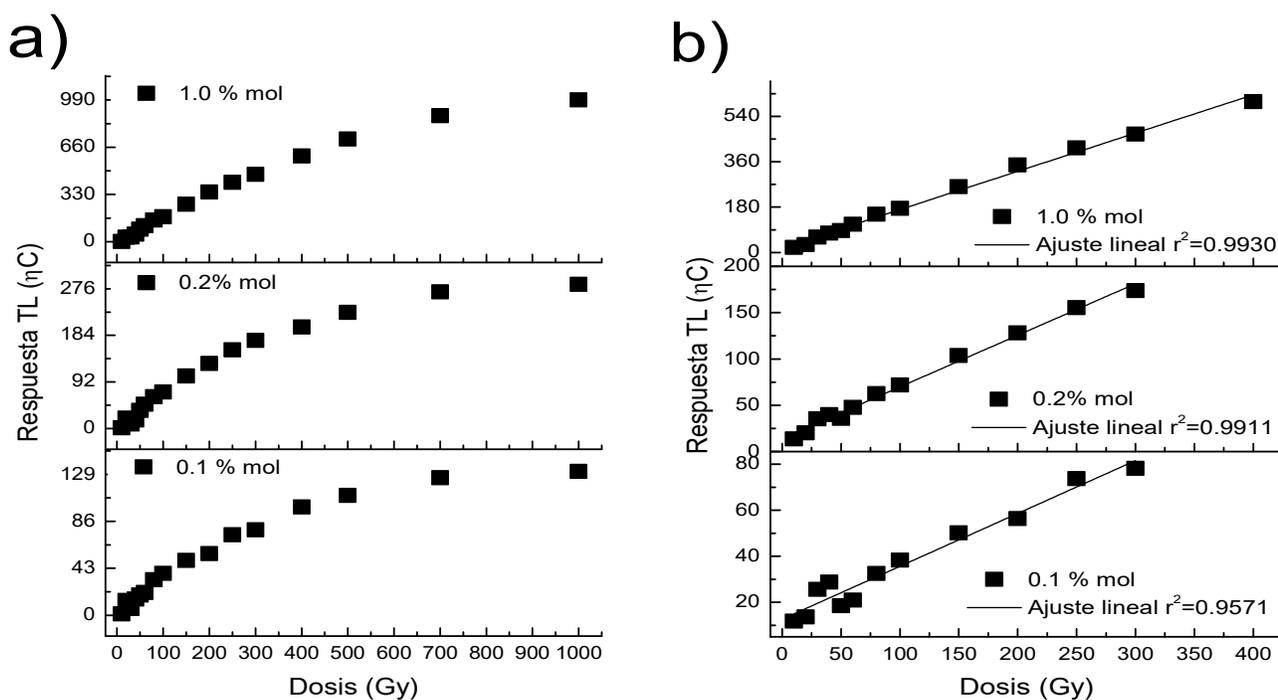


Figura 53. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 2-2500 Gy para las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvos a diferentes concentraciones, se irradió con <sup>137</sup>Cs (GC-3000). b) Región lineal de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes concentraciones.

### 3. Resultados y discusión

El análisis a dosis altas también se realizó en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  en pastilla. Se utilizaron muestras con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y se expusieron en el intervalo de irradiación de 2-1000 Gy con  $^{137}\text{Cs}$  (GC-3000). En comparación de las muestras en polvos, las muestras en pastillas empiezan a saturarse a dosis menores (**Figura 54 a)** y **Figura 55 a)**). En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol todos los picos TL se saturaron en 700 Gy; en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.2 y 1.0 % mol el primer pico TL se empieza a saturar en 1000 Gy mientras que los otros se saturaron antes de esa dosis (**Figura 54 a)**). Por lo anterior, el intervalo de linealidad quedó reducido de 2-400 Gy para la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y de 2-300 Gy para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol y 0.2% mol, (**Figura 54 b)**); los valores de los ajustes lineales también se reducen y quedan comprendidos entre 0.957-0.993.



**Figura 54. Muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  aglomeradas con teflón con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-1000 Gy, se irradió con  $^{60}\text{Co}$  (GB), b) Región lineal de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  aglomeradas con teflón.**

En las muestras en pastillas de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  el intervalo de irradiación fue de 2-1000 Gy (**Figura 55 a)**), en las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se observa que las muestras presentan una rápida saturación después de 300 Gy. El intervalo de linealidad más amplio (2-300 Gy) lo presentó la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, y de 2-250 Gy para las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1 % mol y 0.2 % mol (**Figura 55 b)**), los valores de los ajustes lineales se encuentran entre 0.99-0.95.

### 3. Resultados y discusión

En ambas perovskitas, los valores de los ajustes lineales se reducen, al igual que los intervalos de linealidad, esto en comparación a las muestras en polvo irradiadas a las mismas dosis y con la misma fuente de radiación.

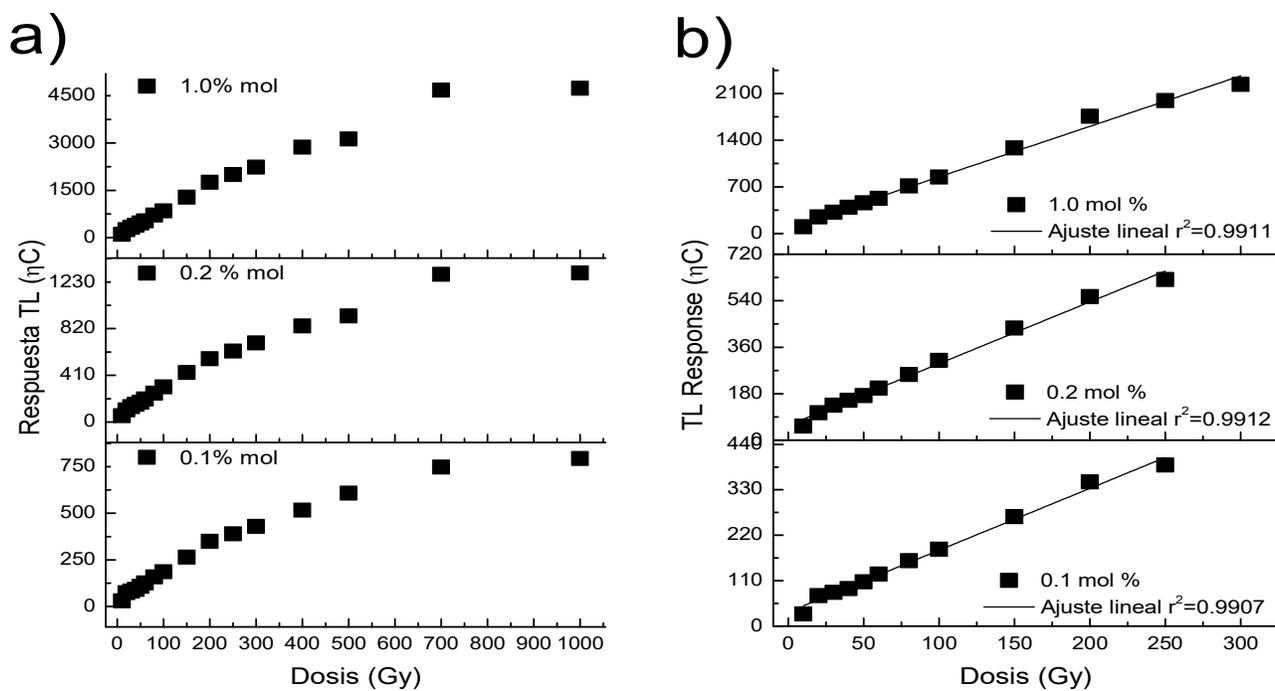


Figura 55. Muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aglomeradas con teflón con concentraciones de 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. a) Respuesta TL en función de la dosis en el intervalo de 10-1000 Gy, se irradió con <sup>60</sup>Co (GB). b) Región lineal de las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aglomeradas con teflón.

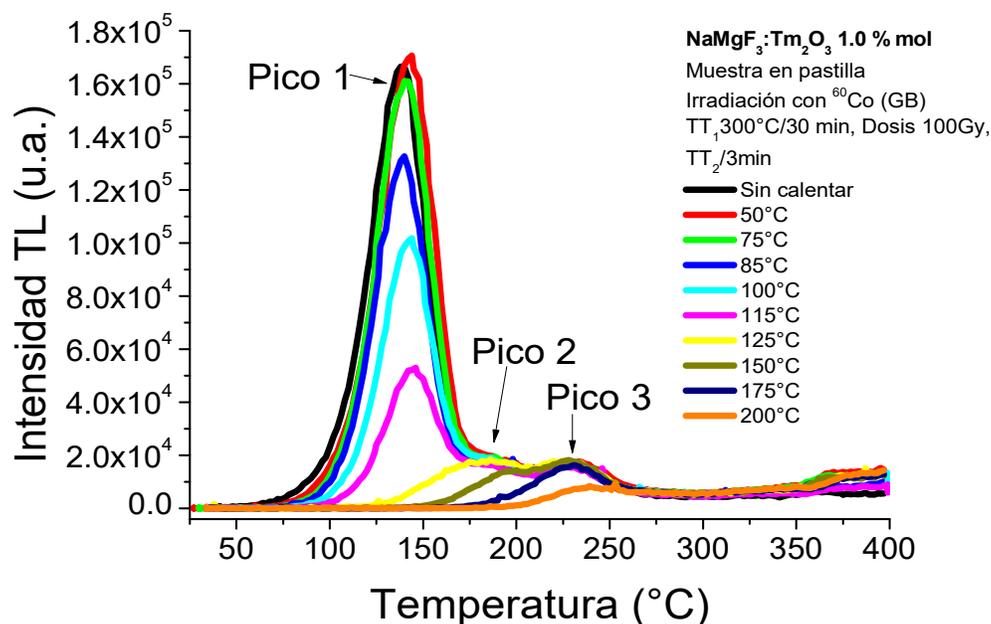
#### 3.6.6 Blanqueo térmico

Para investigar la estructura de las curvas de brillo, se realizaron blanqueos térmicos de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en forma de pastilla. Además de discernir la cantidad de picos TL que forman las curvas de brillo, también el blanqueo térmico o borrado paulatino es útil para determinar las temperaturas de borrado de los diferentes picos TL presentes en las curvas de brillo y facilita el cálculo de los parámetros cinéticos.

En las curvas de brillo de la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol obtenidas después de los blanqueos térmicos durante tres minutos (**Figura 56**), se observa que el primer pico TL con máximo en 128°C, se puede eliminar con un blanqueo térmico a 125°C. Además, se puede observar que si hay un segundo pico TL con máximo en aproximadamente 180°C, éste no se observaba a dosis más altas ya que quedaba bajo la envolvente del primer pico TL. Para eliminar el segundo pico

### 3. Resultados y discusión

TL (con máximo en 180°C) es necesario el borrado térmico a 175°C, lo cual podría lograr una señal TL más estable de la perovskita.



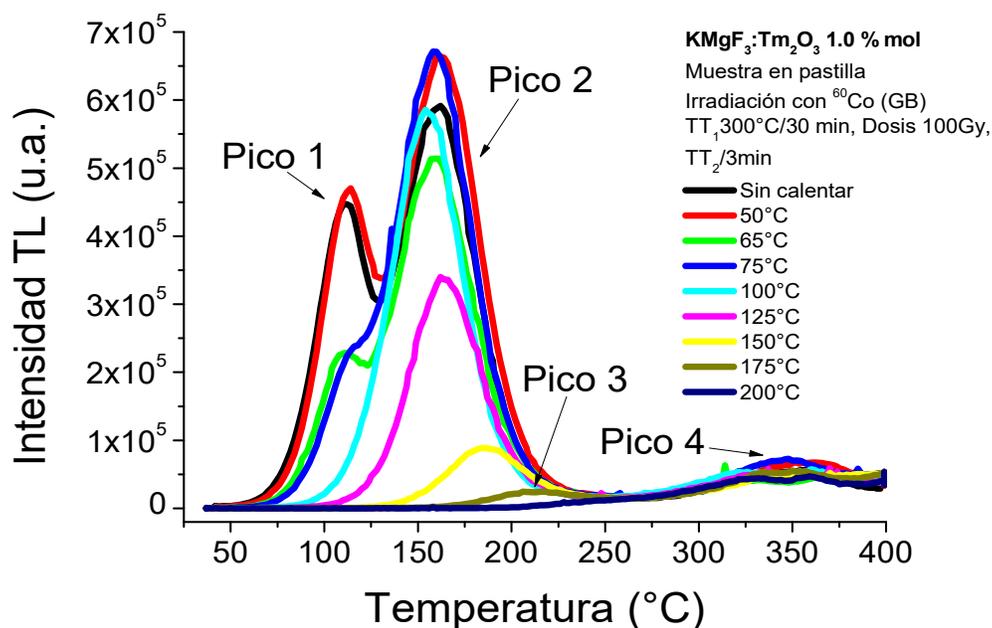
**Figura 56. Blanqueo térmico de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en pastilla. La pastilla se calentó a 300°C durante 30 minutos, después se irradió a 100 Gy y se realizó el blanqueo térmico indicado.**

En las curvas de brillo de la muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol (**Figura 57**) se observa que el primer pico TL con máximo en 105°C que es el más inestable térmicamente, se puede eliminar cuando se blanquea la muestra a 100°C, mientras que el segundo pico TL (150°C) se puede eliminar a 175°C. Al hacer el borrado térmico de los dos primeros picos TL queda en evidencia un tercer pico TL identificado en 220°C en las muestras con 0.05 y 0.1 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figuras 43 y 47**), este tercer pico fue menos evidente en muestras de mayor concentración de tulio.

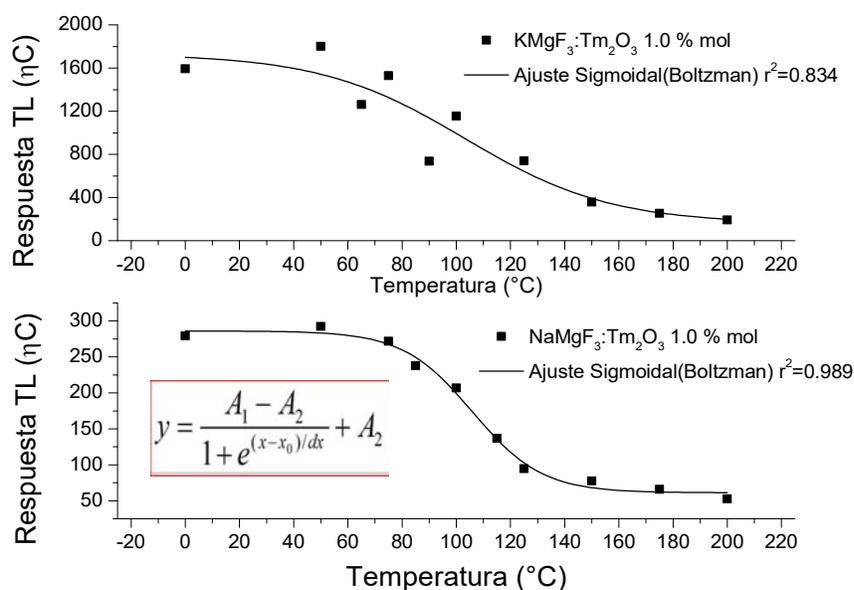
Es probable que al aumentar la concentración de impureza en la red se generen mayor distribución de trampas que provocan el traslape de los picos TL. El pico tres traslapado deja de verse debido a que el pico dos con máximo en 150°C crece demasiado, por lo tanto queda confirmada la presencia de un pico TL que se traslapa con el que tiene máximo en 150°C. Después de borrar a 200°C el tercer pico TL traslapado (224°C) sólo queda el pico TL en 350°C para muestras en pastilla y 315°C para muestras en polvo. Este último pico TL es el más estable y es también uno de los de menor intensidad TL. Debido a que se utilizaron pastillas, el pico TL de mayor temperatura con máximo en

### 3. Resultados y discusión

aproximadamente 404°C (identificado en muestras en polvo) no se observa, ya que la lectura se realizó hasta 400°C, como se mencionó antes, las curvas TL en pastillas se recorren a mayor temperatura.



**Figura 57. Blanqueo térmico de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en pastilla. La pastilla se calentó a 300°C durante 30 minutos, después se irradió a 100 Gy y se realizó el borrado térmico indicado.**



**Figura 58. Respuesta TL de las perovskitas en función de la temperatura de blanqueo térmico. Se realizó un ajuste sigmoideal (Boltzman).**

Con los ajustes sigmoidales realizados con los valores de respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo térmico (**Figura 58**) se obtuvieron los coeficientes de correlación que fueron de 0.989 y 0.834 para NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol, respectivamente.

Los picos de menor temperatura (cerca de 100°C) en las perovskitas generalmente se atribuyen a defectos que son inestables térmicamente, relacionados a dipolos de impureza-vacancia. Los picos a mayor temperatura son más estables térmicamente ya que requieren de mayor energía para llevar a cabo su recombinación y por consiguiente su borrado, que generalmente se atribuyen a defectos como los centros de color, es decir, vacancias que retienen electrones, situaciones que deben todavía investigarse.

#### 3.6.7 Decaimiento de la señal TL, “fading”

El estudio de la estabilidad de las señales de termoluminiscencia también se llevó a cabo por el seguimiento de la pérdida de la información almacenada en los materiales en función del tiempo a temperatura ambiente, conocido como “fading”. Las medidas de fading son importantes ya que podemos determinar qué tan útiles son los materiales como sistemas de almacenamiento cuando son expuestos a la radiación ionizante y por consiguiente si son viables para ser utilizados como dosímetros termoluminiscentes o buscar cómo volver más estables las señales TL y con menor “fading”.

Las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pastilla se irradiaron con rayos gamma y partículas beta (<sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y) el análisis se siguió hasta por 33 días en algunas muestras. Un primer análisis se realizó a dosis altas de <sup>60</sup>Co a 100 Gy durante 33 días, se utilizó el filtro 1000:1 para atenuar las señales altas que pueden dañar al tubo fotomultiplicador del equipo TL.

En las tres muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Tm<sup>3+</sup> se observa un comportamiento similar de decaimiento en el periodo de 33 días (**Figura 59**). Los valores de respuesta TL normalizados, de las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>, se presentan en la **Tabla 11**. La señal TL que permanece al cabo de 1 día después de ser irradiadas es de aproximadamente 94 % para las tres muestras. Después de tres días los valores de la señal TL se encontraron entre 74-80.1 %; cuando transcurren siete días el porcentaje de la señal TL en las muestras se ubica entre 71-77 %. Después de 21 días las señales TL son menores de 60 % y sólo para la muestra con 1.0 % mol de tulio la respuesta TL es de 62.1 %. El análisis al cabo

### 3. Resultados y discusión

de 33 días indica que la señal TL remanente es del 50 % para la muestra con 0.1 % y menor de 50 % para las muestras con 0.2 y 1.0 % mol de tulio.

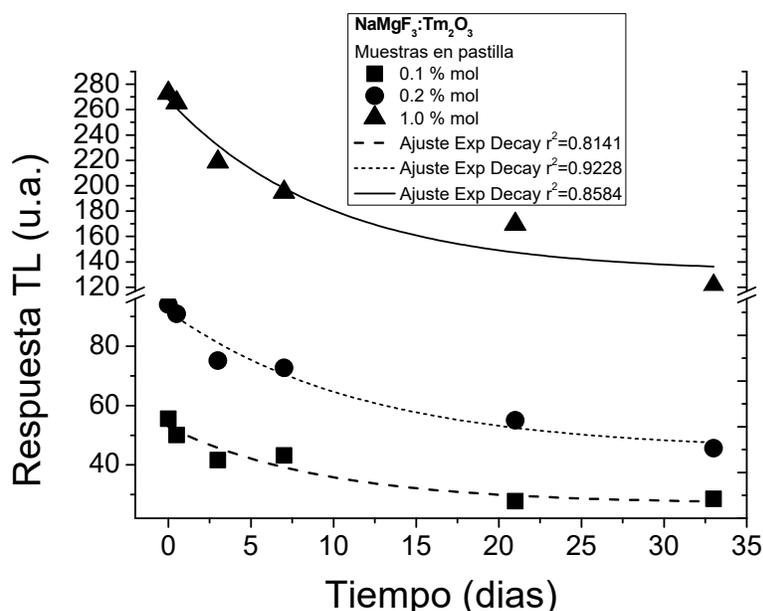


Figura 59. Desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo para las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, 0.2 y 1.0 % mol en pastillas. El análisis se realizó a 2, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 21 y 33 días. Se irradió a 100 Gy con <sup>60</sup>Co (GB). Se realizó un ajuste exponencial.

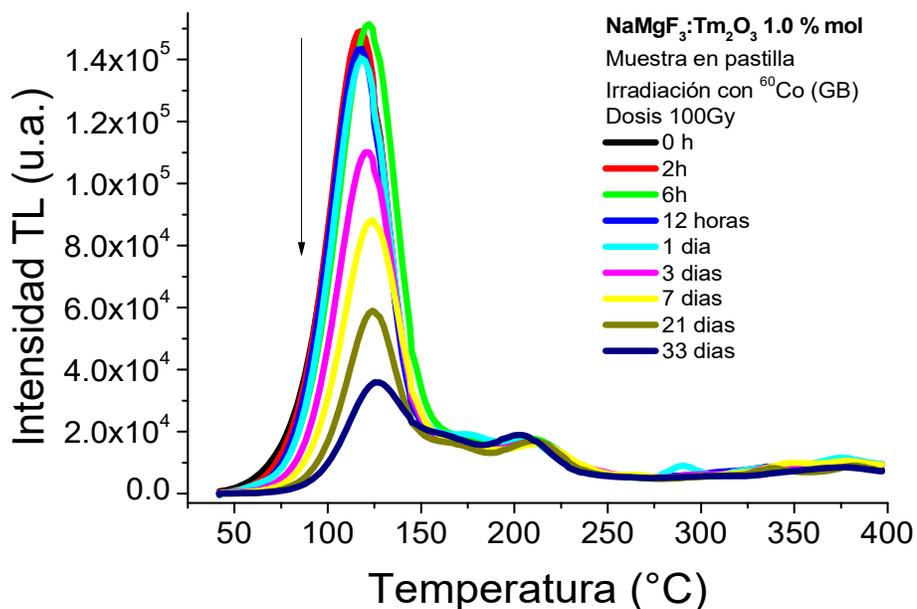
Tabla 11. Respuesta TL normalizada del decaimiento de las muestras de NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> con diferentes concentraciones de tulio. Muestras irradiadas a 100 Gy con <sup>60</sup>Co (GB).

Tiempo [días]	Respuesta TL normalizada [%]					
	NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0.1 % mol	0.2 % mol	1.0 % mol	0.1 % mol	0.2 % mol	1.0 % mol
0	100	100	100	100	100	100
0.08 (2h)	91.8	99.9	100	92.5	93.0	90.2
0.25 (6h)	110.5	109.1	102	75.6	79.7	74.9
0.5(12h)	90.1	96.7	97.2	62.8	73.1	67.5
1	94.7	94.5	94.4	-	-	-
3	74.8	79.9	80.1	53.5	66	55.1
7	77.7	77.3	71.4	51.7	62.5	52.6
21	49	58.5	62.1	54.2	64.3	53.1
33	51	48.5	44.2	56.8	65.5	54.4

En las curvas de brillo del decaimiento TL de la muestra de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol cuando se irradió a 100 Gy de <sup>60</sup>Co (Figura 60), se observa que la intensidad del pico TL en 215°C disminuye

### 3. Resultados y discusión

con el tiempo, pero no desaparece al final de 33 días. También se observan algunas variaciones en la respuesta TL entre 2 h a un día, esto se puede deber a procesos de re-atrapamiento de cargas que no se recombinan durante el decaimiento o fading de las señal TL, situación que merece mayor investigación.



**Figura 60.** Curvas de brillo del “fading” de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en pastilla, se irradió a 100 Gy con <sup>60</sup>Co.

En los resultados del desvanecimiento de la respuesta TL con el tiempo obtenidos de las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 61**), se observa que hay un rápido decaimiento de la señal TL en el intervalo de 2 h a 3 días. En la muestra de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 % mol se observa que éste decaimiento es por la pérdida del primer pico TL (110°C) (**Figura 62**).

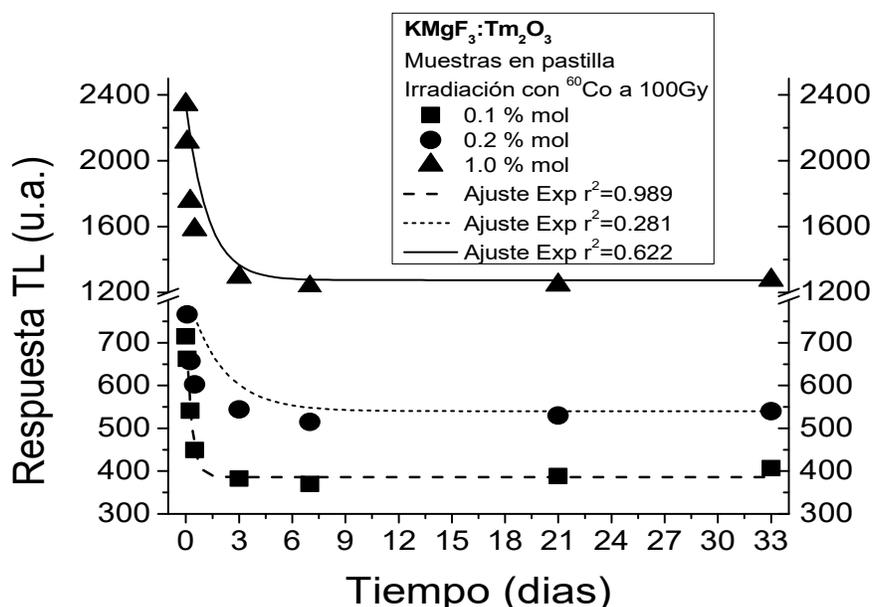


Figura 61. Desvanecimiento de la señal TL de las muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, 0.2 y 1.0 % mol en pastilla. El análisis se realizó a 2, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 21 y 33 días, se irradió a 100 Gy con <sup>60</sup>Co (GB).

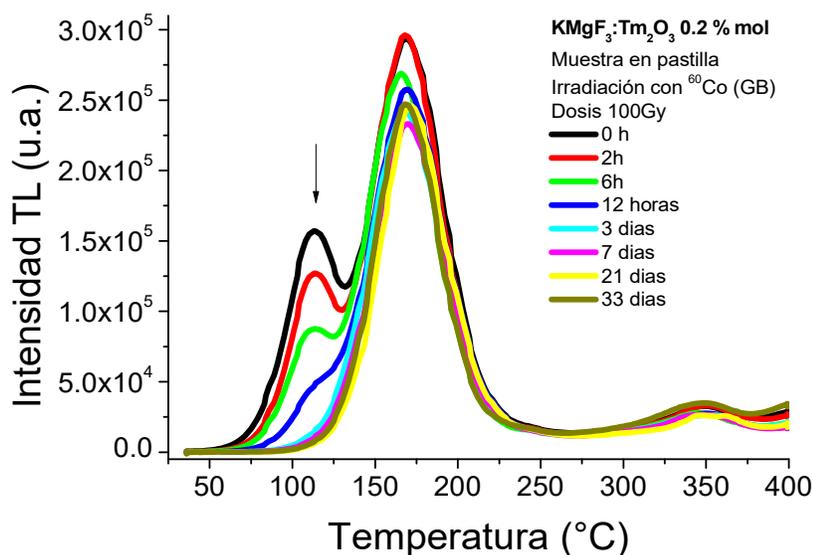


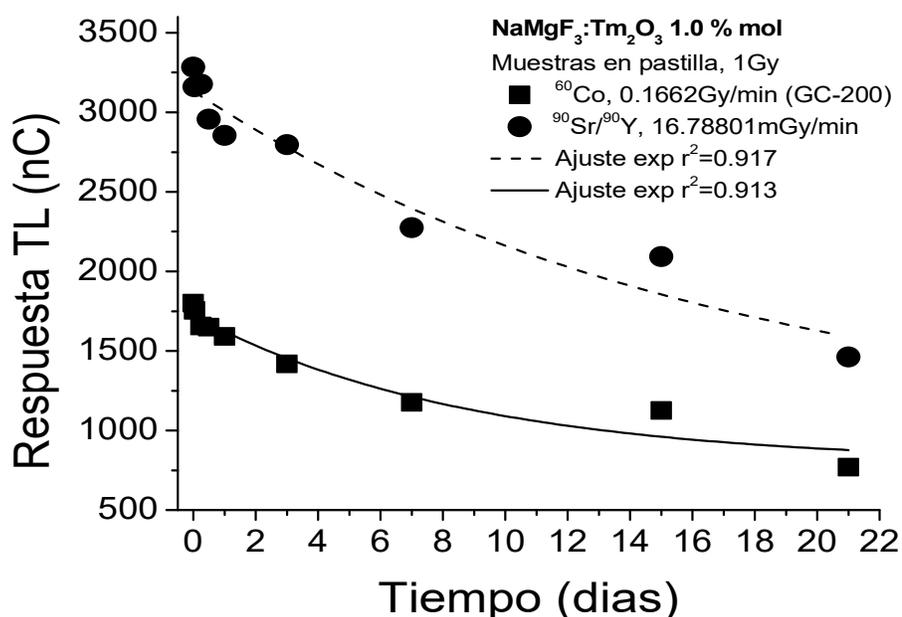
Figura 62. Curvas de brillo del "fading" de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol en pastilla, se irradió a 100 Gy con <sup>60</sup>Co (GB).

En las diferentes muestras de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizadas se observó el mismo comportamiento, resultados similares sobre la pérdida del primer pico TL en función del tiempo se encontraron en el monocristal de KMgF<sub>3</sub>:Ag [Gambarini *et al.*, 1999]. Con los valores presentados en la **Tabla 11**, se infiere que después del día tres la respuesta TL se mantiene entre 51 y 66 % en las tres muestras.

### 3. Resultados y discusión

Debido a lo anterior, en el segundo experimento de decaimiento de las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  se realizó el blanqueo térmico del primer pico TL a  $100^\circ\text{C}$  durante 3 minutos, para analizar si era posible disminuir la pérdida de la señal TL una vez eliminado este primer pico TL debido en parte a las trampas superficiales.

El segundo experimento de decaimiento de la respuesta TL en función del tiempo sólo se analizó en las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0% mol y a dosis bajas (1 Gy). Las muestras se irradiaron con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) y con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol (**Figura 63**), se observa que la tendencia en el decaimiento es muy similar al irradiar con rayos gamma o con partículas beta. En los valores normalizados de la **Tabla 12** se puede apreciar que la respuesta está entre 86-88 %. Cuando el decaimiento fue de un día la disminución de la respuesta TL fue entre 6-8 % menor que cuando se irradió a 100 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GB). En la muestra irradiada con partículas beta la disminución de la respuesta TL fue menor que cuando se irradió con rayos gamma. A 21 días sólo se tiene entre el 42-44 % de la respuesta TL inicial, estos valores se obtuvieron para las mismas muestras al cabo de 33 días al irradiar con  $^{60}\text{Co}$  (GB).



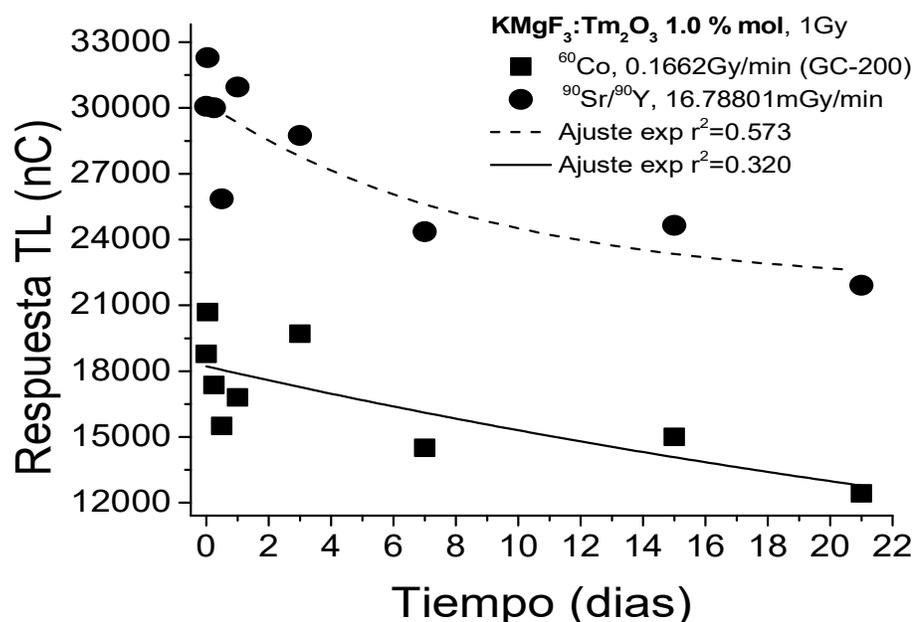
**Figura 63.** Desvanecimiento de la señal TL de las muestras en pastillas de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  0.1, 0.2 y 1.0 % mol. El análisis se realizó a 1, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 15 y 21 días, se irradió a 1 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200) y  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

### 3. Resultados y discusión

**Tabla 12. Respuesta TL normalizada del decaimiento de las muestras de NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub> con diferentes concentraciones de tulio. Las muestras se irradiaron a 1 Gy con <sup>60</sup>Co (GC-200) y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.**

Tiempo [días]	Respuesta TL normalizada [%]			
	NaMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol		KMgF <sub>3</sub> :Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 % mol	
	<sup>60</sup> Co	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	<sup>60</sup> Co	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y
0	100	100	100	100
0.04	97	96	110	107
0.25	92	96	92	99
0.5	91	90	82	85
1	88	86	89	102
3	78	85	104	95
7	65	69	77	81
15	62	63	79	81
21	42	44	66	72

En el caso de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 % mol, cuando se realizó el blanqueo térmico del primer pico TL (**Figura 64**), hubo más variación en los valores obtenidos de lo que se esperaba, ya que no hay una tendencia de decaimiento exponencial, el valor del ajuste r<sup>2</sup> fue de 0.573 y 0.32 cuando se irradió con <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y y <sup>60</sup>Co (GC-200), respectivamente. La variación de la respuesta se puede deber a procesos complejos como el re-atrapamiento de las cargas, en los que el tráfico de cargas (electrones) pueden liberarse y atraparse de nuevo en defectos como vacancias que estarían disponibles todavía a temperatura ambiente. Por lo que algunas de las cargas que pertenecían o estaban asociadas a picos de menor temperatura podrían pasar a trampas de mayor energía, y recombinarse gradualmente durante el calentamiento TL de las muestras generando variaciones en la intensidad TL del segundo pico TL. Tanto en las irradiaciones con partículas beta y fotones gammas, la transferencia de carga provoca aumento de la respuesta TL como lo observado en los días 1 y 3 cuyos valores son ligeramente mayores del 100 % de señal TL inicial.



**Figura 64. Desvanecimiento de la señal TL de las muestras en pastillas de KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, 0.2 y 1.0 % mol. El análisis se realizó a 1, 6 y 12 h y 1, 3, 7, 15 y 21 días. Las muestras se irradiaron a 1 Gy con <sup>60</sup>Co (GC-200) y <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, después se realizó el borrado del primer pico TL a 100°C por 3 min.**

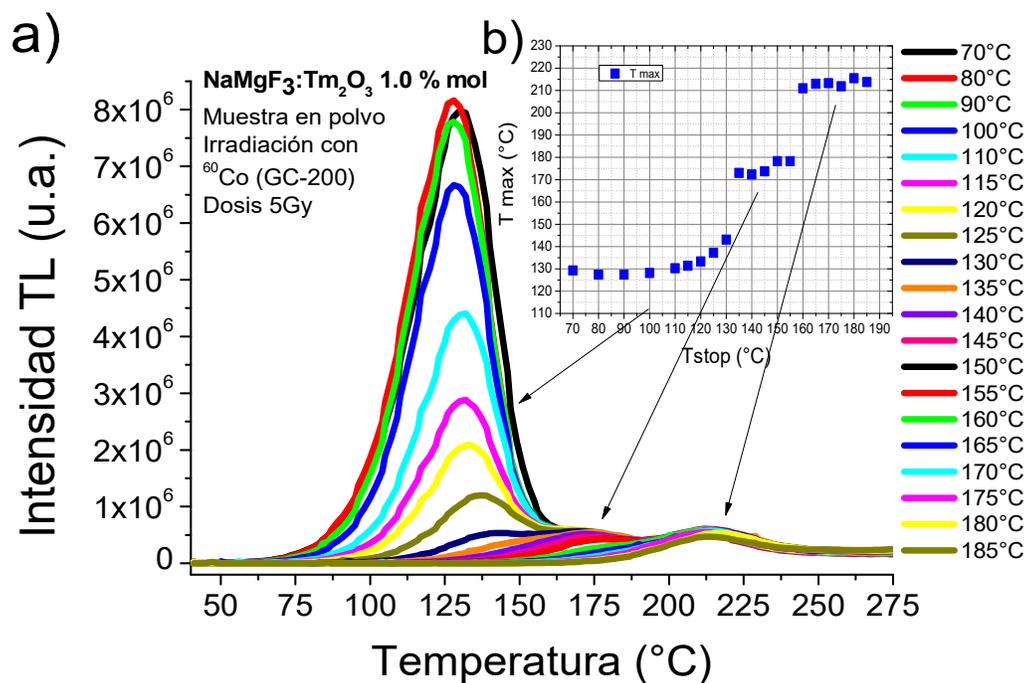
Con este experimento se identificó la presencia de trampas poco profundas, debido a que estas se vacían después de unas horas a temperatura ambiente. Como era de esperarse, los defectos presentes en NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen diferente configuración en su estabilización, lo cual está asociado a la estructura ortorrómbica distorsionada que presenta, esto comparado con los defectos de la misma naturaleza (por ejemplo los centros F) que pueden estar presentes en KMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiene una estructura cúbica [Le Masson *et al.*, 2002]. Las muestras de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las que presentaron menor disminución de la señal TL con el tiempo.

### 3.6.8 Blanqueo térmico T<sub>max</sub>-T<sub>stop</sub>

Un análisis más detallado sobre la estructura de las curvas de brillo se puede lograr usando el método de T<sub>max</sub>-T<sub>stop</sub> propuesto por McKeever [McKeever, 1980], el cual permite lograr la resolución en picos individuales que componen a las curvas de brillo complejas [González *et al.*, 2013; Muñoz *et al.*, 2012].

### 3. Resultados y discusión

El análisis se realizó para las perovskitas con mayor concentración de tulio, se irradió a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200). Las curvas de brillo de los calentamiento parciales de las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol se presentan en las **Figuras 65 a)** y **Figura 66 a)**. En ambas muestras se observa que los máximos de las curvas TL ( $T_{\text{max}}$ ) se desplazan a la derecha conforme aumenta la temperatura de paro ( $T_{\text{stop}}$ ).



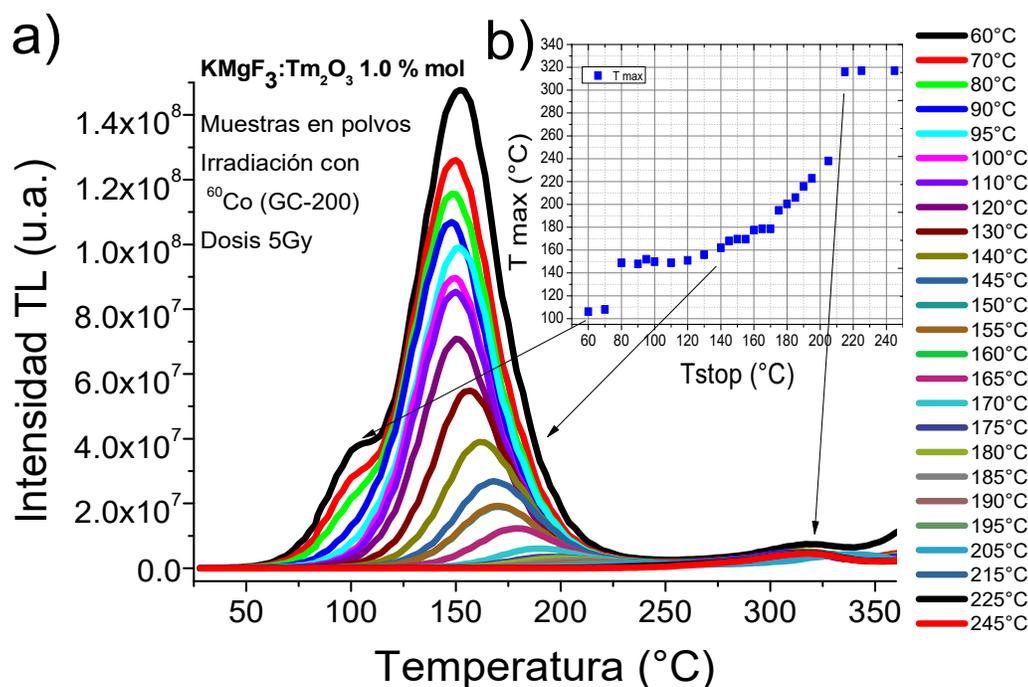
**Figura 65.** Experimento de  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en a) se muestran las curvas de brillo de la muestra. b). Grafica de la respuesta TL en la relación  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , cada meseta debiera corresponder a los picos definidos en las curvas de brillo. Irradiación a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).

De acuerdo al método propuesto por McKeever, cada meseta de temperatura en la relación  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  debiera corresponder a un pico TL. En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$  1.0 % mol, se identificaron principalmente tres picos TL en el intervalo de temperatura de 25-275 °C (**Figura 65 b)**). Por otra parte, en el caso de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol, las mesetas no se observan de una forma muy definida como en el caso anterior. Para el segundo pico, en vez de verse una meseta de temperatura en  $T_{\text{max}}$  se obtuvo una curva que va desde 80 °C hasta 215 °C, esto se debe a que ese pico es muy ancho, lo que sugiere picos traslapados. Esto es congruente con lo encontrado en algunas muestras de menor concentración, en las que se identificó un pico con máximo en 220 °C a bajas dosis (**Figuras 44** y **48**). En ésta muestra la curva de brillo tiene un máximo en 115 °C,

### 3. Resultados y discusión

enseguida al menos dos picos traslapados que estarían entre 80°C-215°C y el último pico se ubica en 315°C (**Figura 66 b**)), esto cuando se analizó el intervalo de temperatura entre 25-370°C.

Para las muestras que no se analizaron por el método de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  se esperaría tener un comportamiento similar. Como se ha mostrado en los diferentes experimentos, el número de picos TL es el mismo en las muestras con diferentes concentraciones de tulio, lo que cambia es su intensidad TL.



**Figura 66.** Experimento de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$  de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en a) se muestran las curvas de brillo de la muestra. b) Gráfica de  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , la curva entre 160-240 °C de  $T_{\max}$  indica que existen picos traslapados en la curva de brillo envolvente del material. Irradiación a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200).

#### 3.6.9 Parámetros cinéticos

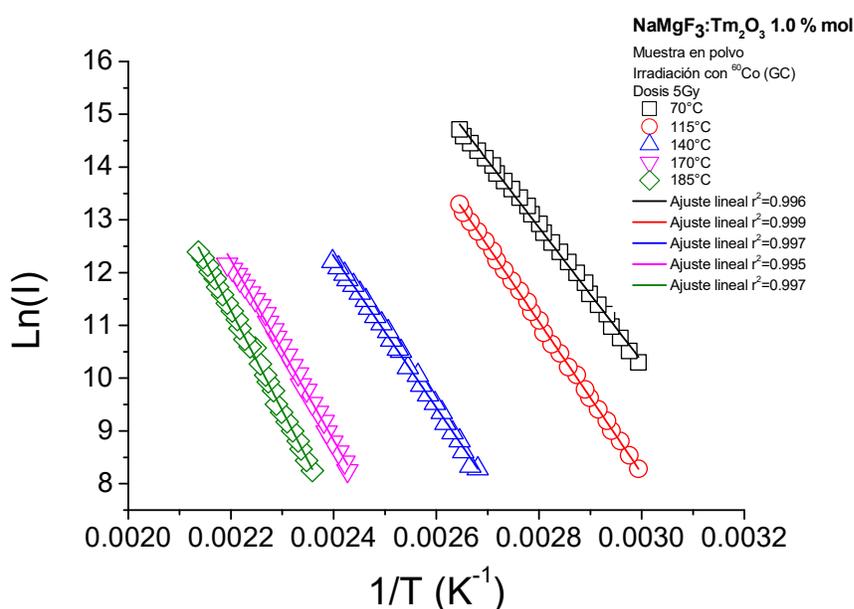
Dada la complejidad de las curvas de brillo obtenidas de las perovskitas, los parámetros cinéticos de las muestras se analizaron a partir de las curvas de brillo obtenidas del blanqueo térmico y del decaimiento y  $T_{\max}$ - $T_{\text{stop}}$ , es decir, se consideraron los máximos separados por el blanqueo térmico. Se utilizó el método de levantamiento inicial de la curva de brillo [Furetta, 1998], para las diferentes curvas de brillo seleccionadas. Al considerar el 15 % de los valores iniciales de las curvas de brillo, se puede graficar el  $\ln(I)$  vs.  $1/T$ , de la pendiente de la recta que se genera, se determinó

### 3. Resultados y discusión

la energía de activación y este valor se sustituyó en la ecuación de cinética de primer orden propuesta por Randall-Wilkins [Furetta y Kitis *et al.*, 2004]. En la **Figura 67** se presenta un ejemplo del grafico de  $\ln(I)$  vs.  $1/T$  para el caso de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.

$$\frac{\beta \cdot E}{k \cdot T_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)$$

De la ecuación anterior se determinó el factor de frecuencia ( $s$ ). Este procedimiento se realizó para las curvas de los blanqueos térmicos mencionados, decaimiento de la respuesta TL con el tiempo y  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , los valores de energía de activación y factor de frecuencia se reportan en las **Tablas 13** y **14**.



**Figura 67. Determinación de la energía de activación de las curvas obtenidas en el experimento de  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ , a) muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol y b) muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0% mol. Se irradió a 5 Gy con  $^{60}\text{Co}$  (GC-200). Se indican la temperatura de las curvas  $T_{\text{stop}}$  y los ajustes lineales para cada recta.**

En la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en pastilla, para el pico 1 en 137°C se calculó la energía de activación promedio de 0.782 eV y un factor de frecuencia promedio de  $8.65 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Para el segundo máximo en 170°C le corresponde una energía de activación de 0.997 eV y factor de frecuencia de  $1.34 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Para el tercer pico en 235°C, la energía de activación fue 1.192 eV y factor de frecuencia de  $1.24 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Cuando la misma muestra se encuentra en polvo la energía de activación es 1.0588 eV y factor de frecuencia de  $3.795 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Para el segundo máximo se tiene

### 3. Resultados y discusión

1.1791 eV y factor de frecuencia de  $1.625 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Para el tercer máximo en  $239^\circ\text{C}$  le corresponde una energía de activación de 0.819 eV y factor de frecuencia de  $4.41 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Para el caso de la muestra  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol en pastilla, para el primer pico ( $111^\circ\text{C}$ ) se obtuvo una energía de activación promedio de 1.013 eV y factor de frecuencia de  $7.247 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Para el segundo pico en  $150^\circ\text{C}$  le corresponde una energía de activación de 1.026 eV y factor de frecuencia promedio de  $5.95 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Para esta perovskita se encontró que la variación en los máximos de los primeros picos TL de las curvas de brillo de muestras en pastilla y muestras en polvo era de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ , por lo que se hizo un promedio de ambas muestras.

**Tabla 13. Parámetros cinéticos de la muestra de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.**

		$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$E$ (eV)	$s$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Temperatura de blanqueo térmico ( $^\circ\text{C}$ )	-	138.5	0.788	$6.85 \times 10^{10}$
$^{60}\text{Co}$ (GB-PT) a 100 Gy	115	144.6	1.136	$8.97 \times 10^{14}$
	125	186	0.997	$1.34 \times 10^{12}$
	175	231.2	1.192	$1.24 \times 10^{13}$
Desvanecimiento (días)	-	136.5	0.776	$1.73 \times 10^{11}$
$^{60}\text{Co}$ (GB-PT) a 100 Gy	3	139.1	0.852	$1.38 \times 10^{12}$
	7	139.17	0.819	$4.41 \times 10^{11}$
$T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ (temperatura)	-	129.45	1.0588	$3.795 \times 10^{14}$
$^{60}\text{Co}$ (GB) a 100 Gy (polvos)	70	131.25	1.2308	$3.205 \times 10^{14}$
	115	172.6	1.1791	$1.625 \times 10^{13}$
	140	213.3	1.3808	$1.333 \times 10^{12}$
	170	213.9	1.5700	$1.30 \times 10^{12}$

Los valores de energía de activación obtenidos para ambas muestras van de acuerdo a la tendencia esperada. Estos valores  $E$  tienden a ser más grandes conforme las trampas en los materiales son más profundas, por lo tanto a mayor temperatura del máximo del pico, se esperarían valores más grandes de energía de activación. Si la energía para liberar las cargas es mayor, se espera que la frecuencia de escape antes de liberarse sea también relativamente grande. Esto es congruente con la tendencia general encontrada en las muestras. Sin embargo, también hay variaciones en los valores determinados de  $E$  y  $s$ . Se sabe que cuando se llevan a cabo transiciones de cargas hacia la banda de conducción, los valores de  $s$  se encuentran entre  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ . En cuatro de los valores de  $s$  (Tabla 13 y 14) fueron de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ , los cuales están dentro del intervalo referido, por

### 3. Resultados y discusión

lo que se puede sugerir un fenómeno similar al encontrado en otros trabajos, donde esto es atribuido a transiciones entre estados localizados.

**Tabla 14. Parámetros cinéticos de la muestra de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol.**

		$T_m$ (°C)	$E$ (eV)	$s$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Temperatura de blanqueo térmico (°C) $^{60}\text{Co}$ a 100 Gy	-	111	1.041	$1.12 \times 10^{15}$
	100	154	1.077	$9.72 \times 10^{13}$
	150	185	1.197	$2.7 \times 10^{14}$
Desvanecimiento (días) $^{60}\text{Co}$ a 100 Gy	-	110	1.034	$9.109 \times 10^{14}$
	3	166	1.038	$1.42 \times 10^{13}$
	7	171	1.115	$8.14 \times 10^{13}$
$T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ $^{60}\text{Co}$ a 100 Gy (GB)	-	106	0.964€	$1.432 \times 10^{14}$
	60	147.59	0.8987	$9.322 \times 10^{11}$
	90	156	1.092	$1.264 \times 10^{14}$
	130	178.56	1.116	$4.953 \times 10^{13}$

Es importante decir que se utiliza como primera aproximación el modelo de cinética de primer orden, sin embargo, en un futuro sería adecuado llevar a cabo el planteamiento de las expresiones que describan mejor a las curvas de brillo de las perovskitas estudiadas en este trabajo. Lo anterior puede realizarse considerando los resultados de cinética obtenidos en esta tesis.

## Capítulo 4

# Conclusiones

Los resultados de los mapeos por SEM en las zonas grises y blancas de las perovskitas muestran que el tulio se encuentra distribuido más uniforme en  $\text{KMgF}_3$  que en la de  $\text{NaMgF}_3$ . Se sugiere que parte de los iones de tulio pudieron intercambiarse con iones de potasio en la estructura cristalina del compuesto de  $\text{KMgF}_3$ . En tanto que en el  $\text{NaMgF}_3$  suponemos que la incorporación del tulio fue limitada por la distorsión que presenta esa estructura cristalina, la cual no permite el intercambio de sodio por tulio.

En las perovskitas impurificadas se encontraron transiciones electrónicas en el intervalo de 250-900 nm de los espectros de absorción y de radioluminiscencia de las muestras irradiadas y no irradiadas. Las bandas de los espectros se asociaron a las transiciones del tulio (III) en los compuestos  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ . También se identificaron bandas entre 250 y 300 nm, éstas se asociaron a la absorción de centros F.

El  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  en polvo no presentó eficiente curva de brillo, aproximadamente mil veces menor que las curvas de las perovskitas impurificadas. Cuando el tulio se encuentra embebido en la red de las perovskitas, no aparecen sus bandas asociadas en el espectro Raman. Es decir, el entorno del tulio es diferente cuando se tiene solamente como  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  que cuando se encuentra en las perovskitas.

El  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  logró activar la luminiscencia de las perovskitas, ya que en las muestras sin impureza no se observó buena luminiscencia.

La forma de las curvas de brillo de las perovskitas impurificadas con tulio presentó varios picos los cuales crecieron con la dosis, y el pico de mayor temperatura (300-400 °C) fue provocado por la presencia de la impureza debido a su interacción con los iones de la red anfitriona.

En general, las perovskitas tuvieron buena repetibilidad de la respuesta TL a dosis bajas cuando se irradiaron con fotones gamma o partículas beta. Las muestras de  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  con 1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  con 0.2 % mol presentaron la mejor repetibilidad hasta dosis de 10 Gy.

La incorporación de tulio en la red de las perovskitas amplió los intervalos de linealidad de respuesta TL. Todas las muestras respondieron a dosis bajas y a dosis altas.

#### 4. Conclusiones

---

El análisis de la forma de las curvas de brillo, realizado con el blanqueo térmico, sugiere efectuar el borrado post-irradiación de las muestras de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  para eliminar el primer pico TL en  $100^\circ\text{C}$ , el más inestable térmicamente. También con este experimento se confirmó la presencia de picos traslapados en las curvas de brillo de las perovskitas impurificadas.

Las curvas de brillo de las muestras tienen un decaimiento rápido en el tiempo, esto sugiere inestabilidad de las trampas en el gap. También se sugiere que puede haber procesos de transferencia de carga entre subniveles de re-atrapamiento, aunque todavía falta por analizar más en detalle ese proceso que puede alterar el “fading” y probablemente un candidato idóneo para tal análisis sea la perovskita en forma de monocristal. La respuesta de las perovskitas con sodio fueron más estables que las de potasio cuando no se realiza el borrado térmico.

El análisis realizado con el método de blanqueo  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  también mostró la presencia de picos traslapados en las curvas de brillo de las perovskitas impurificadas con tulio. Lo anterior es de utilidad cuando se hace la deconvolución de las curvas TL, ya que proporciona información sobre las curvas que se deben de estimar y los valores de los parámetros cinéticos que tienen relevancia en la recombinación de los defectos para generar las curvas de brillo.

Los parámetros de cinética calculados en este trabajo de tesis, por el método de levantamiento inicial de la curva de brillo, se encuentran dentro de los valores reportados para este tipo de sólidos. Los valores promedio de energía de activación y factor de frecuencia fueron: 1.038 eV y  $1.42 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Los materiales estudiados resultaron ser útiles para la detección de la radiación ionizante de fotones gamma y partículas beta en el intervalo de dosis de 5 mGy hasta 2500 Gy. Las muestras que presentaron las mejores propiedades dosimétricas fueron  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  con 1.0 % mol y  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  con 0.2 % mol a dosis menores de 10 Gy.

Sin duda, lo que se ha logrado en este trabajo es de utilidad para contribuir al estudio de las propiedades de luminiscencia estimulada de las fluoroperovskitas impurificadas con un ion de tierra rara (Tm) y una aplicación que puede darse es en el área de dosimetría de la radiación a dosis bajas donde hacen faltan más materiales sensibles.

## Referencias

- Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D., 1988. Point Defects in Materials, Academic Press, London.
- Alcala, R., Koumvakalis, N., Sibley, W. A., 1975. The Self -Trapped Hole and Thermoluminescence in  $\text{KMgF}_3$ . *Physica Status Solidi A* 30, 449-456.
- Alcalá, R., 1996. Centers and Mechanisms in Ionic Materials. *Applied Radiation and Isotopes* 47(11/12) 1471-1477.
- American National Standards Institute, Performance, Testing and Procedual Specification for Thermoluminescent Dosimetry, ANSIN 545-1975. New York 1975.
- Ausín, V., Alvarez Rivas, J.L., 1972. Thermoluminescence and annealing of F centres in KCl  $\gamma$ -irradiated at room temperature. *J. Phys C: Solid State Phys.* 5, 82-96.
- Ausín, V., Alvarez Rivas, J.L., 1974. Thermoluminescence and F centres thermal annealing in heavily irradiated KCl and NaCl crystals. *J. Phys C: Solid State Phys.* 7, 2255-2262.
- Bacci, C., Fioravanti, S., Furetta, C., Missori, M., Ramogida, G., Rossetti, R., Sanipoli, C., Scacco, A., 1993. Photoluminescence and thermally stimulated luminescence in  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  crystals. *Radiation Protection Dosimetry* 47 (1/4), 277–280.
- Beaumont, J. H, Bourdillon, A. J., Bordas, J., 1977. Reflection spectra of perovskites from 8 eV to 60 eV. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, 333-341.
- Bergman, A. G., Dergunov, E. P., 1941. *Compt. Rend. Acad. Sci., U.R.S.S.*, 31, 755.
- Busuoli, G., 1981. General characteristics of TL materials. Oberhofer, M. y Scharmann A. (Ed.). *Applied Thermoluminescence Dosimetry* (pp. 83-95). Bristol, England: Adam Hilger Ltd. Techno House.
- Camacho, Q. A., Muñoz, H. G., Rubio, J. O., García, J.M., Murrieta, H.S., Hernández J. A., 1988. Dosimetric properties of KCl:Eu. *Journal of Materials Science Letters* 7, 437-440.
- Capelletti, R., Baraldi, A., 2001. Vibrational spectroscopy of impurity-OH defects in insulating crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 155 (1-4), 323-330.
- Chao, E. C. T., Evans, H. T., Skinner, B. J., Milton, C., 1961. Neighborite,  $\text{NaMgF}_3$ , A new mineral from the green river formation, South Ouray, Utah. *The American Mineralogist* 46, 379-393.
- Cheng, F., Liu, T., Zhang, Q., Qiao, H., Zhou, X., 2010. First principle studies on the electronic structures and absorption spectra in  $\text{KMgF}_3$  crystal with fluorine vacancy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 2403-2407.
- Chiang Y. M., Birnie D. P., Kingery W. D., 1997. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, Inc.

## Referencias

---

- Cruz-Zaragoza, E., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M., Píters, T. M., 2002. Thermoluminescence properties of  $\text{KCl}_{1-x}\text{KBr}_x\text{:Pb}^{2+}$  mixed crystals. *Radiation Protection Dosimetry* 100 (1-4), 455-458.
- Cruz-Zaragoza, E., Gastéllum, S., Meléndrez, R., Chernov, V., Baboza-Flores, M., 2010. Dose rate effects on the performance of MWCVD diamond films as TL gamma radiation dosimeter. *Phys. Status Solidi A* 207 (8), 1944-1948.
- Cui, J., Hope, G. A., 2015. Raman and Fluorescence Spectroscopy of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . *Journal of Spectroscopy*, 2015, ID 940172, 1-8.
- Darabont, Al., Neamtu, C., Farcas, S. I., Borodi, Gh., 1996. Growth of pure and doped  $\text{KMgF}_3$  single crystals. *Journal of Crystal Growth* 169, 89-93.
- Delgado, A., Gómez Ros, J.M., 1990. Isothermal decay of peak V in the PPTL of LiF (TLD-100). *Radiation Protection Dosimetry* 33 (1-4), 11-14.
- Demartin, F., Campostrini, I., Castellano, C., Russo, M., 2014. Parascandolaite,  $\text{KMgF}_3$ , a new perovskite-type fluoride from Vesuvius. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41, 403-407.
- DeVries, R. C., Roy, R., 1953. Fluoride Models for Oxide Systems of Dielectric Interest. The systems  $\text{KF-MgF}_2$  and  $\text{AgF-ZnF}_2$ . *Journal of American Chemistry Society* 75, 2479-2484.
- Falin, M. L., Gerasimov, K. I., Latypov, V. A., 2012. EPR and optical spectroscopy of the  $\text{Tm}^{2+}$  ion in the  $\text{KMgF}_3$  single cristal. *Journal of Luminescence*, 132, 2537-2540.
- Fowler, B. W., 1975. The Imperfect Solid-Color Centers in Ionic Crystals. Hannay N. B. (Ed.) *Treatise on Solid State Chemistry Vol. 2 Defects in Solids* (pp 113-172). New York, USA:Plenum Press.
- Fukuda, Y., Ohtaki, H., Tomita, A., Takeuchill, N., 1993. Thermoluminescence in Calcium Phosphate doped with  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . *Radiation Protection Dosimetry* 47(1/4), 201-204.
- Furetta, C., Bacci, C., Rispoli, B., Sanipoli, C., Scacco, A., 1990. Luminescence and dosimetric performances of  $\text{KMgF}_3$  crystals doped with metal impurity ions. *Radiation Protection Dosimetry* 33 (1-4), 107-110.
- Furetta, C., Kitis, G., 2004. Review Models in thermoluminescence. *Journal of Materials Science*, 39, 2277-2294.
- Furetta, C., Ramogida, G., Scacco, A., Martini, M., Paravisi, S., 1994. Spectroscopy of Complex Defects in Crystals of  $\text{KMgF}_3\text{Tl}^+$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55(11), 1337-1345.
- Furetta, C., Weng, Pao-Shan., 1998. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore
- Furetta, C., Santopietro, F., Sanipoli, C., Kitis, G., 2001. Thermoluminescent (TL) properties of perovskite  $\text{KMgF}_3$  activated by Ce and Er impurities. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 533-542.

## Referencias

---

- Furetta, C., Azorin, J., Sepúlveda, F., Rivera, T., Gonzales, P., 2002. Thermoluminescence kinetics parameters of perovskite-like  $\text{KMgF}_3$  activated by La ions. *Journal of Materials Science Letters* 21, 1727-1731.
- Gambarini, G., Marchesi, P., Scacco, A., Sinha Roy, M., Marchesini, R., 1999. Thermoluminescent response of  $\text{KMgF}_3:\text{Yb}$  single crystals in gamma radiation fields. *Radiation Protection Dosimetry* 84 (1-4), 211-214.
- Gektin, A. V., Krasovitskaya, I. M., Shiran, N. V., 1977. High-temperature thermoluminescence of  $\text{KMgF}_3$ -based crystals. *Journal of Luminescence* 72-74, 664-666.
- González, P. R., Furetta, C., Cruz Zaragoza, E., 2006. The thermoluminescent (TL) kinetics parameters of the perovskite-like  $\text{KMgF}_3$  activated by lutetium impurities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243, 349-353.
- González, P. R., Furetta, C., Marcazzó, J., Cruz Zaragoza, E., Pérez Cruz, L., 2013. Determination of kinetics parameters of the main glow peaks for  $\text{KMgF}_3:\text{Lu}$  and  $\text{LiF}:\text{Mg}$  phosphors after long-term high temperature storage. *Applied Radiation and Isotopes* 79, 67-72.
- Gómez-Ros, J.M., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E., Lis, M., Torres, A., Monsivais, G., 2006. Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and camomile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 566, 727-732.
- Jinqiu, Y., Lei, C., Huaqiang, H., Shihong, Y., Yunsheng, H., Hao, W., 2014. Raman spectra of  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis. *Journal of Rare Earths*, 32(1), 1-4.
- Kitis, G., Furetta, C., Sanipoli, C., Scacco, A., 1996. Thermoluminescence properties of  $\text{KMgF}_3$  doped with Pb, Cr and Ag. *Radiation Protection Dosimetry* 65 (1-4), 93-96.
- Kitis, G., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E., 2005. Reliability criteria for testing the goodness the activation energy values obtained by the peak shape methods in thermoluminescence experiments. *J. of Appl. Sci.* 5 (8), 1340-1344.
- Komar, V. K., Gektin, A. V., Ivanov, N. P., Nesterenko, Y. A., Shiran, N. V., 1996. Growth and study of properties of pure and rare-earth-doped  $\text{KMgF}_3$  crystals. *Journal of Crystal Growth* 166, 419-422.
- Kuia, H. W., Lo, D., Tsang, Y.C., Khaidukov, N.M., Makhov, V.N., 2006. Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides single doped with  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  in response to  $\alpha$  and  $\beta$  irradiation. *Journal of Luminescence* 117, 29-38.
- Hall, T. T. P., 1966. The structure of the self-trapped hole in  $\text{KMgF}_3$ . *British Journal Applied Physics*, 17, 1011-1018.
- Hayes, W., Twidell, J. W., 1961. Paramagnetic Resonance of X-Irradiated  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  and of  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ . *Journal of Chemical Physics* 35, 1521-1522.
- Hayes, W. y Stoneham, A. M., 1985. *Defects and Defect processes in Nometallic Solids*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.

- Henderson, B., 1972. Defects in Crystalline Solids. Crane, Russak & Company, Inc. United States.
- Henderson, B., Imbusch, G. F., 1989. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. United States: Oxford University Press.
- Horowitz, Y. S., 1984. Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry. USA: CRC Press, Inc.
- Kröger, R. A., Vink, H. J., 1956. Solid State Physics 3, 307-435.
- Lakshmanan, A. R., Buhuan, Chandra and Bhatt, R. C., 1981. Thermoluminescence response characteristics of CaF<sub>2</sub>:Tm to X and gamma radiations-Evidence for the presence of 2-hit traps. Radiation Protection Dosimetry 2(1), 13-21.
- Lakshmanan, A. R., Lapraz, D., Prévost, H., Benabdesselam, M., 2005. Thermostimulated luminescence properties of CaSO<sub>4</sub>:Dy and CaSO<sub>4</sub>:Tm phosphors annealed at high temperatures. Physica Status Solidi (a) 202(1) 131-139.
- Le Masson, N. J. M., Bos, A. J. J., Van Eijk, C. W. E., Furetta, C., Chaminade, J. P., 2002. Optically and Thermally Stimulated Luminescence of KMgF<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> and NaMgF<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>. Radiation Protection Dosimetry 1 (1-4), 229-234.
- Lizzo, S., Meijerink, A., Dirksen, G. J., Blasse, G., 1995. On the luminescence of divalent ytterbium in KMgF<sub>3</sub>, and NaMgF<sub>3</sub>. Journal of Physics and Chemistry of Solids 56 (7), 959-964.
- Marcazzó, J., Santiago, M., D'Angelo, C., Furetta, C., Caselli, E., 2010. Study of the luminescent properties of KMgF<sub>3</sub>:Sm. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268, 183-186.
- Marcazzó, J., Cruz-Zaragoza, E., González, P. R., Santiago, M., Caselli, E., 2014. Analysis of the glow curve of KMgF<sub>3</sub>:Lu compounds without resorting to the quasi-equilibrium approximation. Radiation Measurements 71, 262-264.
- Martin, C. D., Chaudhuri, S., Grey, C. P., Parise, J. B., 2005. Effect of A-site cation radius on ordering of BX<sub>6</sub> octahedra in (K,Na)MgF<sub>3</sub> perovskite. American Mineralogist 90, 1522-1533.
- Martini, M., Meinardi, F., Scacco, A., 1998. Impurity-induced thermally stimulated luminescence of KMgF<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals. Chemical Physics Letters 293, 43-46.
- McClure, D. S., 1975. Electronic Structure and Spectra of Impurities in the More Ionic Crystals. Hannay N. B. (Ed.) Treatise on Solid State Chemistry Vol. 2 Defects in Solids (pp 1-117). New York, USA:Plenum Press.
- McKeever, S. W.S., 1980. On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks. Physica Status Solidi A 62, 331-339.
- McKeever, S. W. S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: properties and uses. England: Nuclear Technology Publishing.

- McKinlay, A. F., 1981. Medical Physics Handbooks 5: Thermoluminescence Dosimetry. Bristol, England:Adam Hilger Ltd.
- McLaughlin, W. L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., McDonald, J. C., Miller, A., 1989. Dosimetry for Radiation Processing. Taylor & Francis, London, England.
- Merz, J. L., Pershan, P.S., 1967. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride I. Physical Review 162(2), 217-235.
- Mitchell, R. H., Cranswick, L. M. D., Swainson, I., 2006. Neutron diffraction determination of the cell dimensions and thermal expansion of the fluoroperovskite  $\text{KMgF}_3$  from 293 to 3.6 K. Physics and Chemistry of Minerals 33, 587-591.
- Moeller, T., 1973. The Lanthanides. Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Sir Ronald Nyholm, Trotman-Dickenson, A. F. (Ed.). Comprehensive Inorganic Chemistry (pp1-105). Oxford, England:Pergamon Press Ltd.
- Muñoz, I.C., Cruz-Zaragoza, E., Favalli, A., Furetta, C., 2012. Thermoluminescence property of  $\text{LiMgF}_3$  erbium activated phosphor. Applied Radiation and Isotopes 70, 893-896.
- O'Donnell, T. A., 1973. Fluorine. Trotman-Dickenson A. F. (Ed.). Comprehensive Inorganic Chemistry (pp1009-1106). Oxford:Pergamon Press Ltd.
- Orton, C.G. (Editor), 1986. Radiation Dosimetry, Physical and Biological Aspects. Plenum Press, New York.
- Popov, A.I., Kotomin, E. A., Maier, J., 2010. Basic properties of the F-Type centers in halides, oxides and perovskites. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 268, 3084-3089.
- Prado, L., Gomes, L., Baldochi, S.L., Morato, S.P., Vieira, JR., N.D. 1999. F-aggregate centers formation in  $\text{BaLiF}_3$  crystals. Radiation Effects & Defects in Solids 149, 249-255.
- Richards, W. G., Scott, P. R., 1994. Energy Levels in Atoms and Molecules. Oxford, England:Oxford University Press.
- Riley, C. R., Sibley, W. A., 1970. Color Centers in  $\text{KMgF}_3$ . Physical Review B, 1(6), 2789-2798.
- Ropp, R.C., 1991. Luminescence and the Solid State. Amsterdam: Elsevier.
- Seretlo, J. R., Martin, J. J., Sonder, A., 1976. Optical absorption of radiation-produced defects in  $\text{NaMgF}_3$  and  $\text{RbCaF}_3$ . Physical Review B, 14 (2), 5407-5412.
- Solé, G. J., Bausá, L. E., Jaque, D., 2005. An Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Seth, P., Aggarwal, S., Garg, L., Bahl, S., Lochab, S. P., Rao, S. M., Role of Mg in the thermoluminescence of LiF crystals grown by edge defined film fed growth (EFG) technique. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 278 (2012) 46-49.

## *Referencias*

---

Shannon, R. D., Prewitt, C. T., 1969. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica B* 25, 925-946.

Shiran, N., Gektin, A., Komar, V., Krasovitskaya, I., Shlyahurov, V., 1995. Thermoluminescence of  $\text{KMgF}_3$  (RE) crystals. *Radiation Measurements* 24(4), 435-437.

Takashima, M., 2000. Oxide Fluorides of Rare Earth Elements. Nakajima T., Zemva B., Tressaud A. *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications* (pp175-205). Amsterdam: Elsevier.

Ugemuge, N. S., Dhopte, S. M., Muthal, P. L., Moharil, S. V., 2012. Solid-State Metathesis of  $\text{KMgF}_3\text{Eu}^{2+}$  Phosphor. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 21(3), 162-166.

Ubalini, A., Carnasciali, M. M., (2008). Raman characterisation of power of cubic  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 454, 374-378.

Van Gool, W., 1966. *Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids*. London, England: Academic Press Inc.

West, A. R., 1992. *Solid State Chemistry and its applications*. Scotland, England: John Wiley & Sons.

Yamaga, M., Imai, T., Shimamura, K., Fukuda, T., 2001. Optical and ESR studies of  $\text{Ce}^{3+}$  in perovskite fluoride crystals  $\text{BaLiF}_3$  and  $\text{KMgF}_3$ . *Journal of Crystal Growth* 229, 487-491.

Zhihong, J., Lihua, Y., Chunshan, S., 2003. Growth and vibrational spectra of doped  $\text{KMgF}_3$  single crystal. *Spectrochimica Acta Part A* 59, 2943-2948.

## Apéndice I

### Notación Kröger-Vink

La notación estándar que se utiliza para describir defectos en cristales o materiales iónicos es la notación Kröger-Vink, la cual consiste de tres partes. Primero se identifica si el defecto es una vacancia “V” o un ion. Segundo, el subíndice denota el sitio que ocupa el defecto, pudiendo ser un ion en un sitio normalmente ocupado de la red o si se trata de un sitio intersticial se denota como “i”. Tercero, el superíndice identifica la carga efectiva (o carga relativa) del defecto en la red cristalina. Para esta última parte de la notación, se utilizan puntos (•) para representar las cargas positivas, guiones (') que representan cargas negativas, y la letra x se utilizan para indicar neutralidad eléctrica [Chiang *et al.*, 1997; Kröger, y Vink, 1956]. Así por ejemplo, para el caso del KCl, los centros de color se denotan en la **Tabla 15** [Hayes y Stoneham, 1985].

**Tabla 15. Notación Kröger-Vink.**

Centro	Notación
Vacancia aniónica; sin portadores de carga atrapados	Centro $\alpha$ , $V_{Cl}^{\bullet}$
Vacancia aniónica; un electrón atrapado	Centro F, $V_{Cl}^{x}$
Vacancia aniónica; dos electrones atrapados	Centro F', $V_{Cl}'$
Vacancia catiónica; un hueco atrapado	Centro $V_F$ , $V_K^x$
Vacancia catiónica; dos electrones atrapados (no encontrado)	$V_K^{\bullet}$

## Apéndice II

### Dosimetría

Para determinar el valor de la razón de dosis en una posición determinada de un irradiador con fuentes ionizantes, se puede realizar la calibración utilizando un dosímetro ya sea físico o químico.

En este trabajo, se llevó a cabo la dosimetría de la posición que se utilizó (posición 130) en el irradiador Gammabeam 651PT (GB) que emite gammas de Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), las medidas se realizaron por duplicado. Se preparó el dosímetro químico llamado Fricke normal [McLaughlin *et al.*, 1989]. Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro UV-vis Modelo 84453, con lámpara de Tungsteno y con celdas de cuarzo de 1 cm x 1cm. El análisis de la conversión del ion de hierro se llevó a cabo por espectrofotometría a 304 nm, que es el máximo de absorción de los iones férricos en medio acuoso y a RT.

El dosímetro de Fricke se basa en la oxidación de una solución de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) a la sal férrica ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), en presencia de oxígeno y en medio ácido. Esta oxidación se lleva a cabo cuando la radiación incide sobre la solución [McLaughlin *et al.*, 1989]. El equipo de espectrofotometría mide el aumento en la densidad óptica (absorbancia, A), la cual se debe al incremento de iones férricos durante la irradiación, se considera que es aproximadamente proporcional a la dosis absorbida hasta 200 Gy.

La solución se preparó con sulfato ferroso amónico ( $10^{-3}$  M), cloruro de sodio ( $10^{-3}$  M) y ácido sulfúrico (0.4 M) en un litro de solución, se utilizó agua tridestilada y reciente del día. El blanco fue la solución sin irradiar.

Los datos de tiempos de irradiación de las muestras de absorbancia obtenidos para la dosimetría con Fricke, se muestran en la **Tabla 16**.

**Tabla 16 Tiempo de irradiación y absorbancia de la dosimetría**

Tiempo de irradiación (min)	Absorbancia (valores promedio)
1	5.7176
3	18.4962
5	30.4024
7	41.559
9	54.8156
11	65.7608
13	81.634

La dosis absorbida (D) se calculó con la siguiente fórmula general:

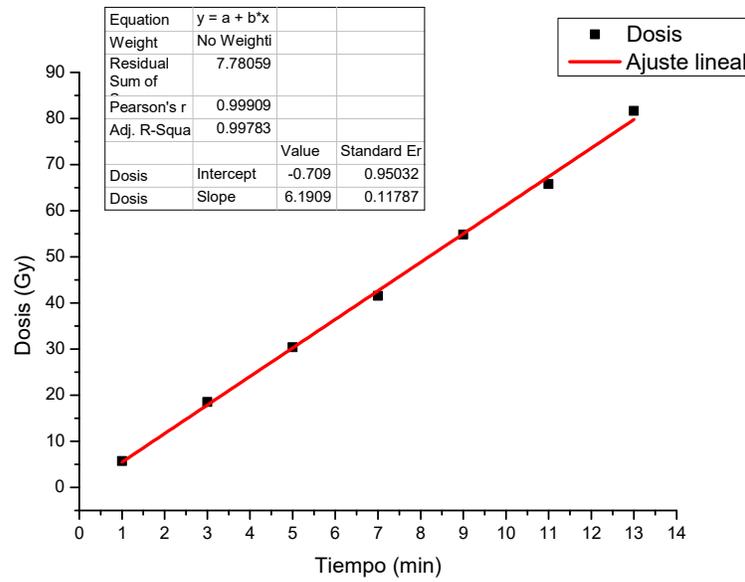
$$D = \frac{N\Delta(D.O.)x 100}{\varepsilon 10^3 G(Fe^{+3})f \rho l} \dots\dots\dots(1)$$

donde N es número de Avogadro,  $6,022 \times 10^{23}$  moléculas/mol,  $\Delta(D.O)$  es la diferencia entre la densidad óptica del dosímetro irradiado y sin irradiar,  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar,  $2.197 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $f$  es el factor de conversión de rad a electrón volts por mililitro ( $6.245 \times 10^{13}$  Gy),  $G$  ( $F3^{3+}$ ) es el rendimiento radioquímico que es igual a 15.6 para 0.4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho$  es la densidad de la solución dosimétrica  $1.024\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $l$  es la longitud del paso óptico en cm ( $1 \text{ cm}^3$ ).

Al sustituir los valores de cada una de las constantes que conocemos en la ecuación (1) se obtiene:

$$D = 280x\Delta(D.O.) \dots\dots\dots(2)$$

En la ecuación (2) se sustituyen los valores de absorbancia o densidad óptica para obtener los valores de dosis correspondientes al tiempo. De esta relación, se obtuvo la pendiente que significa la razón de dosis en la posición analizada,  $6.1909 \text{ Gy}/\text{min}$  (**Figura 68**).



**Figura 68. Curva de calibración para la dosis en la posición 130 del irradiador Gammabeam 651PT.**

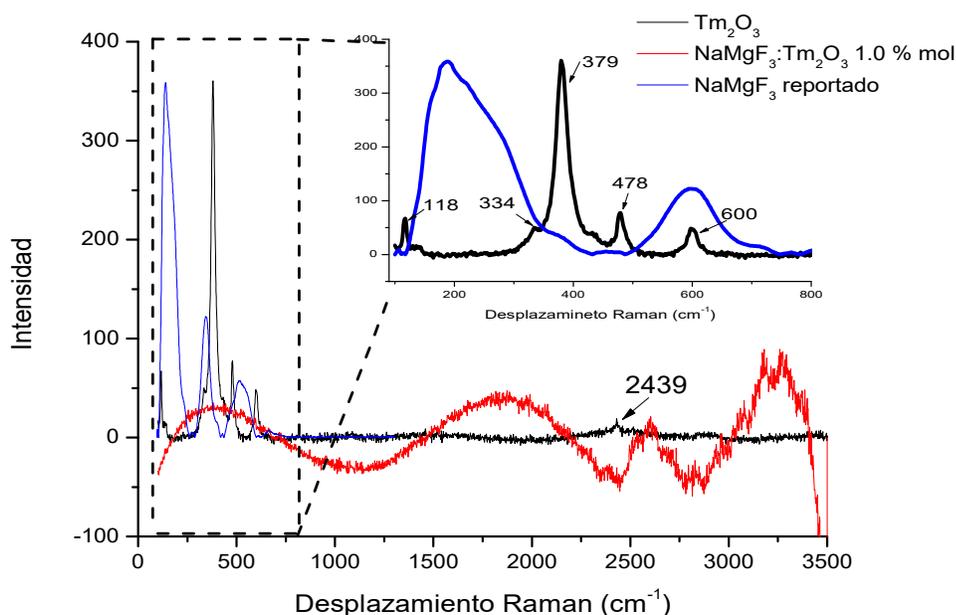
## Apéndice III

## Espectros de Raman

La espectroscopía Raman proporciona información de los modos vibraciones característicos entre enlaces en sistemas moleculares o no moleculares, con los cuales se puede conocer el entorno de los átomos. Raman puede complementarse con espectroscopia de infrarrojo para determinar la estructura de una muestra dada.

Una de las preguntas que surgieron fue acerca de la participación de la impureza en la perovskita, y dado que la DRX mostró que existe la fase del óxido, se obtuvieron los espectros Raman.

El espectro Raman del óxido de tulio (**Figura 69**) presentó bandas en 118, 334, 379, 478, 600 y 2439  $\text{cm}^{-1}$ , éstas coinciden con las reportadas por otros autores (Ubalдини *et al.* 2008; Jinqui *et al.*, 2014). Se observó un ligero corrimiento de las bandas de aproximadamente 4  $\text{cm}^{-1}$ . En otros trabajos (Cui y Hope 2015), la banda más intensa en 379  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada al modo vibracional  $\text{Ag}$  o a la combinación de los modos  $\text{Ag}$  y  $\text{Fg}$ . Mientras que el espectro correspondiente a la muestra  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  (1.0 % mol) no se identificaron las bandas para  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , al parecer sólo se observa fluorescencia (**Figura 69**) del compuesto.

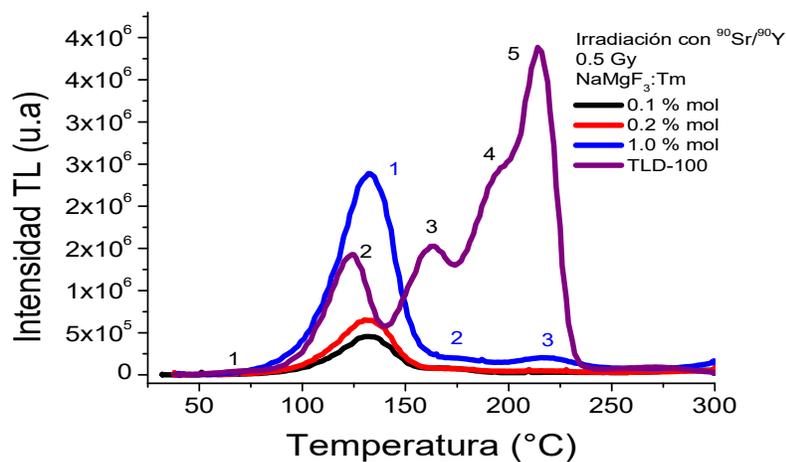


**Figura 69. Espectros Raman de muestras de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  1.0 % mol obtenido con un láser de 540 nm.**

## Apéndice IV

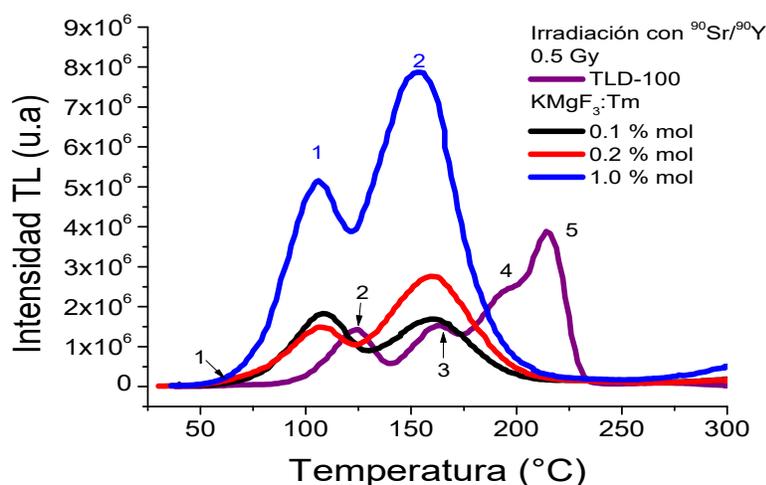
### Comparación de las curvas de brillo de las perovskitas impurificadas con Tm (III) y LiF:Mg, Ti (TLD-100)

Es probable que el material TL más estudiado sea el LiF:Mg, Ti y más usado en dosimetría de la radiación, y comercialmente conocido como TLD-100, se ha propuesto que los picos 2 y 3 eran generados principalmente por la formación de dipolos impureza-vacancia (I-V). Estos dipolos son inestables aun a temperatura ambiente, por lo que se espera que los picos TL debidos a estos dipolos I-V decaigan rápidamente con el tiempo y también pueden ser disgregados o eliminados con un borrado térmico a temperaturas cercanas a 150°C. En la perovskitas estudiadas en esta tesis, como se puede ver en las gráficas de abajo, podría haber formación de especies dipolares I-V, pues las curvas de brillo también presentaron picos TL a menor temperatura (aproximadamente 100°C y 125°C para NaMgF<sub>3</sub> y KMgF<sub>3</sub>, respectivamente) que se atribuyen a la presencia de la impureza de Tm, esos picos se borraron en el “fading” a 3 días.



**Figura 70. Comparación de la forma de las curvas de brillo de NaMgF<sub>3</sub>:Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TLD-100.**

Como se puede ver en las **Figuras 70 y 71**, aun cuando la curva de brillo del TLD-100 es compleja con varios picos, es todavía útil en dosimetría de la radiación. En las perovskitas se puede observar que sus curvas de brillo no son muy complejas, por lo que presentan una ventaja con respecto al TLD-100. Se encontró que la perovskita de potasio (con 1.0 % mol) presenta una sensibilidad de 2.6 veces mayor que la del TLD-100, al exponerse a la radiación beta de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.



**Figura 71. Comparación de la forma de las curvas de brillo de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$  y el TLD-100.**

-Comparación de las curvas de brillo e intensidad de  $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$  1.0 % mol,  $\text{NaMgF}_3:\text{Tm}$  1.0 % mol respecto al TLD-100.

Para determinar la sensibilidad de las perovskitas se pesó 22 mg de muestra en polvo, e igual masa del dosímetro TLD-100 en forma de monocristal. A las muestras se les dio tratamiento térmico a 300°C durante 30 minutos, después se irradió a 0.5 Gy con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y se obtuvieron las curvas de brillo TL con los mismos parámetros experimentales en el equipo TL. La sensibilidad (s) se determinó de acuerdo a la siguiente relación:

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

La sensibilidad relativa respecto al TLD-100 se presenta en la **Tabla 17**.

**Tabla 17. Sensibilidades Relativas respecto al  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$  (s = 1)**

Muestra	Masa (mg)	Respuesta TL (nC)	Dosis (mGy)	Sensibilidad relativa, s
TLD-100		9222.28		1
$\text{NaMgF}_3:\text{Tm}$ 1.0 % mol	22.0	4487.23	500	0.49
$\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ 1.0 % mol		24271.31		2.65

La mayor sensibilidad TL corresponde a la perovskita de potasio.