



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LA RESPUESTA TERMOLUMINISCENTE Y
RADIOLUMINISCENTE DEL SISTEMA LIF-NAF DOPADO CON IONES DE TIERRAS
RARAS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ERIKA ALEJANDRA GÓMEZ CHAYRES

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. Juan Manuel Navarrete Tejero

Vocal: Dr. Pedro Ramón González Martínez

Vocal: Dr. Jorge Peón Peralta

Secretario: Dr. Manuel García Hipólito

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Luminiscencia y Dosimetría en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

SUSTENTANTE

Q. Erika Alejandra Gómez Chayres

Durante el desarrollo de este trabajo se recibió el apoyo de la beca de maestría 576758 (CVU 663147) otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México.

Los resultados de esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos y se publicó un artículo de los resultados de esta tesis:

1. E.Gómez-Chayres, E.Cruz-Zaragoza, P.R.González, J.Roman Lopez. *Thermoluminescence of rare earth-doped LiF-NaF phosphor exposed to beta radiation*. Book of Abstracts ISSSD, p.118. Universidad Autónoma de Chiapas. XVI International Symposium on Solid State Dosimetry ISSSD 2016. Tuxtla Gutiérrez Chiapas, México. September 24-28th, 2016.
2. Erika Gómez-Chayres, Epifanio Cruz-Zaragoza, Pedro R. González. *Thermoluminescence of rare earth-doped LiF:NaF mixed phosphor for low beta dose dosimetry*. XIII International Symposium on Radiation Physics (XIII-ISR-2017), BUAP Puebla, México. Mayo 24-26, 2017.
3. E.Gómez-Chayres, E.Cruz-Zaragoza, M.I.Gil Tolano, L.Pérez Cruz, P.R.González, M.C. Salcedo Luna, *Thermal Effect on TL Response of Single Doped LiF+NaF:RE Polycrystalline Phosphors*. Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications **4**, 1, 117-128 (2016).

A mi papá, quién me enseñó que soy capaz de lograr lo que me proponga.

A mi mamá, el mejor ejemplo de constancia y dedicación que he recibido.

Índice

Agradecimientos	III
Capítulo 1. Marco teórico.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Defectos puntuales.....	3
1.3. Interacción de la radiación ionizante con la materia.....	5
1.4. Defectos generados por radiación.....	7
1.5. Fenómeno de termoluminiscencia.....	9
1.5.1. Trampas, centros luminiscentes y recombinación radiativa.....	10
1.5.2. Modelo simple para describir la TL.....	12
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	17
2.1. Síntesis del fósforo policristalino LiF-NaF:RE.....	17
2.2. Síntesis del fósforo policristalino LiF _{1-x} NaF _x	17
2.3. Irradiación de las muestras.....	18
2.4. Obtención de las curvas de brillo.....	19
2.5. Tratamientos térmicos y procedimientos de calentamiento.....	19
2.6. Estudio de las propiedades de termoluminiscencia.....	20
2.6.1. Blanqueo térmico.....	20
2.6.2. Respuesta TL en función de la dosis.....	21
2.6.3. Repetibilidad de las mediciones de TL.....	21
2.6.4. Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo.....	21
2.7. Cálculo de parámetros cinéticos.....	21
2.8. Caracterización del material.....	21
2.9. Obtención de los espectros de radioluminiscencia.....	22
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	23
3.1. Estudio de las propiedades de termoluminiscencia del sistema LiF+NaF:RE.....	23
3.1.1. Caracterización del material.....	23
3.1.2. Propiedades TL del material sin tratamientos térmicos.....	29
3.1.3. Determinación del tratamiento térmico de sinterizado.....	36
3.1.4. Determinación del tratamiento térmico post-lectura TL.....	44
3.1.5. Efecto del tratamiento de horneado en la curva de brillo.....	46
3.1.6. Características de TL del material con los tratamientos térmicos seleccionados.....	49
3.1.7. Espectros de radioluminiscencia de LiF+NaF:RE.....	55

3.2. Propiedades de termoluminiscencia del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$	59
3.2.1. Curvas de brillo con diferentes composiciones de $\text{LiF}:\text{NaF}$	60
3.2.2. Efecto del tamaño de partícula en la curva de brillo.	66
Capítulo 4. Conclusiones.....	69
Apéndice I. Micrografías y mediciones adicionales de termoluminiscencia.	72
Anexo A. Publicación arbitrada.....	82
Referencias	92

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que me ha formado profesionalmente, como persona y como ciudadana. El compromiso adquirido con la Universidad es también con la patria.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por las todas las facilidades y apoyo recibido durante mi estadía como estudiante asociado. Así también al personal técnico, administrativo, académico y estudiantes de esta institución, quienes han hecho de este tiempo una experiencia grata y enriquecedora.

A mi tutor, el Dr. Epifanio Cruz por su dedicación, ejemplo y apoyo incondicional.

Mis más sinceros agradamientos al Fís. Francisco García Flores y al Mtro. Benjamín Leal Acevedo de la Unidad de Irradiación del ICN, por el apoyo en la irradiación de las muestras y demás facilidades en el trabajo de laboratorio.

Al Dr. Jesús Román López por su ayuda en las irradiaciones con betas de estroncio-90 y mediciones de radioluminiscencia.

Agradezco el gran apoyo brindado por la Mtra. Cecilia Salcedo Luna (USAII-FQ) por su amable disposición y apoyo en los experimentos de difracción de Rayos X de polvos. Así como al Mtro. Iván Puente por el apoyo con la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido.

Al M. en I. Enrique Jardón Pérez (Laboratorio de Fusión y Solidificación, Facultad de Química) por su ayuda en la observación de las muestras en el microscopio óptico, así como sus valiosas aportaciones a la discusión de este trabajo.

A la Dra. Lourdes Chávez García por las facilidades materiales y sugerencias para el proyecto.

Al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas y quienes lo conforman, por su labor y compromiso con la comunidad estudiantil.

A los miembros del jurado por sus sugerencias durante el proceso de revisión de este trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante este período (No. de becario 576758). Así como a DGAPA-PAPIIT (proyecto IN112617) por el apoyo económico para finalizar las actividades de esta tesis.

Resumen

El sistema mixto LiF+NaF fue preparado en distintas composiciones y dopado con iones de Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} o Tl^{+} . Se investigaron las propiedades de termoluminiscencia (TL) y de radioluminiscencia (RL) buscando su sensibilidad a la radiación ionizante gamma y beta. El material policristalino fue obtenido por reacción en estado sólido a 1000 °C, los iones dopantes o impurezas fueron incorporados como disolución de las correspondientes disoluciones de cloruros en concentración 0.5 mol %. Los polvos obtenidos fueron tamizados para lograr tamaños de partícula entre 74-149 μm . Utilizando alícuotas de 50.0 mg, se fabricaron pastillas con 6 mm de diámetro y 1 mm de grueso. Las muestras fueron sinterizadas a 400 °C durante 6 h en aire. Las muestras fueron analizadas estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). El análisis elemental se realizó espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Por medio de difracción de rayos X, se identificaron las fases de fluoruro de litio y fluoruro de sodio en todas las muestras, mientras en el caso del material dopado con iones trivalentes, se identificó una fase extra de composición $Na_{1.5}RE_{1.5}F_6$. Se analizó el efecto del tratamiento térmico pre-irradiación (o *annealing*) entre 100 °C y 400 °C sobre la respuesta TL. Para la investigación de las propiedades de TL y RL, las muestras fueron irradiadas con gammas de ^{137}Cs en un irradiador Gammacell-3000 de 2600 Ci y también con una fuente beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ de 1 y 5 mCi. En el análisis de las propiedades ópticas entre 200 a 900 nm de absorción del LiF+NaF no se lograron definir las bandas asociadas a los iones dopantes en la red del material. La propiedad de RL fue medida a temperatura ambiente y tampoco se obtuvieron espectros de emisión claros que indiquen la participación de los iones impureza, probablemente debido al traslape de los iones vecinos de la propia red del material y la relativamente baja concentración del ion dopante. Se observó una banda de emisión intensa en 408 nm y en 418-420 nm que se asocian a la emisión de la matriz de fluoruro de litio-fluoruro de sodio, y por la introducción de los iones dopantes en la red, respectivamente. El análisis por termoluminiscencia mostró que el sistema policristalino LiF+NaF dopado con tierras raras y talio, tienen en sus curvas de brillo un pico TL principal muy intenso entre 150 °C y 175 °C. Dependiendo del tipo de ion dopante, también se encontró un pequeño pico TL a temperatura menor a 100 °C el cual es inestable a temperatura ambiente, el borrado térmico de este pico es capaz de mejorar considerablemente la estabilidad del pico principal que puede ser usado para fines de dosimetría. Aun cuando se introducen los iones dopantes en la red, éstos contribuyen de forma poco significativa a que la estructura de la curva de brillo se torne compleja, pero sí mejorando la sensibilidad del material hasta en un 200 % lo cual vuelve atractivo al material LiF+NaF para su estudio y aplicación en dosimetría. La respuesta lineal a la dosis

se encontró entre 50 mGy y 2 Gy para la exposición a radiación beta. Después de diez ciclos de irradiación-medida TL la variación de la respuesta TL fue menor a 5% para todas las muestras, lo cual cumple con la condición internacional (ANSI N545 1975) de <7.5% para considerarse un buen material dosimétrico. La excepción fueron las muestras de LiF+NaF con lutecio que mostró 9% de variación en su respuesta. Las muestras que exhibieron un menor desvanecimiento en su señal o *fading* del pico TL principal después de 24 h fueron la muestra sin dopar, con Eu^{3+} y con Lu^{3+} , siendo dichos valores de 8 %, 14 % y 6 %, respectivamente. Mientras que para las muestras de Ce^{3+} y Tl^{1+} fue de 31 % y 24 %. De los resultados de TL se puede concluir que el fósforo mixto LiF+NaF con europio o talio son materiales potenciales para dosimetría de dosis relativamente bajas de campos de radiación ionizante. También se analizaron a las muestras por blanqueamiento térmico con el fin de elucidar si existe traslape entre los picos en la curva de brillo los cuales están asociados a las trampas superficiales y más profundas en la brecha energética (gap) del material. Se obtuvieron los parámetros cinéticos como la energía de activación (E) y parámetros de frecuencia (s) utilizando el método de CGCD y comparando los valores de energía activación con los calculados usando el método de levantamiento inicial (*IRM*, por sus siglas en inglés), como primera aproximación de la curva de brillo experimental, el cual es independiente del orden de cinética de las recombinaciones que obedecen las curvas de brillo y están en acuerdo con los valores obtenidos de los parámetros cinéticos cuando se asume un modelo de orden general para la deconvolución de las curvas de brillo experimental.

Se estudió el efecto de la composición de LiF:NaF en las propiedades de termoluminiscencia. Con base en los resultados obtenidos, se puede afirmar que la estructura de la curva de brillo del material en todo el intervalo de composiciones, está regido por el sistema de LiF, salvo en los casos en que este permanece en solución sólida en la red de fluoruro de sodio, es decir, al ser enfriado rápidamente por arriba de la temperatura eutéctica dentro del intervalo de solución sólida

Capítulo 1. Marco teórico.

1.1. Introducción.

Es posible que el fenómeno de termoluminiscencia (TL) haya sido observado desde hace varios siglos, ya que muchos minerales, los cuales han sido apreciados desde tiempos inmemorables por la humanidad, poseen la propiedad de exhibir este fenómeno bajo ciertas condiciones. No obstante, el primer reporte científico de la termoluminiscencia fue hecho por Robert Boyle en 1663, en donde describió cómo una pieza de diamante en la oscuridad emitía luz al colocarlo cerca de su cuerpo (una manera poco elegante de suministrar calor a un material).

El estudio formal de este fenómeno comenzó a finales del siglo XIX con el estudio de materiales tales como fluoritas naturales (fluoruro de calcio) y calcitas (carbonatos de calcio), siendo introducido por primera vez el término “termoluminiscencia” por Wiedeman y Schmidt en 1895 (Wiedemann & Schmidt, 1895), mientras que las aplicaciones de este fenómeno fueron inicialmente propuestas en los años cincuenta [e.g. (Daniels, Boyd, & Saunders, 1953)], y entre ellas, la dosimetría de la radiación.

Hoy en día, los materiales que exhiben el fenómeno de termoluminiscencia encuentran aplicación en diferentes y muy variados ámbitos, siendo las aplicaciones de dosimetría de las radiaciones ionizantes las de mayor crecimiento en las últimas décadas. Así, la dosimetría termoluminiscente es actualmente el método dominante para medir dosis personal en física médica y dosimetría ambiental (Azorín, 2014).

Para ser un buen fósforo TL, además de tener la propiedad de exhibir el fenómeno termoluminiscente, es deseable que un material cumpla con las siguientes características generales (Furetta, Handbook of thermoluminescence, 2003):

- Alta concentración de trampas y alta eficiencia de emisión asociada con el proceso de recombinación.
- Estabilidad (dependiente del tiempo y temperatura) durante el almacenamiento de los portadores de carga en las trampas del material, teniendo un bajo desvanecimiento en la señal TL.
- Curva de brillo simple, es decir, una distribución simple de trampas que permita que la interpretación de las mediciones sea lo más fácil posible.
- Espectro de la luz TL emitida dentro del intervalo en que los sistemas detectores convencionales tengan un buen desempeño.
- El pico principal de la curva de brillo debe situarse entre 180 °C y 250 °C. A temperaturas más altas las emisiones en el infrarrojo del sistema TLD y de la propia muestra pueden introducir errores en la mediciones e interpretación.
- Buena resistencia ante factores ambientales tales como luz, humedad, disolventes orgánicos, gases, etcétera.
- El material no debe sufrir daño por radiación en el intervalo de dosis de aplicación.
- Baja dependencia de la señal TL con la energía de los fotones incidentes.
- Intervalo de respuesta lineal a la dosis amplio.
- Baja o nula toxicidad del material TL.

- La respuesta TL del material debe ser independiente de la razón de dosis y el ángulo de incidencia de la radiación.
- Efectos bajos de auto-irradiación debido a radionúclidos en el material TLD.
- Alta precisión y exactitud en las mediciones de TL.

Para cada aplicación en particular, existen mayores requerimientos y los antes mencionados son más específicos. Aun siendo una lista de requerimientos generales, no existe un material que cumpla cabalmente cada uno de ellos, por lo que en función de la aplicación algunos son resultan de mayor importancia que otros.

Los halogenuros alcalinos han sido de los materiales más estudiados en aplicaciones de luminiscencia, esto debido a su alta brecha energética (*band gap*) haciéndolos altamente sensibles a diferentes tipos de radiación ionizante. Dicha característica está relacionada con la capacidad de estos materiales de formar defectos electrónicos muy estables, incluso a temperatura ambiente (Nahum & Wiegand, 1967). En cuanto al estudio de las propiedades de termoluminiscencia, dentro de los halogenuros alcalinos, el fluoruro de litio es el material con mayor cantidad de estudios en la literatura especializada. Las aplicaciones de éste material van desde el uso en fotónica, dosimetría de la radiación y uso en aplicaciones de radiografía (e.g. Bonfligi, y otros, 2010; Montereali R. , 2002).

Se han comercializado diversos materiales basados en fluoruro de litio (por ejemplo los TLD-100, TLD-600 y TLD-700, por Harshaw Chemical Co.; la serie de materiales PTL -710, 716 y 717 comercializada por D & CEC) lo que pone de manifiesto la importancia que éstos materiales han tenido. Uno de los principales inconvenientes que éstos presentan es la alta dependencia de su respuesta TL en la historia térmica del material, lo que genera una gran variación en el desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (*fading*) dependiendo mucho de las condiciones de lectura, irradiación, almacenaje, etcétera.

Por otro lado, los sistemas binarios de halogenuros alcalinos han sido estudiados por un lado con la finalidad de estudiar los mecanismos de recombinación de los defectos responsables en la emisión TL de dichos materiales (e.g. Smakula, Maynard, & Repucci, 1963; Cruz-Zaragoza, Meléndrez, Chernov, Barboza-Flores, & Pipers, 2002), así como para buscar alternativas a los materiales comercialmente disponibles. Sin embargo, los fluoruros alcalinos son la excepción ya que existe poca investigación sobre sus propiedades de luminiscencia, pues son muy poco solubles entre sí, lo que da como resultado que en estos sistemas mixtos el resultado sea obtener un material de dos fases cristalinas. A su vez, la baja solubilidad entre estos compuestos se debe en parte a las altas energía de red de sus sistemas cristalinos, lo que les confiere una gran estabilidad química; por otro lado, las bajas energía de hidratación les confieren la ventaja sobre otros halogenuros alcalinos de ser poco higroscópicos.

Recientemente, el estudio de sistemas eutécticos con estructuras direccionalmente solidificadas ha despertado gran interés debido a las características de luminiscencia que exhiben, ya que es posible obtener materiales con alto contenido de un elemento de interés modulando sus propiedades por medio de la morfología del material (Kamada, y otros, 2015). Los centelladores basados en fluoruro de litio son por demás interesantes en aplicaciones de imagenología y detección de neutrones; algunos sistemas eutécticos propuestos para tales propósitos son LiF/SrF₂, LiF/CaF₂, LiF/LiGdF₄ y LiF/CaF₂/LiBaF₃, los cuales ofrecen la ventaja de poder discriminar entre neutrones y rayos gamma (Yamazaki, y otros, 2011).

El sistema fluoruro de litio/fluoruro de sodio resulta interesante desde el punto de vista de sus componentes individuales, los cuales por sí mismo exhiben características ópticas y de

termoluminiscencia interesante. El fluoruro de sodio exhibe alta sensibilidad a fotones de alta energía, así como a partículas pesadas cargadas (como radiación beta), sin embargo no resulta tan sensible como el LiF. Otra característica interesante del NaF es que exhibe el fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulada. Por otro lado, este sistema, LiF+NaF, presenta en su diagrama de fases un punto eutéctico, lo cual abre la posibilidad de tener un mejor control de la morfología del material.

En cuanto a las características de termoluminiscencia del sistema LiF+NaF, son escasos los trabajos que pueden encontrarse en la literatura. Uno de los primeros reportes es el trabajo de Moharil et al. (Moharil & Deshmukh, 1979) donde se estudia el efecto del contenido de litio y sodio en las propiedades de absorción y emisión óptica del material, no obstante, se muestran pocos resultados sobre TL. Otros autores [e.g. (Puppalwar, Dhoble, Lochab, & Kumar, 2012)] han reportado las características de termoluminiscencia del material dopado con iones de europio y titanio.

En este trabajo se estudian las propiedades de termoluminiscencia del material LiF+NaF sin dopantes y dopado con iones de tierras raras y talio. Asimismo, se estudia el efecto de los tratamientos térmicos en la morfología y comportamiento TL del material al ser expuesto a diferentes tipos de radiación: gammas de ^{137}Cs , gammas de ^{60}Co y radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Adicionalmente se estudia el efecto de la composición del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ en la respuesta TL, contribuyendo así a la discusión de la naturaleza de los defectos involucrados en la emisión TL del material.

1.2. Defectos puntuales.

Consideramos como cristal ideal aquel que posee un arreglo perfectamente periódico de sus átomos en la red cristalina, sin embargo, los cristales reales poseen una gran cantidad de imperfecciones o irregularidades en su estructura, las cuales reciben el nombre genérico de defectos. Los defectos en un material son determinantes en las propiedades que dicho material presentará.

Los defectos en un material por sí mismos tienen propiedades estructurales, electrónicas, químicas, de dispersión y termodinámicas (Hayes & Stoneham, 1985), ya que cada uno de ellos puede ser estudiado como una entidad que exhibe características particulares dependiendo de su naturaleza. El estudio de ellas permite un mejor entendimiento de cómo los defectos influyen una propiedad en particular en un material, por ejemplo, la luminiscencia.

Los defectos son usualmente clasificados por sus dimensiones, las cuales (una o más de ellas) son del orden de un diámetro atómico, así, podemos encontrar defectos de dimensión cero, uno, dos y tres.

Los defectos cero-dimensionales son los denominados “defectos puntuales” (también llamados menos comúnmente como “defectos de tamaño atómico”). Podemos distinguir tres grupos de defectos puntuales: intrínsecos, extrínsecos y defectos anti-sitio. A continuación, se describen brevemente los dos primeros ya que resultan de gran importancia en el estudio de la termoluminiscencia.

Los defectos intrínsecos son los defectos que pueden existir de forma inherente en un cristal y son formados por los átomos en la red, es decir, éstos se generan por razones meramente termodinámicas. Si consideramos un cristal que consiste de un solo tipo de átomos, el defecto puntual más sencillo es un sitio vacante (o simplemente “vacante”), el cual es una posición atómica vacía en la red. El defecto opuesto a una vacante es el defecto intersticial, el cual se genera cuando un átomo del cristal se ha desplazado de su posición de un punto en la red para situarse en una posición que normalmente se encontraría vacía.

En el caso de cristales iónicos una vacante genera carga local de sentido contrario al ion que debía ocupar dicha posición, así, para mantener la neutralidad eléctrica del cristal debe generarse otro defecto que compense dicha carga. Una posibilidad para ello es que se genere otra vacante de un ion de carga contraria y a este defecto se le conoce como defecto de Schottky. Cuando un ion de la red se desplaza a un sitio intersticial, deja vacante su posición original y entonces se generan simultáneamente dos defectos: el intersticial y la vacante. El par intersticio-vacante se denomina defecto de Frenkel, o par Frenkel.

Mediante relaciones establecidas por la termodinámica estadística, es posible calcular la concentración en el equilibrio de los defectos intrínsecos a cualquier temperatura; dicha concentración incrementa conforme lo hace la temperatura. La concentración de defectos de Frenkel (n_i) y defectos de Schottky (n_v) en el equilibrio termodinámico a una temperatura T , está dada como (Schulman & Compton, 1962):

$$n_i = (ANN_i)^{1/2} \exp\{-W_i/2kT\} \quad (1)$$

$$n_v = BN \exp\{-W_s/2kT\} \quad (2)$$

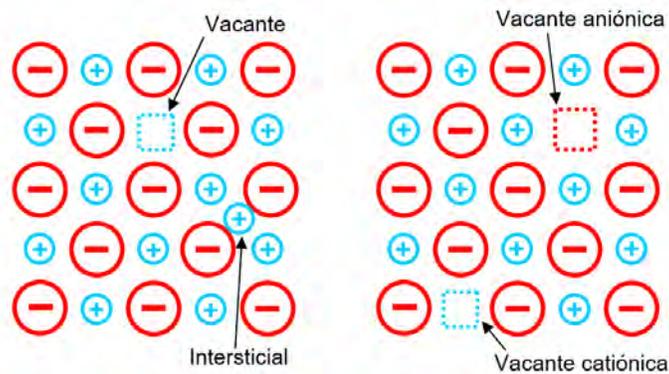


Figura 1.1 Representación en dos dimensiones de un cristal iónico M^+X^- , se ilustra (a) defecto Schottky y (b) par Frenkel.

donde n_i es la concentración de iones en posiciones intersticiales; n_v es el número de sitios vacantes en la red; N y N_i son el número total de puntos en la red en el cristal ideal y posiciones intersticiales, respectivamente; W_i es la energía requerida para formar un defecto de Frenkel; W_s es la energía requerida para formar un defecto de Schottky, mientras que A y B son constantes.

Se han realizado estimaciones de los valores de W_i y W_s para algunos halogenuros alcalinos; por ejemplo, para Na^+ en NaCl el valor de $W_i=2.9$ eV, mientras que W_s es entre 1.9-2 eV para NaCl, KCl y KBr (Sunta, 2015). Estos valores muestran que en los halogenuros alcalinos predominan los defectos de Schottky, pues el requerimiento energético para su formación es menor que para un defecto de Frenkel.

Como se mencionó anteriormente, un defecto puede ser considerado cualquier irregularidad en el arreglo periódico cristalino, así, los defectos extrínsecos son aquellos que se forman por la presencia de átomos o iones diferentes a los de la red cristalina. Éstos pueden ocupar sitios intersticiales del arreglo cristalino o bien, ocupar un punto de la red al sustituir el motivo original. La manera en que estas impurezas se sitúen dependerá en gran medida de su radio iónico, concentración y de la temperatura.

Con la finalidad de aumentar la concentración de defectos en un sólido cristalino, es común añadir impurezas con carga diferente a las de los átomos de la red, pues éstas a su vez inducen defectos de no equilibrio que mantengan neutra la carga global del cristal. Por ejemplo, en un halogenuro alcalino, MX, que posee impurezas de un catión de carga $2+$, es posible neutralizar el exceso de carga positiva al generar una vacante de un catión M^{1+} de la red. A su vez, debe disminuir el número de vacantes aniónicas conforme la ley de acción de masas, la cual indica que el producto de la concentración de vacantes negativas y positivas es una constante (Hayes & Stoneham, 1985). Debido a que la impureza catiónica divalente y la vacante negativa poseen cargas contrarias, pueden asociarse mediante atracciones coulombianas formando estructuras de dipolos eléctricos.

Los diferentes tipos de defectos (e.g. vacantes, divacantes, átomos intersticiales, etcétera) pueden interactuar y asociarse con los átomos impureza para formar complejos. Dicha asociación puede ser mediante interacciones elásticas, por ejemplo, un átomo intersticial muy grande que genera deformaciones en la red y atrae vacantes; o por interacciones electrostáticas si los defectos poseen carga. El complejo impureza-vacante [también conocido como complejo de Johnson (Johnson, 1941)] al formarse por atracción entre cargas contrarias, da como resultado una estructura dipolar (Figura 1.2), la cual a su vez puede asociarse con otras para formar complejos de orden superior.

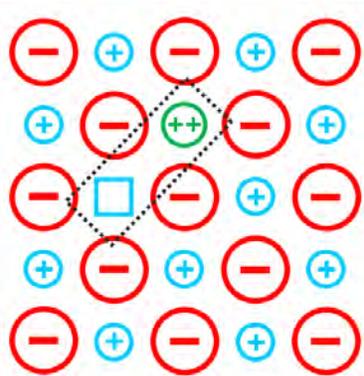


Figura 1.2. Representación de una asociación de una impureza catiónica divalente con una vacante catiónica para formar un dipolo impureza-vacante (I-V) en un cristal de tipo M^+X^- .

1.3. Interacción de la radiación ionizante con la materia.

Para este fin, resulta conveniente agrupar los diferentes tipos de radiación en los siguientes grupos: (1) partículas pesadas cargadas, por ejemplo, partículas alfa y protones; (2) partículas ligeras cargadas, principalmente aquellas que consisten de electrones, éstos pueden ser llamados rayos catódicos o partículas beta, dependiendo su origen; (3) radiación electromagnética, como rayos, radiación gamma y ultravioleta; (4) partículas neutras, es decir, neutrones (Sunta, 2015).

En este trabajo las interacciones de mayor interés resultan con las partículas ligeras cargadas, y la radiación electromagnética.

Dentro de las partículas cargadas ligeras se consideran las partículas beta, los electrones y los positrones. Se considera la interacción directa entre un electrón con velocidad v incidiendo en un blanco, es decir, una porción de materia; el electrón posee un campo radial y conforme se mueve a través de posiciones intersticiales de los átomos genera fuerzas de repulsión con los electrones propios de los átomos de la materia en la que incide. La cantidad de energía que la partícula incidente imparte a los electrones de los orbitales depende de cuánto tiempo y la proximidad con que ésta interactúa con el blanco. Si se transfiere suficiente energía, los electrones del orbital serán eyectados fuera del átomo.

Algunas de estas interacciones pueden ocurrir a menor distancia y entonces el electrón del orbital será expulsado con alta energía (recibe entonces el nombre de radiación delta), a su vez, este electrón disipará su energía de la misma manera que el primer electrón incidente. Las partículas betas pueden disipar energía por otro mecanismo: cuando éstas pasan a través del campo coulombiano de un núcleo, experimentan fuertemente la fuerza de frenado que dicho campo ejerce, así, la energía es disipada por medio de la emisión de rayos X, la cual recibe el nombre de radiación de frenado¹. Este proceso es de mayor importancia para partículas beta con energía superior a varios MeV y cuando el blanco posee un número atómico alto. La radiación de frenado generada, interactúa con la materia de la misma manera en que lo hace la radiación electromagnética, según se describe a continuación.

La radiación electromagnética que incide en un material puede interactuar de alguno de los siguientes modos: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares. Cuando se produce efecto fotoeléctrico, un electrón es expulsado desde capas internas del átomo y porta energía similar al fotón incidente. La energía cinética de tal fotón está dada por:

$$T = E - W \quad (3)$$

donde E es la energía del fotón incidente y W es la energía de amarre del orbital atómico de donde el electrón es removido. La sección transversal σ de la interacción fotoeléctrica es aproximadamente:

$$\sigma = \frac{AZ^4}{E^{3.5}} \quad (4)$$

A es una constante y Z es el número atómico del material. La ecuación (4) muestra la dependencia del efecto fotoeléctrico con Z y E. Por ejemplo, en el fósforo LiF, la mayor parte de las interacciones tendrían lugar en el ion flúor, cuyo Z es mayor que el de litio.

El efecto Compton es un fenómeno de dispersión en el cual, el fotón incidente expulsa un electrón de su órbita cediéndole parte de su energía. El fotón incidente es entonces dispersado llevando consigo la energía restante, pudiendo interactuar nuevamente por efecto Compton o bien mediante efecto fotoeléctrico. La sección transversal de la dispersión Compton es una función que depende de la energía del fotón incidente y del ángulo de dispersión, y es independiente del número atómico del material. Sin embargo, el coeficiente másico de absorción Compton depende de la densidad electrónica. Así, es mayor para los elementos más ligeros dado que el número de electrones por número atómico es mayor para los elementos más ligeros.

En el tercer tipo de interacción, la producción de pares, el fotón X o gamma al pasar a través del núcleo atómico, es transformado en un par electrón-positrón. Este efecto tiene lugar cuando la energía del fotón incidente es mayor a 1.02 MeV, el cual es la suma de la masa equivalente de un electrón más un positrón. El excedente a este valor de energía, es llevado por el electrón y el positrón en la forma de energía cinética; el positrón después de disipar dicha energía cinética se recombina con un electrón produciendo dos fotones gamma de energía 0.51 MeV, este proceso recibe el nombre de aniquilación. Los fotones gamma generados por aniquilación continúan interactuando con el medio a través de efecto Compton.

En la Figura 1.3 se muestran los procesos dominantes al interactuar la radiación X y gamma con la materia, como función de la energía del fotón incidente y el número atómico del material.

¹ Dicho proceso es también conocido como *Bremsstrahlung*, por su nombre en alemán.

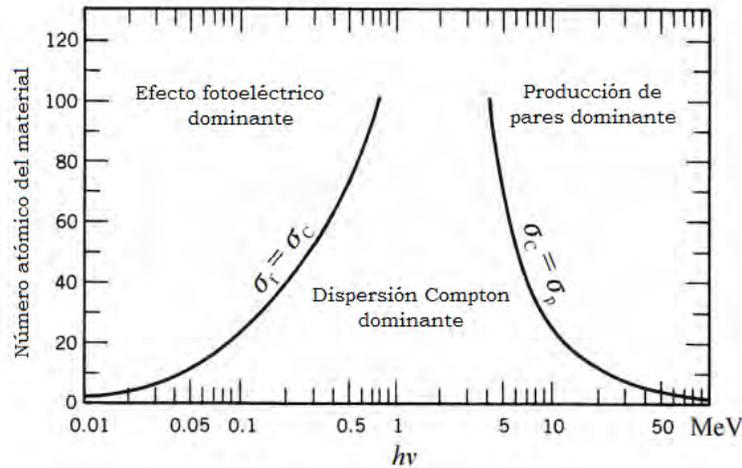


Figura 1.3. Importancia relativa de los procesos que tienen lugar al interactuar la radiación X y gamma con la materia (imagen adaptada de www.nuclear-power.net)

En el intervalo de energías de interés para este trabajo (del orden de cientos de keV a unidades de MeV) el efecto Compton es el que predomina para la mayoría de los materiales de interés dosimétrico. El efecto fotoeléctrico para elementos como Li, Be y B es comparable a energías menores a 30 keV, mientras que para elementos como el Na, Al o Mg su contribución es significativa por debajo de 100-200 keV.

1.4. Defectos generados por radiación.

Al incidir radiación ionizante en un sólido ocurre la formación de defectos en la red (sea o no cristalina), la manera en que estos defectos se generan puede ser a través de diferentes procesos:

- Colisiones elásticas: son aquellas en las cuales los átomos e iones son desplazados de su posición debido a la transferencia de momento y energía por las partículas incidentes.
- Procesos de radiólisis: en estos procesos, tras una serie de reacciones que inician con excitación electrónica, se producen defectos atómicos o iónicos. De manera general, estos procesos constan de tres etapas: (1) excitación electrónica, donde se produce momentáneamente un defecto electrónico; (2) conversión de la energía del defecto electrónico en energía cinética de un ion de la red; (3) movimiento del ion para mantenerse lejos de su vacante para ser estable.
- Procesos electrónicos: son todos aquellos en los cuales no se forma ningún defecto iónico, pues la interacción se da principalmente con los electrones del sólido, por lo que existe un cambio en el estado electrónico o movimiento de carga por la absorción de energía. Usualmente, los electrones son excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, si la energía absorbida es mayor a la de la brecha energética del sólido (*band gap*) se generan pares electrón-hueco (par e-h) y posteriormente éstos pierden energía mediante diferentes procesos de relajación, los cuales pueden ser instantáneos o bien, ocurrir lentamente.

En el caso de los halogenuros alcalinos, los procesos de radiólisis en los iones en la red resultan ser los mecanismos principales de formación de sitios vacantes e intersticiales, particularmente a temperaturas bajas. Así, la formación de defectos por ionización tiene lugar generalmente en los sitios del ion halógeno. Esto es debido a que los electrones de valencia, que se encuentran menos ligados al núcleo, son eyectados durante la ionización. El ion halógeno es ahora neutro (pues ha perdido un electrón) y no se encuentra ligado electrostáticamente a la red, al ser de menor tamaño que su forma iónica, en las inmediaciones a este átomo se da la relajación en la red permitiendo mayor libertad de

movimiento a los iones vecinos. Como resultado de este movimiento, el halógeno neutro es capaz de difundirse y es más probable que ocupe un sitio intersticial. Este átomo halógeno intersticial comparte su deficiencia electrónica con tres iones halógenos situados en la dirección $\langle 110 \rangle$, el defecto así formado se denomina centro H. El sitio vacante dejado por el anión posee carga local positiva y es susceptible de atrapar² un electrón; este defecto se conoce como centro F, y en sólidos iónicos es capaz de formar agregados lo cuales son estables en unidades de dos, tres e incluso cuatro unidades, recibiendo los nombres de centros M, R y N, respectivamente.

Un centro V_k , o hueco auto-atrapado, es un hueco situado entre dos aniones adyacentes. Este centro puede ser descrito como un ion molecular X_2^- y por lo general se sitúa a lo largo de la dirección de empaquetamiento más compacto de los aniones. En la Figura 1.4 se muestra la representación gráfica de los centros F, H y V_k en un halogenuro alcalino.

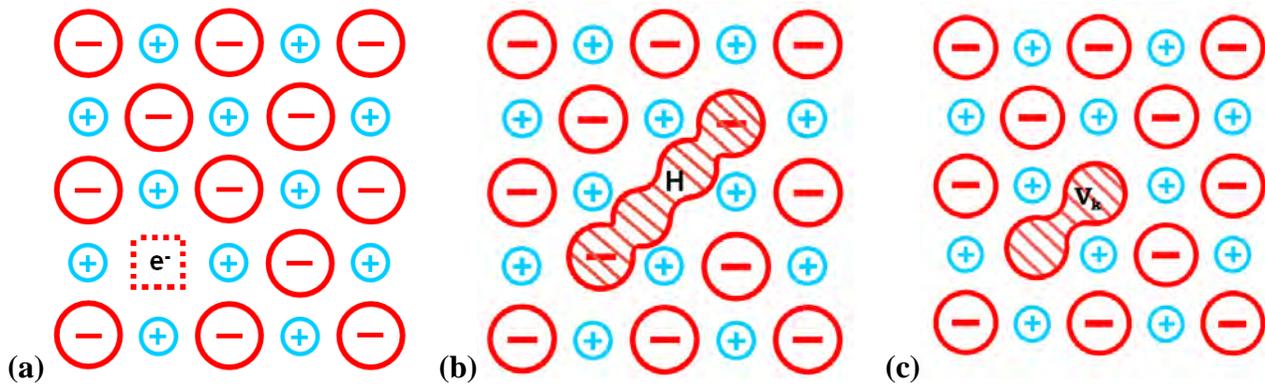


Figura 1.4. Representación en dos dimensiones de (a) centro F, (b) centro H y (c) centro V_k en un cristal de tipo M^+X^- .

Un mecanismo aceptado para la formación del par centro H- centro F es el siguiente (Fowler, W.B., 1968): el átomo de halógeno (resultante de la pérdida de un electrón de un anión de la red) se asocia con un ion halógeno vecino formando una molécula X_2^- formando un centro V_k ; los dos halógenos que componen esta molécula se desplazan de su posición normal en la red debido que su tamaño es más pequeño por la deficiencia electrónica. El centro V_k es estable sólo a bajas temperaturas, por lo que, a mayor temperatura se desplaza iniciando una secuencia que deja como resultado una vacante aniónica y un centro H (Comins & Carragher, 1980). El centro H puede verse como un defecto extendido³ en cuatro halógenos a lo largo del eje (110), es decir, es un hueco compartido entre 4 átomos. Los tratamientos realizados en este modelo (Townsend, 1982) muestran que existe una migración apreciable del centro V_k antes de que la formación del par F-H tenga lugar. Existe una fuerte posibilidad de que los pares F-H se establezcan cerca de los iones impureza, aunque también tiene lugar la formación de otros defectos similares a los ya descritos (e.g. centros HA, centros Z, etc.).

En la Tabla 1.1, se muestra un resumen de los defectos que pueden actuar como centros de atrapamiento de electrones y aquellos que actúan como trampas para huecos.

² Una “trampa” puede ser cualquier tipo de defecto capaz de capturar un portador de carga, ya sea un electrón o hueco.

³ También se le denomina *crowdion*, que significa “multitud”.

Tabla 1.1

Centros de defectos en halogenuros alcalinos [adaptada de (Sunta, 2015)]

Nombre del centro	Descripción
<i>(a) Centros que actúan como trampas para electrones</i>	
F	Un electrón en vacante negativa.
F'	Dos electrones asociados a una vacante negativa
F _A	Un centro F adyacente a una impureza sustitucional del mismo grupo, e.g. Li ⁺ en la posición de Na ⁺ en NaF.
F ⁺	Una vacante negativa
M	Dos centros F vecinos en la dirección <110>
R	Tres centros F vecinos formando un triángulo equilátero en el plano [111]
Z	Un centro F adyacente a un ion impureza sustitucional de mayor valencia.
<i>(b) Centros que actúan como trampas para huecos</i>	
V _k	Un hueco compartido entre dos aniones adyacentes
V _{kA}	Análogo a un centro F _A . Es un centro V _k adyacente a una impureza sustitucional del mismo grupo.
H	Similar a un centro V _k sólo que la interacción se extiende a dos aniones más.
H _A	Análogo a un centro F _A y V _{kA}
V _F	Es el antimorfo del centro F, es decir, un centro V _k adyacente a una vacante catiónica.

1.5. Fenómeno de termoluminiscencia.

La luminiscencia es el fenómeno de absorción de energía por la materia y su emisión en forma de radiación visible o próxima al visible. La excitación inicial puede ser provocada por radiación electromagnética, bombardeo con partículas, calor, reacción química, deformación mecánica o radiación ionizante (Kittel, 2005).

La fluorescencia es el proceso luminiscente que persiste sólo durante el tiempo que dura la excitación. El decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura, pues está determinado por la probabilidad de transición de un estado excitado hacia el estado base; mientras que la fosforescencia es la luminiscencia observable todavía después de retirar la fuente de excitación.

El decaimiento o disminución de la intensidad fosforescente es dependiente de la temperatura. La fosforescencia surge cuando un electrón es excitado desde un estado base E₀ hacia un estado excitado E_e, el electrón puede acceder a un estado metaestable E_m a través de la absorción de energía o como un proceso de relajación (ver Figura 1.5) Dependiendo del origen de la estimulación que permita la recombinación y producción de la luminiscencia, el proceso recibe diferentes nombres tales como: fotoluminiscencia (PL), radioluminiscencia (RL), mecanoluminiscencia (ML), termoluminiscencia (TL), etcétera. Posteriormente se produce la emisión luminiscente que continuará y disminuirá en intensidad hasta que no haya más cargas en el estado metaestable.

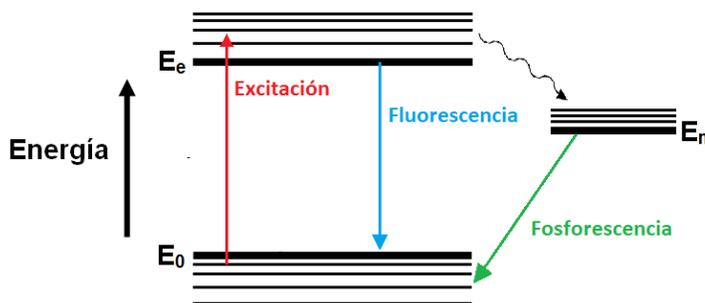


Figura 1.5. Esquematización del proceso de fluorescencia y fosforescencia.

En el caso en que la recombinación, estimulada por calor, de los portadores de carga sea un proceso radiativo, se produce entonces la termoluminiscencia (Curie, 1963). Esta descripción de la termoluminiscencia puede formalizarse en los siguientes enunciados (McKeever & Chen, 1997): “la TL requiere la perturbación del sistema desde un estado de equilibrio termodinámico hacia un estado metaestable por medio de la absorción de energía externa; posteriormente se produce la relajación del sistema estimulada térmicamente para regresar a su condición de equilibrio”. En el caso particular de la TL, dicha perturbación proviene de una fuente de radiación ionizante y la relajación térmicamente estimulada viene seguida del monitoreo de la luminiscencia provocada por las transiciones de los portadores de carga liberados al regresar a su estado base; la intensidad luminiscente se relaciona con la velocidad a la cual el sistema regresa al equilibrio. Como resultado del monitoreo de la luminiscencia estimulada térmicamente se obtiene la denominada “curva de brillo” la cual es una representación de la intensidad luminiscente en función de la temperatura de la muestra (McKinley, 1981). Así, las curvas de brillo pueden ofrecer información característica de los sólidos.

1.5.1. Trampas, centros luminiscentes y recombinación radiativa.

Los procesos relacionados con la emisión TL pueden ser descritos en términos de la energía libre del sistema y de la perturbación del nivel de Fermi (E_F) del material en equilibrio; a cero Kelvin los estados de energía que se encuentran por debajo de E_F se encontrarán ocupados. La Figura 1.6 es un diagrama de bandas en la que se muestran los límites de las bandas deslocalizadas (de conducción y valencia) E_c y E_v , respectivamente, y la distribución de estados de energía localizados en la brecha energética del sólido (trampas).

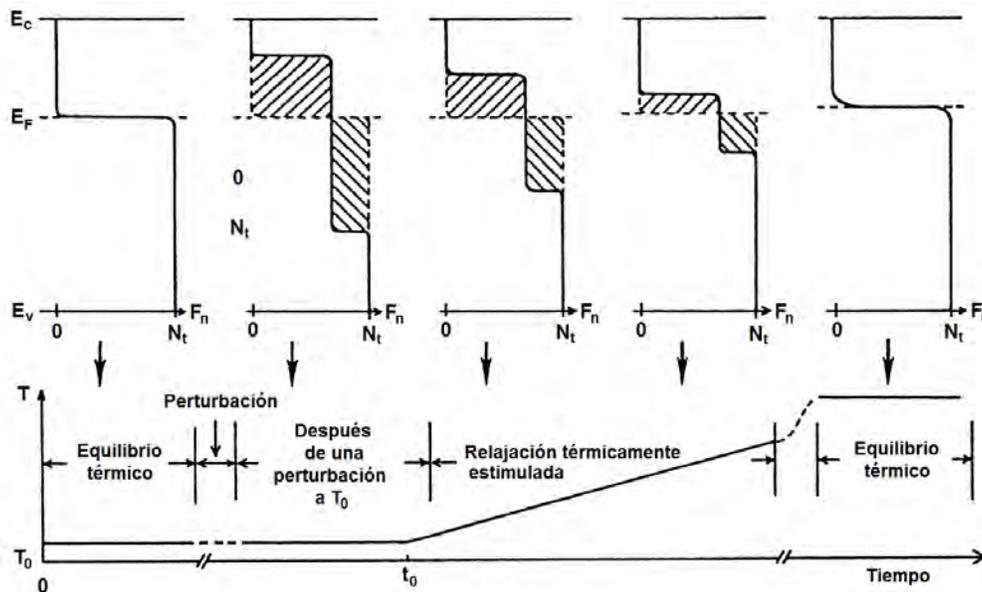


Figura 1.6. Representación de las funciones de ocupación para una distribución homogénea de trampas antes y después de una perturbación externa y durante la relajación térmicamente estimulada [adaptada de McKeever & Chen, 1997]

Una manera de ilustrar como varía la ocupación de los estados de energía, $F_n(E)$, durante un experimento de relajación térmicamente estimulado es utilizando los diagramas de llenado⁴; en el lado izquierdo de la Figura 1.6 se observa la función de ocupación de Fermi-Dirac a 0 K. Al perturbar el sistema mediante radiación ionizante, esta función se modifica y muestra ahora una distribución de

⁴ Una descripción formal de éstos diagramas puede encontrarse en: Bräunlich, P. (1979). Basic Principles. En P. Bräunlich, Thermally Stimulated Relaxation in Solids (págs. 1-33). Berlín: Springer-Verlag.

electrones atrapados en estados localizados por encima de E_F y es posible identificar dos cuasi-niveles de Fermi: uno para electrones, E_{Fn} , y otro para huecos E_{Fp} . Conforme se produce la relajación térmicamente estimulada del sistema, es decir durante el calentamiento, éste regresa gradualmente a su estado de equilibrio previo a la perturbación, sólo que ahora a una temperatura más alta, al igual que los niveles E_{Fn} y E_{Fp} . El calentamiento se lleva a cabo de acuerdo a la función $T(t) = T_0 + \beta t$ donde T_0 es la temperatura inicial del sistema y β es una constante de calentamiento.

Para describir el fenómeno de termoluminiscencia basándonos en el esquema antes descrito, es preciso hacer algunas suposiciones y consideraciones adicionales. Entre las más importantes podemos mencionar las siguientes:

- Las transiciones que se producen dentro y fuera de los estados localizados implican el paso de carga a través de las bandas deslocalizadas, es decir, no se consideran las transiciones directas entre estados localizados.
- Un nivel de atrapamiento (o simplemente trampa) es aquel en que la probabilidad de excitación térmica desde ese nivel hacia la respectiva banda deslocalizada es mayor que la probabilidad de recombinación de la carga atrapada con un portador libre de signo contrario. Por el contrario, un centro de recombinación es aquel nivel de energía en que la probabilidad de recombinación es mayor que la probabilidad de excitación térmica hacia una banda deslocalizada. Se puede definir un nivel de referencia para electrones E_{Dn} y uno para huecos E_{Dp} en el que ambas probabilidades son iguales.
- Las transiciones de los electrones desde la banda de conducción hacia una trampa para electrones de energía E , para la cual $E_c > E > E_{Dn}$ no son radiativas y se emiten fonones. Asimismo, las transiciones de los huecos en un nivel de energía $E \leq E_v$ hacia trampas para huecos con $E_{Dp} > E > E_v$ son también no-radiativas.
- Las transiciones de los electrones libres desde la banda de conducción (con $E \geq E_c$) hacia un sitio de recombinación de un hueco atrapado, o bien de huecos libres hacia centros de recombinación de electrones atrapados, son radiativas.
- Una vez que una trampa se vacía, el portador liberado no puede distinguir entre éste y todas las trampas del mismo tipo.

El diagrama mostrado en la Figura 1.6 es válido para una distribución uniforme de trampas, pero para una función de densidad de estados arbitraria, $N(E)$, las ecuaciones de velocidad generales que describen el flujo de carga dentro y fuera de las bandas deslocalizadas durante la estimulación térmica del sistema yendo al equilibrio son las siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = & \int_{E_{Dn}}^{E_c} p_n(E) N(E) f(E) dE - n_c v_n \int_{E_{Dn}}^{E_c} \sigma_n(E) N(E) (1 - f(E)) dE \\ & - n_c v_n \int_{E_{Dp}}^{E_F} \sigma_{mn}(E) N(E) (1 - f(E)) dE \end{aligned} \quad (5)$$

Y

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} = & \int_{E_v}^{E_{Dp}} p_p(E) N(E) (1 - f(E)) dE - n_v v_p \int_{E_v}^{E_{Dp}} \sigma_p(E) N(E) f(E) dE \\ & - n_v v_p \int_{E_F}^{E_{Dn}} \sigma_{np}(E) N(E) f(E) dE \end{aligned} \quad (6)$$

donde $p_n(E)$ y $p_p(E)$ son las probabilidades de excitación térmica de las trampas, dicha probabilidad está dada en general por:

$$p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (7)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El factor preexponencial s es conocido como la frecuencia de “intento de escape” y es interpretada como el número de veces por segundo que el electrón interactúa con la red. La expresión del factor pre-exponencial toma en consideración la probabilidad de transición κ y el cambio de entropía, ΔS , asociado con la transición desde una trampa hacia una banda deslocalizada (Glasstone, Laidler, & Eyring, 1941), de esta manera, s se expresa como:

$$s = \nu \kappa \exp\left\{\frac{\Delta S}{k}\right\} \quad (8)$$

El factor s adquiere valores similares la frecuencia vibracional de la red, esto es entre 10^{12} a 10^{14} s^{-1} y puede ser igualado también a la sección eficaz de captura σ de un estado metaestable (Bube, 1960):

$$s = N_s \nu \sigma \quad (9)$$

donde N_s es la densidad efectiva de estados en la banda deslocalizada y ν es la velocidad térmica del portador libre. Dado que N_s , ν y σ son dependientes de la temperatura, s también lo será. En las ecuaciones (5) y (6), $N(E)$ es la función de densidad de estados; $f(E)$ es la función de llenado/ocupación; n_c es la concentración de electrones libres en la banda de valencia; $\sigma_n(E)$ y $\sigma_p(E)$ son las secciones transversales de captura para el reatrapamiento de los portadores libres; y $\sigma_{nn}(E)$ y $\sigma_{np}(E)$ son las secciones transversales de recombinación de los portadores libres.

1.5.2. Modelo simple para describir la TL.

Para simplificar el modelo y las ecuaciones de velocidad [ecuaciones (5) y (6)] antes descritas, varios autores (Adirovitch, 1956; Halperin & Braner, 1960) consideran sólo dos tipos de estados localizados: una trampa para electrones (T) a una energía E_t , donde $E_c > E_t > E_{Dn}$ y un centro de recombinación (R, el nivel de un hueco atrapado) a una energía E , donde $E_{Dp} > E > E_v$ (Figura 1.7).

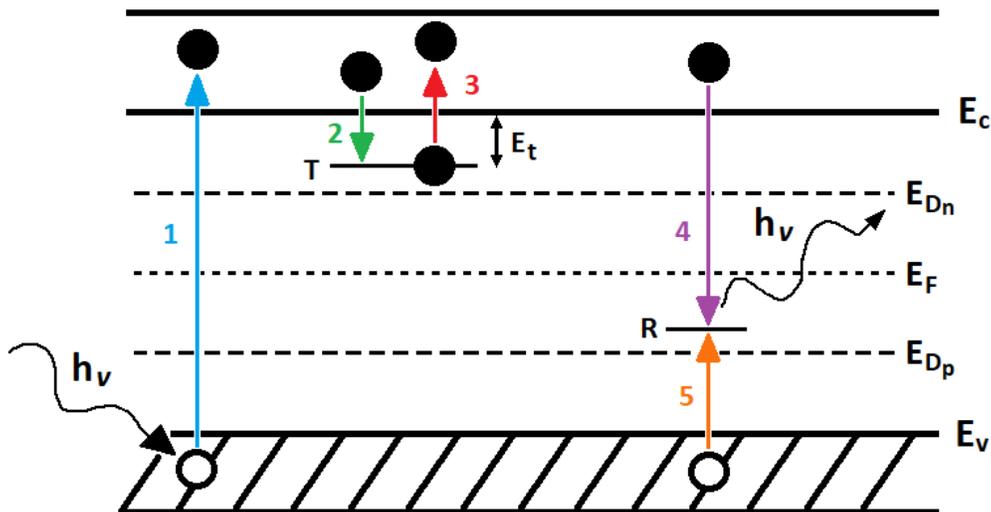


Figura 1.7 Modelo simple de dos niveles para describir la termoluminiscencia. Transiciones permitidas: (1) ionización; (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica; (4) recombinación radiativa y emisión de luz. Los electrones son los

portadores de carga activos, pero una situación análoga puede generarse con huecos. Círculos sólidos, electrones; transiciones electrónicas, flechas; círculos sin relleno, huecos. [Adaptada de (McKeever S. , 1985)]

Con estas consideraciones, la expresión de la concentración de electrones atrapados se simplifica a:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E)f(E) dE \rightarrow n \quad (10)$$

La concentración de trampas vacía es:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow N - n \quad (11)$$

y la concentración de estados de los huecos disponibles para recombinarse:

$$\int_{E_{Dp}}^{E_F} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow m \quad (12)$$

Adicionalmente, dado que la energía de la trampa y del centro de recombinación poseen valores simples, entonces σ_n y σ_{mn} son también valores simples. Por último, se considera que la estimulación térmica solamente libera a los electrones atrapados, es decir, no hay liberación de huecos (por tanto $p_p=0$, lo que a su vez significa que $n_v=0$). Otra forma de justificar este enunciado es asumir que los huecos son portadores de carga que son térmicamente inestables y decaen incluso a temperatura ambiente. Entonces las ecuaciones (5) y (6) se reescriben como:

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} - n_c(N - n)A_n - n_c mA_{mn} \quad (13)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad (14)$$

donde $A_n=v_n\sigma_n$ es la probabilidad de reatrapamiento y $A_{mn}=v_n\sigma_{mn}$ es la probabilidad de recombinación (ambas expresadas en unidades de volumen por unidad de tiempo). Utilizando esta misma notación, es posible escribir:

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n)A_n - ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (15)$$

y

$$\frac{dm}{dt} = -n_c mA_{mn} \quad (16)$$

Es posible ver que $dn_c/dt = dm/dt - dn/dt$. Más aún, la neutralidad de cargas indica que:

$$n_c + n = m \quad (17)$$

Finalmente, la intensidad de la TL emitida durante el regreso del sistema al equilibrio está dada por:

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \quad (18)$$

donde η es la eficiencia radiativa. Si todos los eventos de recombinación producen fotones y todos los fotones son detectados, entonces $\eta=1$. Las ecuaciones (13) a (18) representan el sistema de ecuaciones de velocidad que describen el tráfico de los electrones durante el calentamiento (a una razón β) de un sistema inicialmente perturbado del equilibrio.

Estas son ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden, no lineales y en general, irresolubles analíticamente. Las concentraciones n_c , n y m son dependientes del tiempo y la temperatura, y tal dependencia vienen asociada a la función de calentamiento $T=T(t)$. Entonces n_c , n y m deben ser consideradas cada una como funciones $n_c\{T(t)\}$, $n\{T(t)\}$, etcétera, y son soluciones de las ecuaciones diferenciales; como tales, dependen de t , T y de los valores iniciales de n_{c0} , n_0 y m_0 . Dichas ecuaciones llevan consigo varias restricciones a las transiciones que son permitidas durante el regreso del sistema al equilibrio y sobre los niveles de energía que están disponibles dentro del sistema; esta descripción del fenómeno TL se conoce como modelo de “una trampa-un centro” (esquemático en la Figura 1.7) y es la base de muchos modelos para analizar la TL.

Con la finalidad de obtener una expresión analítica que brinde de forma explícita la relación entre la intensidad TL y la temperatura, se deben hacer aproximaciones que simplifiquen las ecuaciones y suposiciones adicionales respecto a la magnitud relativa de la razón con que ocurren dichas transiciones. Una de las suposiciones más importantes que se introducen al modelo es la de cuasi-equilibrio (QE) la cual considera que la concentración de electrones en la banda de conducción es cuasi-estacionaria, es decir:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (19)$$

Se considera además que la concentración inicial de portadores libres es pequeña (es decir, $n_{c0} \approx 0$), por tanto, la carga libre nunca se acumula en la banda de conducción durante el calentamiento. Al considerar la desigualdad (19) obtenemos:

$$-\frac{dn}{dt} \approx -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (20)$$

y por tanto:

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} m\sigma_{mn}}{[(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}]} \quad (21)$$

o bien:

$$I_{TL} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \right] \quad (22)$$

Las ecuaciones (21) y (22) se conocen como la expresión general de una trampa (*general one-trap, GOT*) para la emisión TL. En la ecuación (22), el término entre paréntesis cuadrados representa la probabilidad de que los electrones térmicamente liberados no sean reatrapados y el cociente $(N-n)\sigma_n/m\sigma_{mn}$ es la razón de probabilidad de reatrapamiento respecto de la probabilidad de recombinación. Es en estos términos donde se realizan modificaciones adicionales para describir casos particulares del fenómeno TL.

1.5.2.1. Cinética de primer orden.

Al hacer la consideración de que el reatrapamiento durante el periodo de excitación térmica es despreciable, es decir $m\sigma_{mn} \gg (N-n)\sigma_n$ la expresión GOT se transforma en:

$$I_{TL} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (23)$$

De la ecuación (20) se observa que $-dn/dt \propto n$ y por tanto se puede considerar el proceso como una reacción de primer orden. Al integrar desde $t=0$ a t , con una constante de calentamiento $\beta=dT/dt$, se obtiene la conocida ecuación de Randall-Wilkins (Randall & Wilkins, 1945) de primer orden para la función $I_{TL}(T)$:

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad (24)$$

Donde n_0 es el valor inicial de n a $t=0$, T_0 es la temperatura inicial y θ es una variable ficticia que representa la temperatura. En el modelo de Randall-Wilkins la transición permitida es la misma que se muestra en la Figura 1.7, siendo la transición de recombinación más probable que la de reatrapamiento.

1.5.2.2. Cinética de segundo orden.

Cuando se considera que la probabilidad de reatrapamiento es predominante ($m\sigma_{mn} \ll (N-n)\sigma_n$), la ecuación (22) se escribe como:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N\sigma_{mn}}\right) n^2 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (25)$$

Ahora $-dn/dt \propto n^2$ y por tanto el proceso puede representarse como una reacción de segundo orden. Al integrar la ecuación anterior, se obtiene la ecuación de TL Garlick-Gibson (Garlick & Gibson, 1948) para cinética de segundo orden:

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2 \sigma_n}{N\sigma_{nm}}\right) s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s \sigma_n}{\beta N\sigma_{mn}}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right]^{-2} \quad (26)$$

Esta expresión puede reescribirse como:

$$I_{TL} = n_0^2 s' \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right]^{-2} \quad (27)$$

En donde se define $s' = s/N$ (o $s' = s\sigma_n/N\sigma_{nm}$, si $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$), como un factor pre-exponencial efectivo (en unidades de $s^{-1}m^3$). Ésta misma ecuación puede escribirse reemplazando $n_0 s'$ por s'' , un término que es equivalente, en unidades (s^{-1}), a s para el caso de cinética de primer orden.

1.5.2.3. Cinética de orden general.

May y Partridge (May & Partridge, 1964) propusieron una expresión empírica para los casos en que las consideraciones hechas para la cinética de primer y segundo orden no son aplicables, es decir para una cinética TL de orden general:

$$I_{TL} = n^b s' \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (28)$$

en donde s' tiene dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ y b se define como el parámetro de orden general y su valor no es necesariamente 1 o 2. La integración de la ecuación (28) para $b \neq 1$ produce:

$$I_{TL} = s'' n_0 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left((b-1) \frac{s''}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (29)$$

donde ahora $s'' = s' n_0^{(b-1)}$.

Como se observa en las ecuaciones (24), (26) y (29) las expresiones obtenidas para la intensidad TL en función de la temperatura tienen una forma general que depende de una constante multiplicada por un término exponencial dependiente de $1/T$; así, en la ecuación de cinética de orden general, si se asume el valor de b igual a 1 se obtiene la expresión de cinética de primer orden. Este modelo de bandas y las suposiciones hechas en él son las utilizadas en el presente trabajo.

Capítulo 2. Desarrollo experimental.

En esta sección se describe la metodología utilizada en la realización experimental de este trabajo. A grandes rasgos, éste consistió de dos apartados: (i) el estudio de las propiedades de luminiscencia estimulada del material LiF:NaF (en proporción molar 50:50) dopado con iones de tierras raras, y (ii) el análisis de la respuesta termoluminiscente del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$.

A su vez, el primer apartado de este trabajo consta de tres partes: la síntesis del material policristalino dopado con diferentes iones de tierras raras; el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos y de calentamiento en la curva de brillo y respuesta termoluminiscente del material; y estudio de las propiedades de termoluminiscencia del material con los protocolos térmicos seleccionados como los más adecuados. A continuación, se describe cada uno de ellos.

2.1. Síntesis del fósforo policristalino LiF-NaF:RE.

El material LiF-NaF sin dopar y dopado con iones de Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} o Tl^{1+} fue preparado por síntesis en estado sólido. Se utilizaron reactivos de grado analítico los cuales se utilizaron sin purificación previa. Se colocó una mezcla equimolar en un crisol de platino a $400\text{ }^\circ\text{C}$ permaneciendo a dicha temperatura durante 30 minutos. Posteriormente el control de temperatura en la mufla se ajustó a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y permaneció así durante una hora. Al término de ese período, la temperatura se ajustó nuevamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y al alcanzar dicha temperatura se permitió el enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

Los iones impureza fueron incorporados en la mezcla inicial de LiF y NaF como el volumen necesario de la correspondiente disolución de cloruros, para alcanzar concentración de 0.5 mol %. La masa obtenida fue secada a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Posteriormente se trituro la muestra en mortero de ágata y se tamizó hasta obtener tamaños de partícula entre 149 y $74\text{ }\mu\text{m}$.

2.2. Síntesis del fósforo policristalino $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$.

Se realizó la síntesis del material policristalino $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ por reacción en estado sólido. Para obtener el material con diferente composición de litio y sodio, se utilizaron valores de $x= 0, 0.25, 0.39, 0.50, 0.75, 0.875$ y 1. Las temperaturas a las cuales se realizó la fusión fueron seleccionadas con base en el diagrama de fases del sistema LiF-NaF (Figura 2.1).

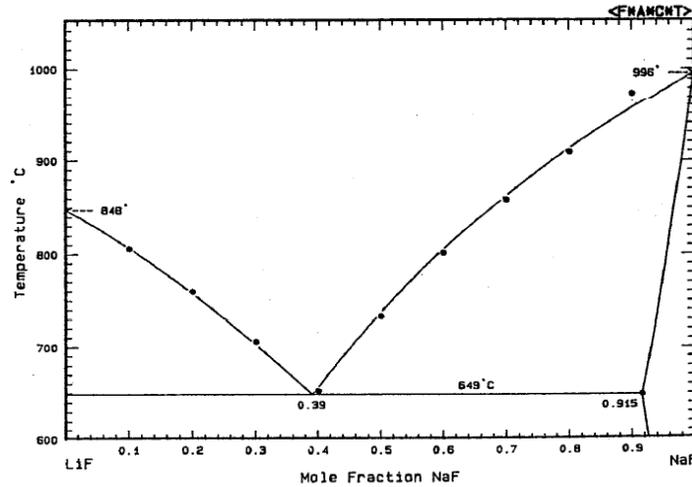


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema LiF-NaF [(Sangster & Pelton, 1985)].

Los reactivos utilizados en la síntesis de dichos materiales fueron secados a 80 °C durante 18 horas previo a llevar a cabo la reacción. La mezcla de reactivos fue llevada a molienda en mortero de ágata durante 10 minutos y compactado en pastillas.

Las muestras fueron colocadas en un crisol de platino y la temperatura fue incrementada a razón de 50 °C cada 10 minutos hasta la temperatura máxima. Se mantuvo dicha temperatura durante una hora y posteriormente se inició el enfriamiento a razón de 2.5 °C cada 5 minutos hasta la temperatura eutéctica (649 °C). Posteriormente se continuó el enfriamiento hasta 500 °C para finalmente dejar enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas fueron trituradas y tamizadas con diferentes tamaños de partícula. Así, para una misma preparación se obtuvieron muestras con tamaño de partícula: de 250-420 µm, de 149-250 µm, de 74-149 µm y con tamaños de partícula menor a 74 µm.

2.3. Irradiación de las muestras.

En este trabajo se utilizaron diferentes fuentes de irradiación: ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y ^{60}Co . El tipo de fuente empleado y la dosis proporcionada en cada experimento es especificada en la descripción de éstos en la sección de resultados.

La irradiación de las muestras con radiación gamma de ^{137}Cs se realizó en un equipo Gammacell-3000 Elan Best Theratronics® que proporciona una razón de dosis promedio de 9.9 Gy min^{-1} de acuerdo a la dosimetría de rutina con Fricke normal.

En el caso de radiación beta, se utilizó una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (colocada en un irradiador autoblandado Studsvik®) que posee una razón de dosis de 6.7 mGy min^{-1} . En los casos en que así se especifique, se utilizó una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con actividad de 5 mCi colocada en un equipo OSL/RL fabricado en el grupo de trabajo (Marcazzó, Cruz-Zaragoza, & Moreno, 2011).

Las irradiaciones con fotones gamma de ^{60}Co se llevaron a cabo en un irradiador autoblandado Gammacell-200, la razón de dosis promedio durante el período en que se realizaron las irradiaciones fue de 0.13 Gy min^{-1} .

Una vez irradiadas las muestras, éstas son manipuladas estrictamente bajo luz roja con la finalidad de evitar el blanqueo óptico de las señales termoluminiscentes. A menos que se indique lo contrario, la medición de termoluminiscencia es realizada inmediatamente después de la irradiación.

2.4. Obtención de las curvas de brillo.

Las curvas de brillo fueron adquiridas en un equipo Harshaw TLD 3500 acoplado a una PC la cual cuenta con el software WinRems para la adquisición y exportación de los datos de la curva de brillo. Durante la realización de las lecturas TL, se utiliza flujo constante de gas nitrógeno con la finalidad de evitar señales espurias (Furetta, Handbook of thermoluminescence, 2003). Se utilizó en todas las mediciones una razón de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Debido a que la respuesta TL depende de la masa de la muestra, este parámetro se mantuvo constante durante las diferentes mediciones. En el caso de las muestras en polvo, se colocaron 8 mg del material en discos de aluminio. En el caso del material en forma de pastillas, éstas se fabricaron en una prensa hidráulica a 40 kg cm^{-2} con 50 mg de polvo policristalino, las pastillas así fabricadas poseen un diámetro de 6 mm y aproximadamente 1 mm de espesor. Para la obtención de las curvas de brillo, las pastillas fueron también colocadas en discos de aluminio.

2.5. Tratamientos térmicos y procedimientos de calentamiento.

Los tratamientos térmicos (sinterizado) y los procedimientos de calentamiento (i.e. pre-irradiación -u horneado-, blanqueo -o post irradiación-, y post-lectura) proporcionados a las muestras fueron llevados a cabo en una mufla Nabertherm® LE 2/11/R6 GmbH calibrada por el fabricante.

Se realiza la distinción entre tratamiento térmico y procedimiento de calentamiento según su finalidad. Los primeros son tratamientos relacionados con la síntesis del material y su objetivo principal es modificar la morfología o cristalinidad del material. Los segundos son referidos a aquellos procedimientos realizados con la finalidad de intensificar o modificar la respuesta termoluminiscente del material; éstos son usualmente llevados a cabo durante los experimentos de termoluminiscencia, ya sea antes o después de la irradiación, o de la medición de termoluminiscencia. La secuencia en que estos tratamientos de calentamiento son llevados a cabo se esquematizan en la Figura 2.2.

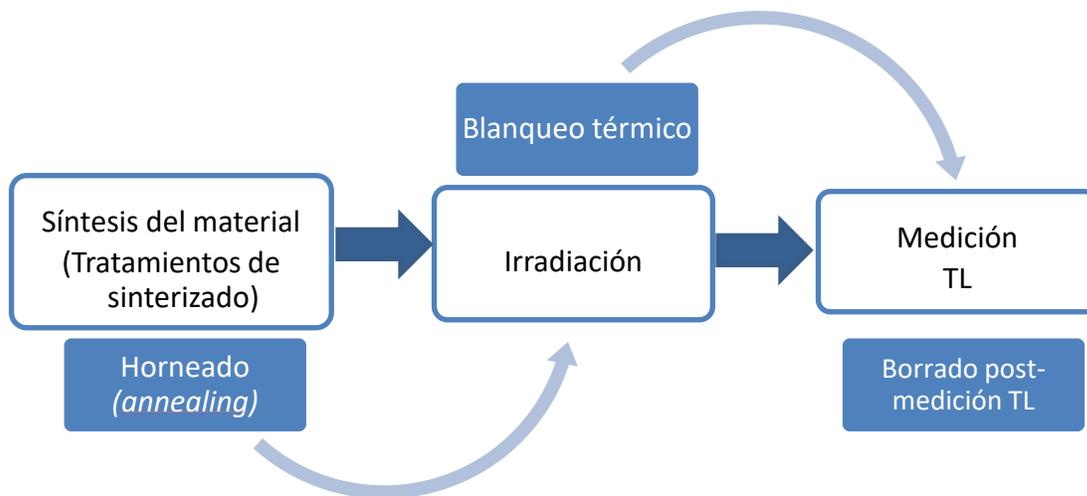


Figura 2.2 . Esquematización del proceso para realizar las medidas de termoluminiscencia. En recuadros blancos y flechas azul oscuro se encuentra el proceso básico para realizar la medición de TL. En recuadros azules y flechas largas en azul claro, se indica el orden en que son realizados los procedimientos de calentamiento.

En el caso de los tratamientos de sinterizado se estudiaron dos parámetros: la temperatura y el tiempo de sinterizado. En el primer caso, las muestras fueron colocadas a la temperatura de prueba T (a temperaturas entre 300 °C a 500 °C) durante tres horas, transcurrido este tiempo, las muestras fueron enfriadas lentamente dentro de la mufla hasta temperatura ambiente. Una vez seleccionada la temperatura de sinterizado, se estudió la influencia del tiempo de sinterizado en la respuesta TL. Así, las muestras fueron colocadas dentro de la mufla a la temperatura de sinterizado y permanecían durante el tiempo de prueba t , al término del tiempo de prueba se permitió el enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

Los tratamientos térmicos pre-irradiación, también llamados de horneado (*annealing*) fueron proporcionados durante 30 minutos a la temperatura de prueba (entre 100 °C a 400 °C), transcurrido este tiempo, las muestras son enfriadas rápidamente colocándolas en un bloque de cobre y posteriormente son irradiadas.

En el caso del tratamiento de blanqueo térmico, el objetivo es borrar o “blanquear” una parte de la curva de brillo termoluminiscente por medio de calentamiento a una temperatura de prueba durante un tiempo definido después de realizar la irradiación y antes de realizar la lectura de TL. En este trabajo, se proporcionaron tratamientos de blanqueo con pasos de 25 °C, iniciando en 100 °C, y hasta borrar la curva de brillo. Los tratamientos de blanqueo en todos los casos fueron proporcionados durante 5 minutos.

Por último, el tratamiento post-lectura tiene como finalidad eliminar cualquier posible señal remanente en el material, presente ya sea por el tiempo limitado de calentamiento durante la adquisición de la curva de brillo, o bien por la presencia de portadores de carga en trampas más profundas que no son capaces de recombinarse y contribuir a la emisión luminiscente. La selección del tratamiento térmico post-lectura más adecuado se realiza de la siguiente manera: una vez obtenida la curva de brillo, se brinda el tratamiento térmico (cuyos parámetros de interés son la temperatura y el tiempo durante el cual será proporcionado) y se realiza una nueva lectura TL para observar la presencia de posibles señales remanentes. El mejor tratamiento será aquel que brinde una medición TL lo más cercana a la lectura de fondo de la muestra previa a cualquier irradiación. Los tratamientos post-lectura se proporcionan a la temperatura de prueba T (en el intervalo de 300 °C a 450 °C) durante 5 minutos; una vez seleccionada la temperatura adecuada para el tratamiento, se evalúa el tiempo de tratamiento más adecuado. Para ello, las muestras son colocadas a la temperatura seleccionada durante el tiempo de prueba t (donde $t= 5, 10, 15$ o 20 min).

2.6. Estudio de las propiedades de termoluminiscencia.

Existen diversas características de termoluminiscencia que resultan de interés en el estudio de un material. Dentro de ellas se encuentra: la respuesta lineal TL en función de la dosis, análisis de la estructura de curva de brillo por medio de blanqueo térmico, repetibilidad de las mediciones de TL y estudio del desvanecimiento de la señal TL en el tiempo. Estas características fueron evaluadas como se describe a continuación.

2.6.1. Blanqueo térmico.

Las muestras son irradiadas a la dosis de prueba, posteriormente se proporciona calentamiento durante 5 minutos a la temperatura de prueba y después se obtiene la curva de brillo. Este procedimiento se repite aumentando en cada ocasión la temperatura de blanqueo en 25 °C y hasta que la curva de brillo obtenida sea similar a la lectura de fondo de la muestra sin irradiar.

Esta prueba permite estudiar la estructura de la curva de brillo identificando la posición de los picos que la componen. Con estos resultados es posible calcular los parámetros cinéticos de interés como la energía de activación y el factor de frecuencia por medio del método de levantamiento inicial.

2.6.2. Respuesta TL en función de la dosis.

Las muestras después de recibir el correspondiente tratamiento térmico pre-irradiación (a menos que se indique lo contrario) son irradiadas a una dosis determinada y se obtiene la curva de brillo. Este procedimiento se repite aumentando en cada ocasión la dosis absorbida. Los intervalos de dosis de prueba fueron: irradiaciones con gammas de ^{137}Cs de 2 a 1500 Gy; radiación beta de 10 mGy a 7.5 Gy; y radiación gamma de ^{60}Co de 0.5 a 75 Gy.

2.6.3. Repetibilidad de las mediciones de TL.

En esta prueba se evalúa que tan repetibles son las mediciones de TL realizadas en determinadas condiciones (i.e. parámetros de adquisición de curvas de brillo e historial de tratamientos térmicos del material). Para ello, la muestra sometida al tratamiento de horneado es irradiada a la dosis de prueba, se obtiene la curva de brillo y se brinda tratamiento térmico post-lectura; este ciclo es repetido 10 veces y se compara la magnitud de la respuesta TL así como la estructura de las curvas de brillo así obtenidas.

2.6.4. Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo.

Esta prueba, también denominada por su nombre en inglés, *fading*, permite evaluar la estabilidad de las señales de termoluminiscencia en el tiempo. Las muestras son irradiadas a una dosis de prueba (seleccionada dentro del intervalo de respuesta lineal a la dosis) y son almacenadas en oscuridad durante un lapso de tiempo t (donde t varía desde cero hasta 32 días). Transcurrido dicho período, se obtiene la curva de brillo y se compara con la lectura de referencia a tiempo cero, es decir, inmediatamente después de la irradiación.

2.7. Cálculo de parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos de las curvas de interés fueron calculados con el método de levantamiento inicial (*Initial rise method, IRM*), propuesto inicialmente por Garlick y Gibson (Garlick & Gibson, 1948)] en el cual se utiliza los datos de la curva de brillo que corresponden desde la lectura inicial hasta el 15% de la intensidad máxima del pico de interés. A través de una ecuación tipo Arrhenius es posible calcular la energía de activación y asumiendo que el proceso es de cinética de orden 1 es posible calcular el factor de frecuencia s (Furetta, Handbook of thermoluminescence, 2003).

Por otro lado, los parámetros de las curvas del material LiF-NaF:RE con y sin tratamientos de sinterizado e irradiadas con radiación gamma de ^{137}Cs , fueron calculados a través de la deconvolución computarizada de las curvas de brillo (*CGCD*, por sus siglas en inglés) asumiendo cinética de orden general (Kitis, Gómez-Ros, & J, 1998).

2.8. Caracterización del material.

El estudio de la estructura cristalina del material sintetizado en este trabajo se realizó mediante difracción de rayos X de polvos. Debido a la cantidad limitada de muestra, las mediciones fueron realizadas con las muestras en forma de pastilla. Se utilizó un difractómetro de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINVI Bruker AXS®, el cual cuenta con un tubo cerámico generador de rayos X de Cu ($K\alpha$ $\lambda=1.5406$ Å), filtro de Ni, detector Linxeye® de estado sólido (Si) y goniómetro vertical

theta/theta. La identificación de fases se realizó con el software DIFFRAC.EVA utilizando la base de datos ICDD-PDF-2015.

El estudio de la morfología superficial del material se realizó por microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un equipo JEOL/EO JSM-5900 acoplado a un detector de rayos X (Oxford ISIS), operado a 20 KV, las imágenes fueron obtenidas con electrones retrodispersados.

2.9. Obtención de los espectros de radioluminiscencia.

Las mediciones de radioluminiscencia se llevaron a cabo en un equipo de diseño y fabricación propios del laboratorio de Luminiscencia y Dosimetría en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN-UNAM. Este equipo consta de un monocromador Acton Research SP-2150; como detector de los fotones emitidos, un tubo fotomultiplicados Sens-Tech P25PC-02; y como fuente de irradiación se utiliza una fuente de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con blindaje para actividad de 5 mCi. Las mediciones son llevadas a cabo a temperatura ambiente y se realizaron en el intervalo de 200-800 nm, con pasos de 2 nm.

Capítulo 3. Resultados y discusión.

Como se mencionó en la sección de desarrollo experimental, este trabajo puede dividirse en dos apartados: el primero consta del estudio de las propiedades de termoluminiscencia y radioluminiscencia del fósforo LiF+NaF:RE, en donde RE es el ion dopante (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} o Tl^{1+} , en concentración 0.5 mol%) y la proporción molar de LiF:NaF es 50:50. Este material había sido estudiado previamente en el grupo de trabajo mostrando características interesantes de termoluminiscencia, tal como una curva de brillo relativamente simple y sensibilidad a diferentes dosis de radiación gamma. En el primer apartado del presente trabajo, se realiza un estudio más a detalle de dichas propiedades y se estudian los efectos de los diferentes tratamientos térmicos, teniendo como objetivo el desarrollo de un protocolo que permita obtener un material con características de termoluminiscencia adecuadas para ser considerado en estudios posteriores como un candidato para material dosimétrico en aplicaciones de dosis bajas.

En el segundo apartado se estudia la variación en la composición del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ y sus efectos en las propiedades de termoluminiscencia del material. En esta sección se busca ahondar en la discusión del papel que posee el ion Li^+ y Na^+ en la emisión termoluminiscente, así como dar un panorama más amplio de las propiedades de luminiscencia térmicamente estimulada del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$, el cual ha sido escasamente reportado en la literatura.

3.1. Estudio de las propiedades de termoluminiscencia del sistema LiF+NaF:RE.

El material policristalino fue obtenido por síntesis en estado sólido a 1000 °C y en todas las pruebas el material se utilizó con tamaños de partícula dentro del intervalo de 74-149 μm . En el caso de las muestras dopadas, se añadieron los iones en concentración 0.5 mol %, por lo que en este trabajo la concentración del dopante no es una variable de estudio.

3.1.1. Caracterización del material.

Los difractogramas obtenidos del material sin dopar y dopado con los diferentes iones se muestran en la Figura 3.1, donde el conjunto de reflexiones que corresponden a determinada fase son asignadas con la siguiente numeración: (1) LiF, (2) NaF, (3) Na(RE)F₄, y (4) NaCl. En todas las muestras se identificaron las fases de fluoruro de litio (reflexiones principales en 45.0° y 38.7°) y fluoruro de sodio (reflexiones principales: 39.0° y 56.4°) las cuales se identificaron con las tarjetas PDF 00-004-0857 y PDF 01-073-1922, respectivamente. Ambos poseen sistema cúbico y pertenecen al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. En el difractograma de la muestra sin dopar [Figura 3.1(a)] es posible asignar todas las reflexiones a las dos fases antes mencionadas: las reflexiones situadas alrededor de 35° y 42° corresponden a las señales K_β de las reflexiones más intensas de las fases de LiF y NaF, respectivamente.

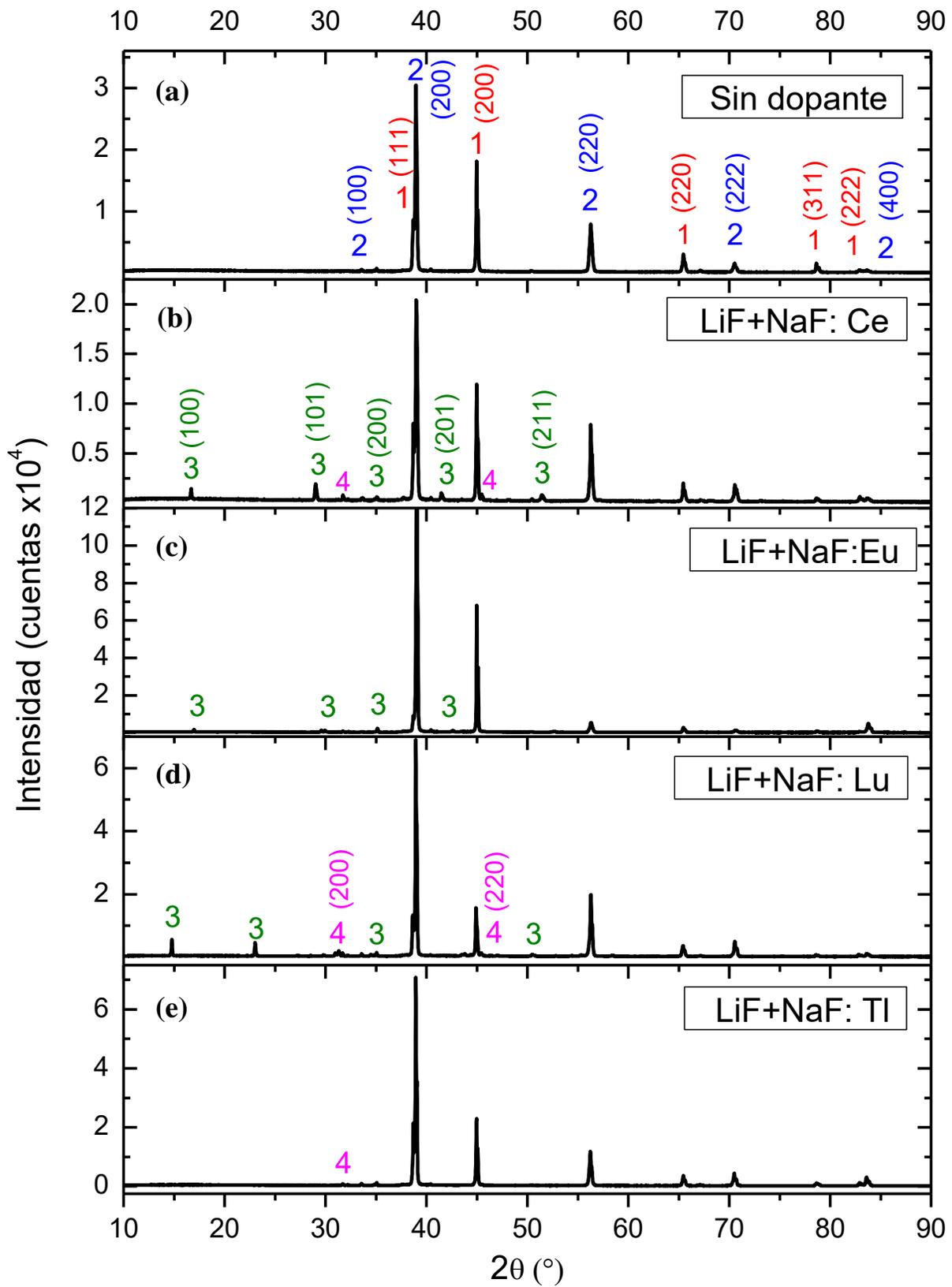


Figura 3.1. Difractogramas de las muestras del material LiF+NaF (a) sin dopar; y dopado con iones de (b) Ce^{3+} , (c) Eu^{3+} , (d) Lu^{3+} , y (e) Tl^{I+} .

En el caso de las muestras dopadas con iones trivalentes (Ce^{3+} , Eu^{3+} y Lu^{3+}) se identificó la presencia de la fase hexagonal de composición $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$; en el caso de la muestra dopada con Eu^{3+} dicha fase coincide con la tarjeta PDF 04-011-3380 y la muestra dopada con Ce^{3+} con la tarjeta PDF 01-075-192. Mientras que en el caso de la muestra dopada con Lu^{3+} no se cuenta con una tarjeta que identifique dicha fase, no obstante, dada las similitudes químicas entre los elementos de tierras raras y la posición de las reflexiones, es de esperar una fase hexagonal análoga a las encontradas en las muestras de cerio y europio. Este tipo de compuestos que exhiben dicha fase cristalina también han sido reportados para otros iones trivalentes de elementos lantánidos y metales de transición (e.g. Burns, 1965; Zakaria, Mahiou, Avignant, & Zahir, 1997).

La estructura cristalina de dicha fase fue elucidada por primera vez por Burns (Burns, 1965) y confirmada 32 años después por el grupo de Zakaria (Zakaria, Mahiou, Avignant, & Zahir, 1997). De dichos estudios se concluye que existen tres sitios cristalográficos donde se sitúan los átomos de Na^+ y RE^{3+} . El sitio $1a$ es ocupado por iones RE^{3+} , posee un entorno de prisma trigonal y está coordinado con 9 iones F^- ; el sitio $1f$ es ocupado aleatoriamente por Na^+ y RE^{3+} , y tiene coordinación similar al sitio $1a$, pero con distancias de enlace mayores. El tercer sitio, $2h$, es de coordinación octaédrica irregular; dicha distorsión es atribuida a la contracción en tamaño causada por la ocupación preferencial de este sitio por Na^+ . Los iones F^- ocupan dos tipos de posición, $3j$ y $3k$, los cuales se sitúan en planos perpendiculares al eje z formando arreglos triangulares. La esquematización de la celda unitaria de esta fase se muestra en la Figura 3.2.

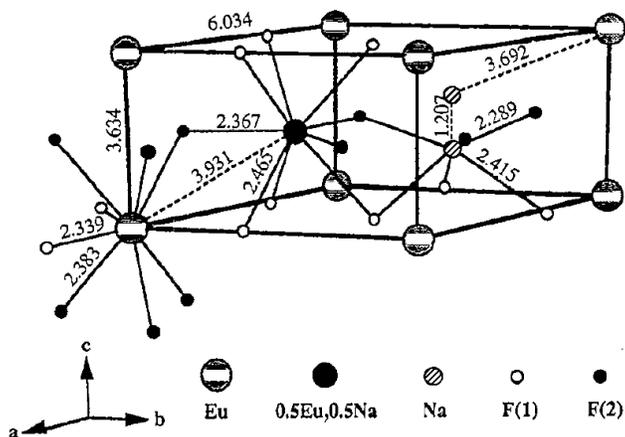


Figura 3.2. Vista en perspectiva de la celda unitaria de NaEuF_4 , se indican las distancias en Å (Zakaria, Mahiou, Avignant, & Zahir, 1997).

Por otro lado, en todas las muestras dopadas se observa la presencia de la fase de cloruro de sodio (PDF 005-0628) el cual se genera por la presencia de iones cloruro provenientes de las sales en que fueron incorporados los iones dopantes. En el caso de la muestra dopada con talio, no se observa la presencia de alguna fase extra en la que se incorpore dicha impureza.

Por otro lado, las muestras fueran analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS). Se obtuvieron las microfografías de la muestra sin dopar, dopada con un ion trivalente (se eligió Ce^{3+}) y la muestra dopada con el ion monovalente Tl^+ . Las imágenes de MEB utilizadas para el análisis por EDS y el correspondiente escaneo elemental se muestran en la Figura 3.3; mientras que la Figura 3.4 los correspondientes espectros de dispersión de energía de rayos X. Las imágenes obtenidas a 300 aumentos las cuales muestran la morfología característica de los materiales se presenta en la Figura 3.5. Imágenes a mayores ampliaciones pueden encontrarse en el apéndice I.

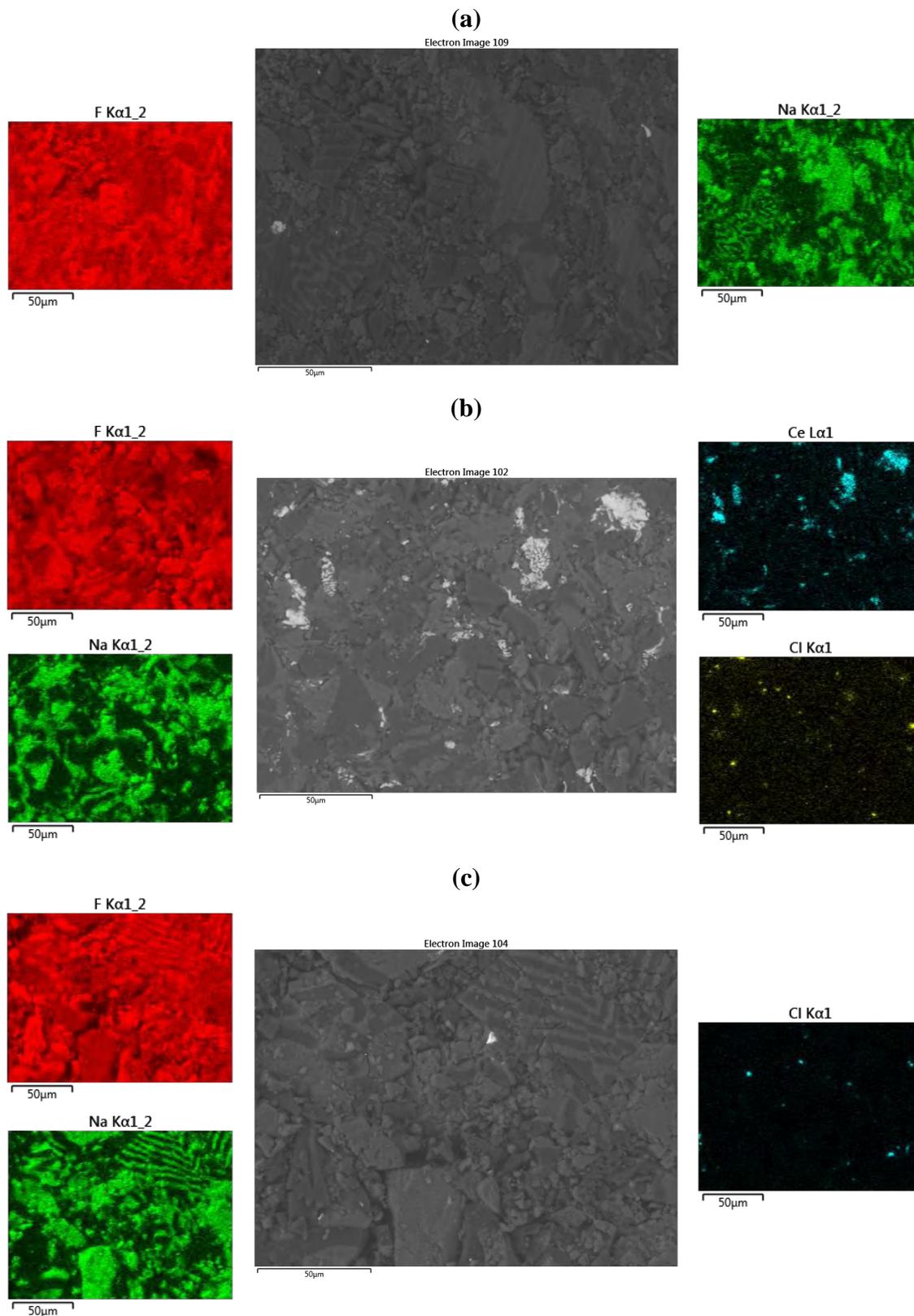


Figura 3.3 Análisis elemental por EDS para (a) muestra sin dopar, (b) muestra dopada con Ce^{3+} , y (c) muestra dopada con Tl^{+} . Las imágenes en gris corresponden a la imagen de MEB utilizada para el análisis, mientras que las imágenes en color corresponden al escaneo de los elementos químicos indicados; las zonas más brillantes indican mayor concentración del elemento en cuestión.

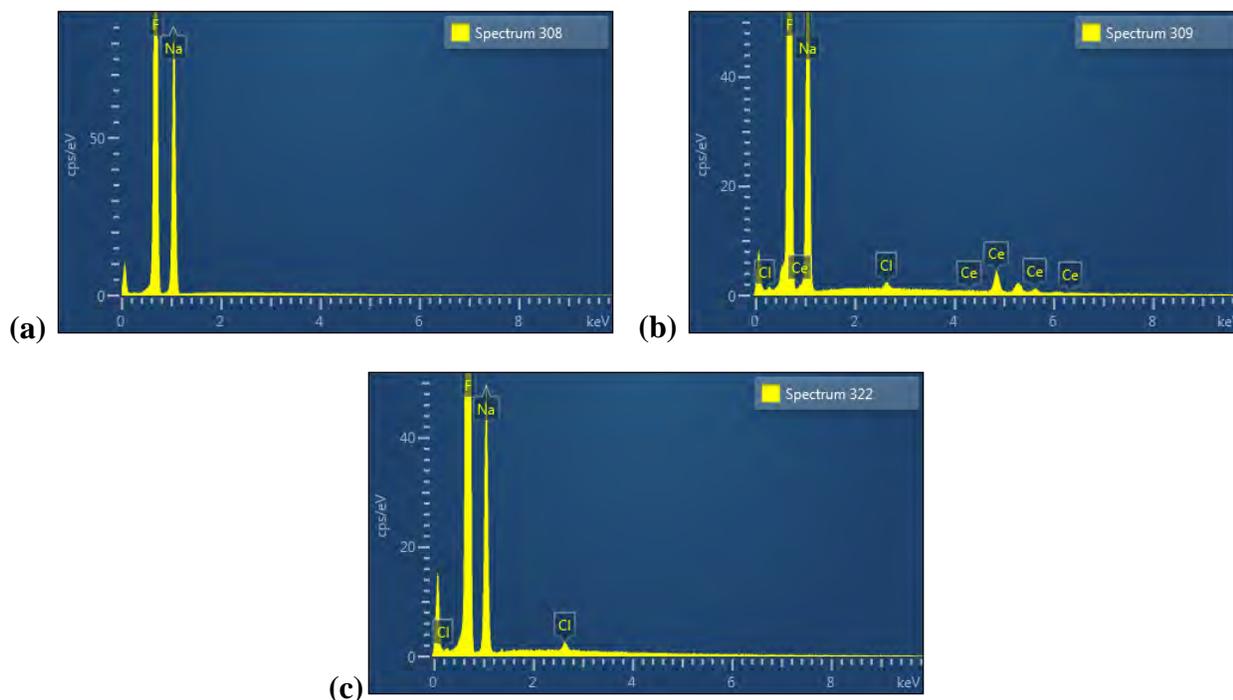


Figura 3.4. Espectros de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las muestras (a) sin dopar, (b) Ce^{3+} , y (c) Tl^{1+} .

En la Figura 3.3 puede observarse en las imágenes de electrones retrodispersados el contraste de debido a la diferencia de número atómico de los elementos que componen la matriz. En el caso de la muestra sin dopar (Figura 3.3.a) las zonas más claras corresponden a zonas ricas en sodio, siendo las más oscuras las más ricas en litio, como se puede apreciar en los escaneos mostrados en la misma imagen.

En el análisis por EDS (Figura 3.4.a) se aprecian únicamente las señales de sodio y flúor, lo que corrobora los datos de difracción de rayos de que en dicha muestra encontramos sólo las fases de LiF y NaF. En el caso del material dopado con iones de cerio, podemos observar que en la micrografía (Figura 3.3.b) las zonas más brillantes, corresponden a zonas ricas en cerio. Asimismo, se observa la presencia de cloro disperso en la matriz; el correspondiente espectro de dispersión de energía (Figura 3.4.b) muestra tanto la presencia del dopante como del cerio. Para la muestra con talio, no es posible observar mediante EDS la presencia de dicho dopante pero sí de cloro, lo cual está en acuerdo los resultados de DRX.

En cuanto a las imágenes a 300 aumentos para el material sin dopar, en la Figura 3.5.a. se muestra la micrografía como representativa de la morfología del material. En ella es posible observar dos zonas principales: la zona que se observa en gris claro y la zona más oscura. También es posible apreciar en la micrografía que existen zonas del material donde se observan láminas de LiF alternadas con NaF (en la micrografía se muestran encerradas en óvalos azules) las cuales son características de una estructura eutéctica. Es importante resaltar que la composición de este material no es la del punto eutéctico invariante (61:39 mol%, LiF y NaF, respectivamente) sino 50:50; durante el enfriamiento desde la línea del *liquidus* (aproximadamente a 740 °C, según se observa en el diagrama de fases en la Figura 2.1) y ΔT antes de la temperatura eutéctica, a 649 °C, coexiste la fase líquida y el sólido

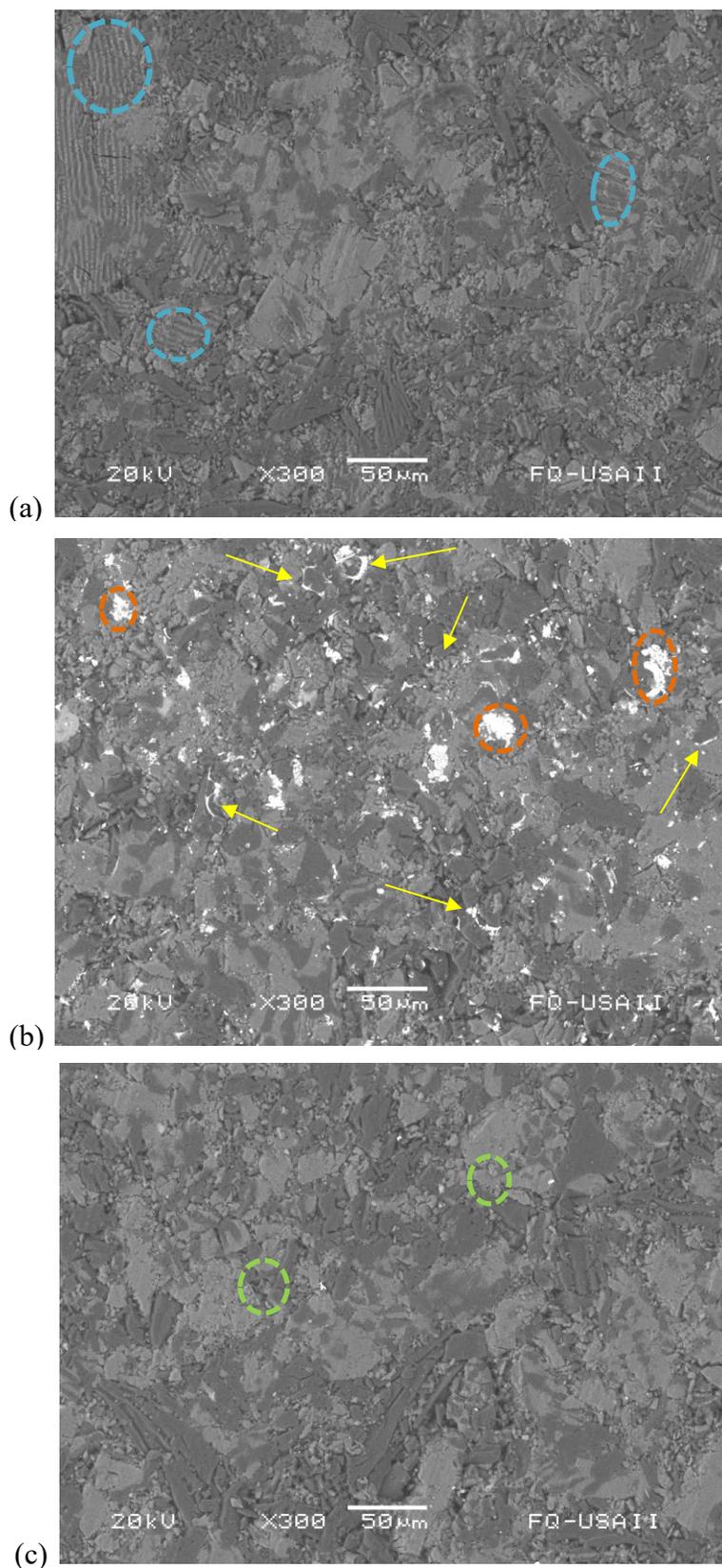


Figura 3.5. Micrografías por MEB de electrones retrodispersados a 300 aumentos de las muestras (a) Sin dopar, (b) dopada con Ce^{3+} y (c) dopada con Tl^{1+} .

beta-proeutéctico⁵ y éstos pueden variar su composición en NaF de 39 a 50 % y de 92 a 94 %, respectivamente. Al alcanzarse la temperatura de 649 °C, todos los líquidos remanentes solidifican según la reacción eutéctica:



Al concluir dicha reacción se cuenta con sólido beta-proeutéctico y una mezcla eutéctica de LiF y NaF_{Li(ss)} (96% de NaF y 4% de litio en solución sólida). La formación de éstas estructuras laminares se ve favorecida por la minimización de la energía libre en la interfase de LiF y NaF_{Li(ss)} y cuando no se requiere la nucleación repetida de las dos fases en ciertas direcciones (Smith & Hashemi, 2006). En el caso del material en la Figura 3.5.a. no se observan estructuras eutécticas rodeando granos de NaF, esto puede ser debido a la relativamente rápida velocidad de enfriamiento con que se preparó el material, ocasionando que la formación de estructuras laminares fuera aislada.

En el caso de la muestra dopada con cerio, es posible observar en su imagen de MEB (Figura 3.5.b.) la presencia de la fase de cerio (se observa como las zonas más claras y en la imagen se enfatizan con óvalos de color naranja) la cual se encuentra dispersa finamente en la matriz de LiF-NaF, no obstante, también es posible observar zonas en las que se encuentra formando agregados relativamente grandes en comparación con los más pequeños. Asimismo, se puede apreciar que existen zonas en las cuales la fase de la impureza se encuentra rodeando los bordes de los granos de LiF (señaladas con flechas de color amarillo). Las impurezas tienen una alta tendencia a situarse en los bordes de grano debido a que la energía de segregación es exotérmica, así, funciona como un mecanismo alternativo para disminuir la energía almacenada en las interfases de las partículas pequeñas que, de otra manera, aumentarían de tamaño para disminuir dicha energía, la cual es alta por la gran densidad de bordes de grano (Nafsin & Castro, 2017). Esta observación podría justificar el hecho de que en ésta muestra prácticamente no se observara la presencia de las estructuras laminares descritas en el párrafo anterior.

En cuanto al análisis por EDS de la muestra dopada con iones de cerio (Figura 3.5.b) se observa la presencia de flúor, sodio, cloro y cerio. A manera de comparación⁶ mencionaremos que la composición promedio contiene 2.94 % de cerio y 0.26 % de cloro. Éste último se encuentra formando la fase de cloruro de sodio, y en comparación con la fase de la impureza, la cantidad presente en el material es pequeña.

Finalmente, en la micrografía de la muestra dopada con Tl¹⁺ (Figura 3.5.c) no es posible observar la agregación de la impureza formando alguna fase adicional; las partículas señaladas en óvalos de color verde corresponden a cloro. Conforme se muestra en el análisis por EDS (Figura 3.5.c.) tampoco es posible detectar la presencia de talio por esta técnica lo cual puede deberse a la poca cantidad de impureza añadida y la posible pérdida de la sal durante el lavado del material.

3.1.2. Propiedades TL del material sin tratamientos térmicos.

Se obtuvieron las curvas de brillo del material en polvo como se obtuvo de la síntesis (únicamente tamizado a tamaños de partícula entre 74 y 149 µm) con la finalidad de tener una referencia de cómo se comporta el material antes y después de someterlo a los diferentes tipos de

⁵ El sólido beta-proeutéctico es el primer sólido de NaF_{Li(ss)} que cristaliza durante el enfriamiento. Recibe este nombre para diferenciarlo del sólido que cristaliza después de que tiene lugar la reacción eutéctica. Se denomina beta por ser la solución sólida que se encuentra a la derecha del diagrama de fases.

⁶ Ya que la técnica de EDS no es capaz de cuantificar litio, por lo que las composiciones obtenidas en este caso son útiles para fines de comparación entre los elementos identificados en la muestra.

tratamientos térmicos. Se irradió el material a dosis de 5 Gy de radiación gamma (de ^{137}Cs y ^{60}Co) y 1 Gy de radiación beta. Las curvas de brillo se muestran en la Figura 3.6.

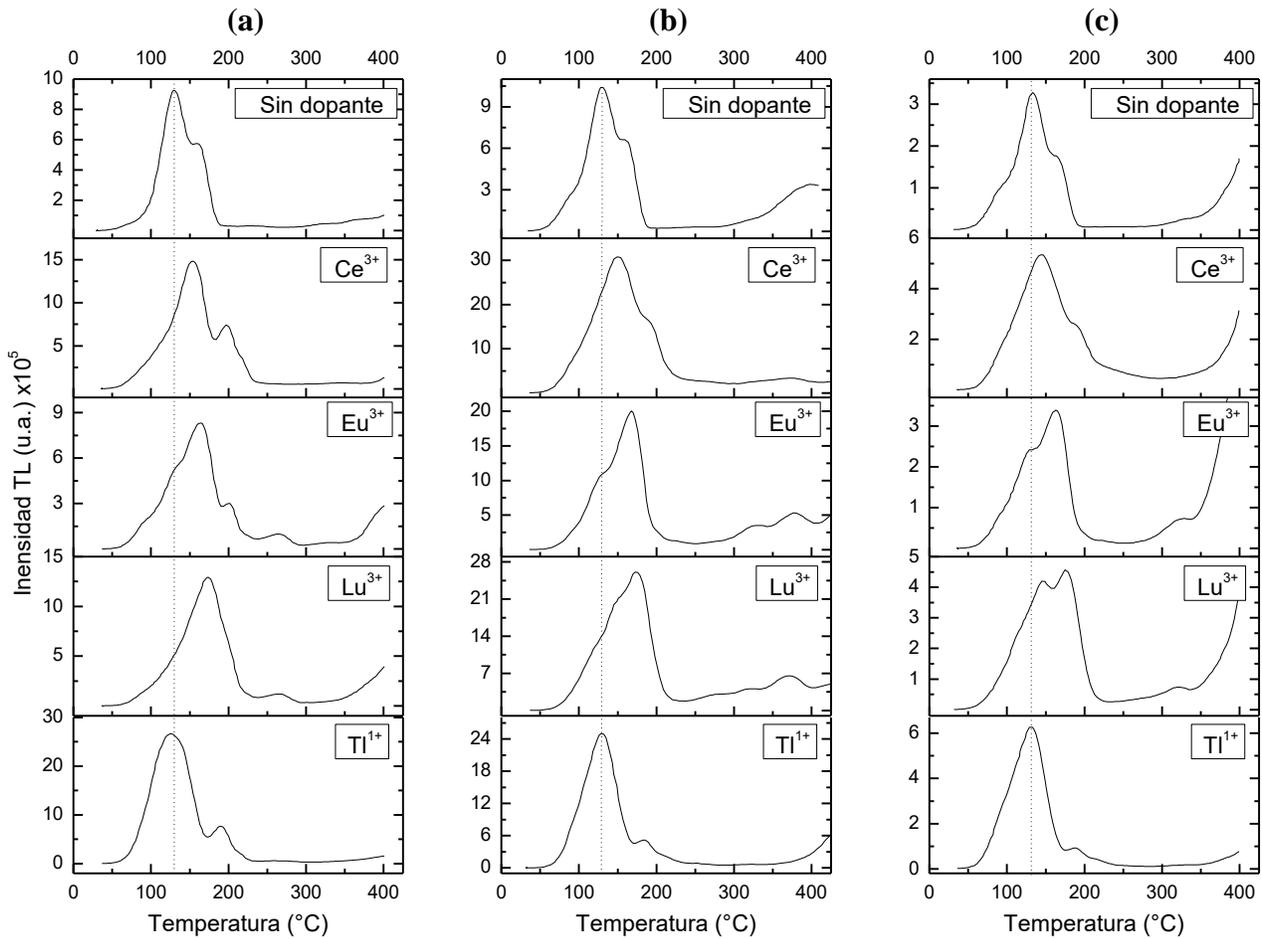


Figura 3.6. Curvas de brillo del polvo policristalino LiF+NaF:RE expuesto a diferentes fuentes de radiación ionizante (a) 5 Gy de gammas de ^{137}Cs , (b) 5 Gy de gammas de ^{60}Co y (c) 1 Gy de betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

En las curvas arriba mostradas, se trazó una línea punteada que coincide con el máximo del pico principal en la curva de brillo de la muestra sin dopar; esto como referencia para observar si la presencia de ion dopante genera desplazamiento en la posición de dicho máximo. En la Tabla 3.1 se muestran las posiciones de los máximos para cada curva de brillo.

Tabla 3.1

Temperatura de intensidad máxima del pico principal en las curvas de brillo con diferentes fuentes de irradiación

Muestra	Posición de $T_{\text{máx}}$ del pico principal [°C]		
	Fuente de irradiación		
	^{137}Cs	^{60}Co	^{90}Sr
Sin dopar	131	131	131
Ce $^{3+}$	153	151	146
Eu $^{3+}$	163	167	162
Lu $^{3+}$	174	174	176
Tl $^{1+}$	129	129	131

Como se observa en la Figura 3.6 el perfil de la curva de brillo en general consta de un pico principal con un hombro de baja temperatura (situado alrededor de 100 °C) y menor intensidad que se encuentra parcialmente traslapado con el principal, a mayor temperatura de éste. Otro aspecto importante del material es que la forma de la curva de brillo de una muestra, al ser irradiada con diferentes tipos de fuente prácticamente no cambia su estructura, es decir, se conserva la forma y posición del pico principal.

Por otro lado, el efecto de agregar dopantes al material LiF+NaF modifica muy poco la curva de brillo. En general se observan tres tipos de efecto: desplazamiento del pico principal, aumento en la intensidad termoluminiscente y presencia de picos adicionales en la curva de brillo.

Se observa que la presencia de los iones trivalentes genera desplazamiento a mayores temperaturas del pico principal, el cual resulta máximo cuando la impureza es lutecio (el desplazamiento es de más de 30 °C). Cuando la impureza es talio, un ion monovalente, el máximo del pico en la curva de brillo se mantiene.

En general, la presencia del ion impureza genera un aumento en la intensidad termoluminiscente en comparación con la muestra sin dopar, no obstante, es importante resaltar que, en todos los casos, la impureza que ocasiona mayor intensidad es Tl^{1+} : tres veces su valor con fotones gamma y el doble con radiación beta.

Asimismo, uno de los efectos de dopar el material es la aparición de picos adicionales en la curva de brillo. Este efecto es mayor con las muestras de europio y lutecio, en donde se observan bandas en el intervalo de 230 °C a 350 °C, las cuales se evidencian mejor al irradiar las muestras con gammas de ^{60}Co . Éstas poseen energía mayor (1.17 y 1.33 MeV) en comparación con las gammas de ^{137}Cs (0.662 MeV)⁷ y son capaces de poblar trampas más profundas. En el caso de la muestra dopada con talio, se produce ensanchamiento del pico principal y se logra definir el pico situado a la derecha de éste, el cual sí se desplaza a mayor temperatura: en la muestra sin dopar se encuentra a 160 °C mientras que en la muestra dopada con talio se observa a 190 °C.

3.1.2.1. Respuesta TL a la dosis.

Se irradió el material a diferentes dosis con la finalidad de observar si la curva de brillo cambia con dosis de irradiación mayores y observar cuál es el intervalo de respuesta lineal del material.

A continuación, se muestran las curvas de brillo del material irradiado a diferentes dosis y utilizando alguna de las fuentes de radiación antes mencionadas. Para las irradiaciones con fotones gamma de ^{60}Co el intervalo de prueba fue 0.25 a 150 Gy (Figura 3.7); en el caso de radiación beta fue de 10 mGy a 3 Gy (Figura 3.8); y en el caso de radiación gamma de ^{137}Cs fue de 5 a 1500 Gy (Figura 3.9).

En el caso de las muestras irradiadas con gammas de ^{60}Co se observa en todos los casos que conforme aumenta la dosis, aumenta de manera proporcional la intensidad del pico principal. Para la muestra sin dopar el intervalo de respuesta lineal se encuentra de 2 a 70 Gy; en el caso de las muestras dopadas con Ce^{3+} y Eu^{3+} , dicho intervalo se encuentra de 2 a 50 Gy, mientras que en caso de las muestras con Lu^{3+} y Tl^{1+} es de 2 a 20 Gy.

⁷ El ^{137}Cs decae al isómero metaestable ^{137}Ba emitiendo partículas beta. Éste último, con vida media de 2.55 minutos, es el responsable de la emisión de rayos gamma.

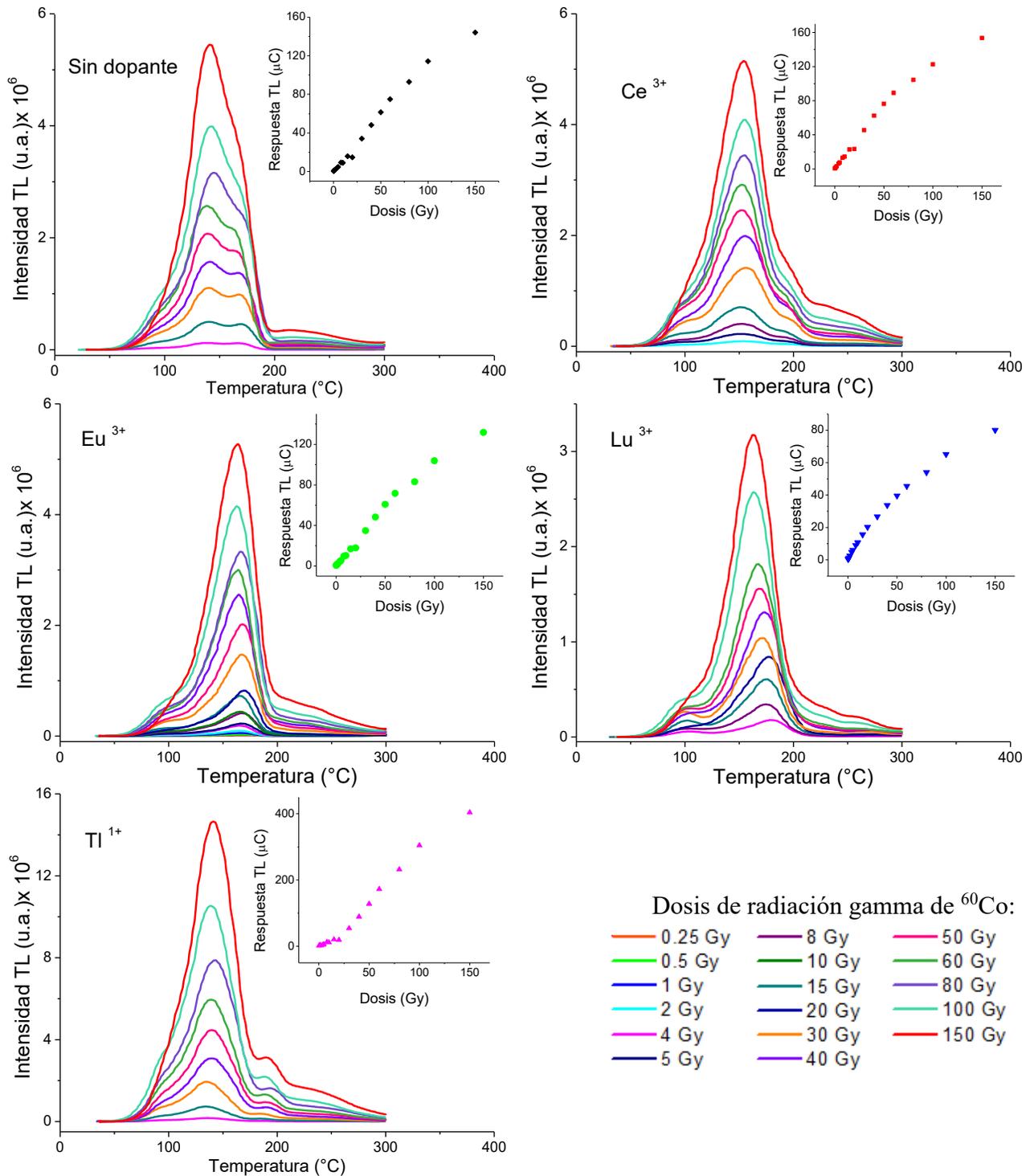


Figura 3.7. Curvas de brillo y respuesta TL del LiF+NaF:RE a diferentes dosis de fotones gammas de ^{60}Co .

Para las muestras irradiadas con partículas beta, el intervalo de respuesta lineal para todos los casos fue de 10 mGy a 1 Gy. La forma de la curva de brillo se conserva al incrementar la dosis, pero en el caso de la muestra dopada con europio se define una banda situada alrededor de 270 °C y 320 °C; la primera también se observa en la muestra dopada con lutecio. En el caso de la muestra con cerio, se observa la emisión termoluminiscente desde 230 °C hasta 300 °C, evidenciando traslape del pico principal con picos de mayor temperatura.

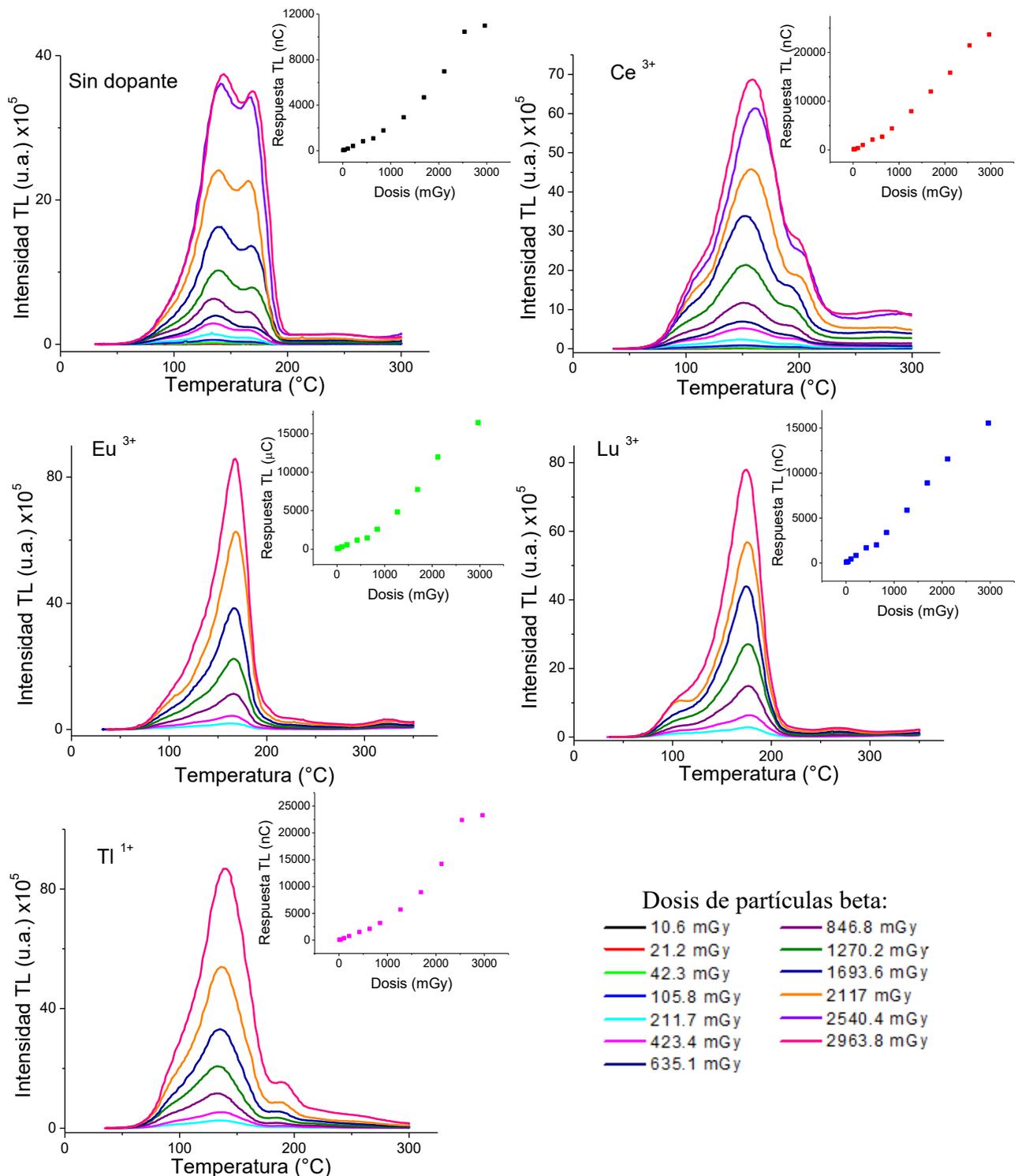


Figura 3.8. Curvas del material LiF+NaF:RE a diferentes dosis de partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Las muestras irradiadas con gammas de ^{137}Cs mostraron intervalos de respuesta lineal más amplios: en la muestra sin dopar se observó el intervalo lineal de 10-500 Gy; la muestra dopada con talio de 10-100 Gy; mientras que las muestras dopadas con iones trivalentes el intervalo fue de 10-50 Gy. En el caso de las muestras dopadas con iones trivalentes, se observa que la pérdida de linealidad es debida a un crecimiento desigual del hombro situado a la derecha del pico principal, adicionalmente al surgimiento de una banda a temperaturas superiores a 375 °C.

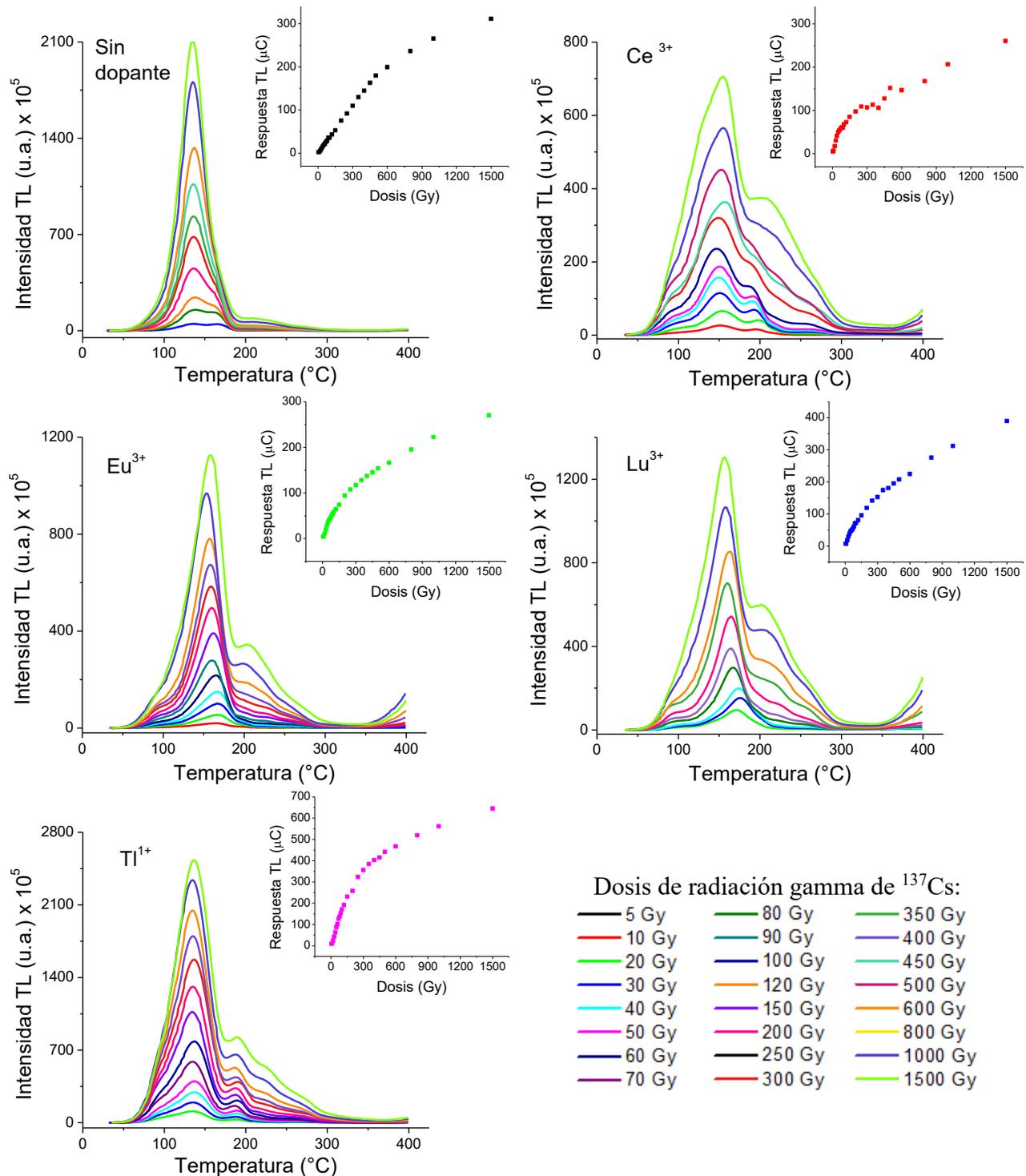


Figura 3.9. Curvas de brillo y respuesta TL del LiF+NaF:RE a diferentes dosis de gammas de ¹³⁷Cs.

Considerando que los intervalos de dosis que mostró el material resultan de interés en el área de dosimetría de dosis bajas, se procedió a evaluar la repetibilidad de las mediciones TL a una dosis fija. Para ello se utilizó una dosis de prueba de 30 Gy de gammas de ¹³⁷Cs, se obtuvo la curva de brillo y este ciclo se repitió hasta 20 veces. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.10, donde en el eje x inferior y el eje y izquierdo (ambos en color negro) representan la curva de brillo, mientras que los ejes superior y derecho (ambos en color azul) representan la respuesta integrada TL en cada ciclo de irradiación-lectura.

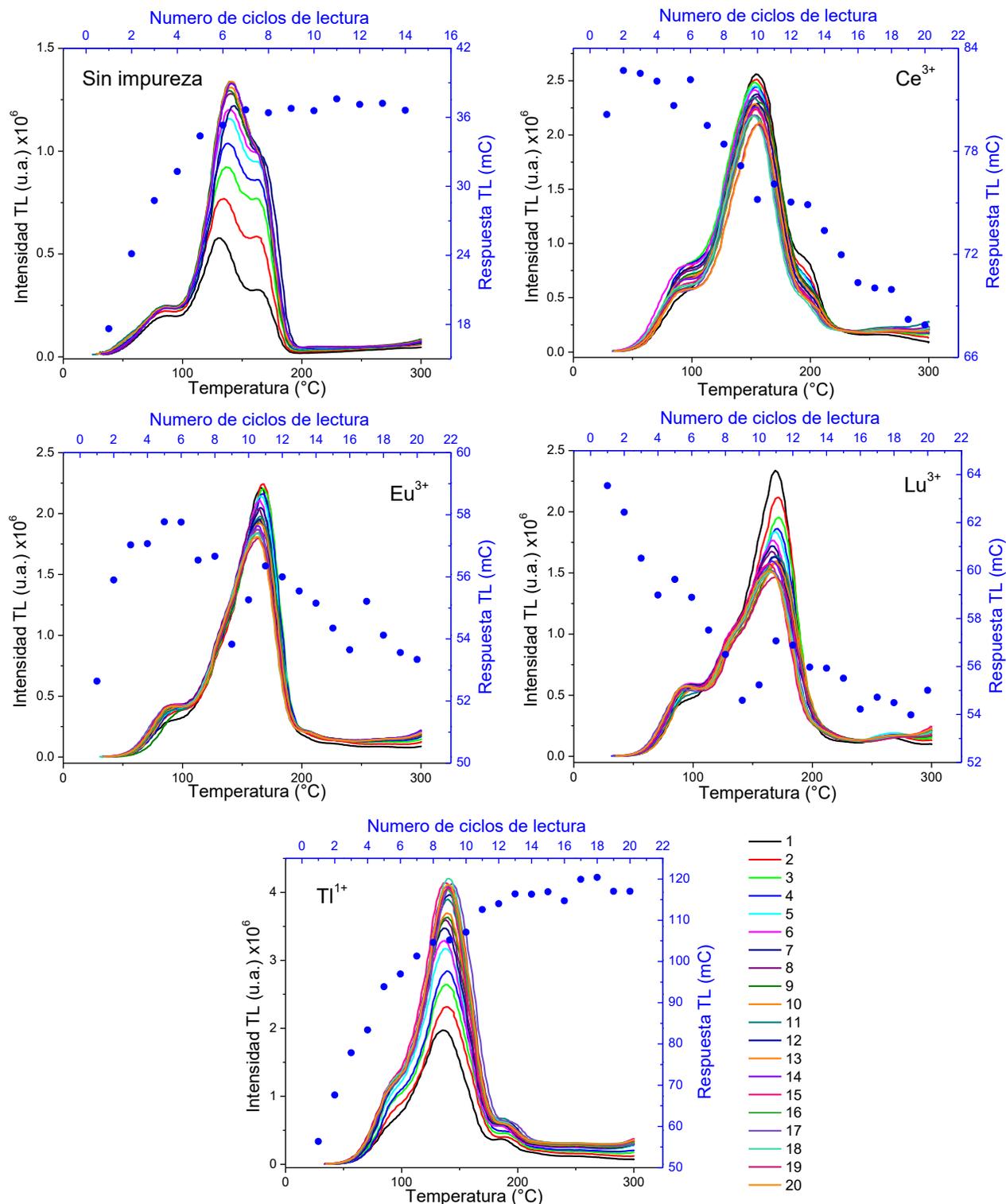


Figura 3.10. Curvas de brillo y respuesta TL del polvo policristalino LiF+NaF:RE tras varios ciclos de irradiación-adquisición de curva de brillo. Dosis de irradiación: 30 Gy de gammas de ^{137}Cs .

La respuesta TL de la muestra sin dopar incrementa en cada ciclo de irradiación-lectura TL hasta alcanzar aproximadamente doce veces su valor inicial después de siete ciclos y posteriormente parece estabilizarse. Un comportamiento similar se observa en la muestra dopada con Tl^{1+} con la diferencia de que la estabilización de la respuesta termoluminiscente se alcanza después de 15 ciclos. En el caso de las muestras dopadas con cerio y lutecio la tendencia es disminuir la respuesta TL en

cada lectura, pero sin alcanzar a estabilizarse aún después de 20 ciclos. Por otro lado, la respuesta de la muestra dopada con europio parece aumentar y disminuir de manera cíclica, aunque en promedio la tendencia es disminuir con respecto al valor obtenido en la primera lectura.

Estas observaciones sugieren la necesidad de la estabilización térmica de los defectos involucrados en la emisión termoluminiscente, e.g. el número de vacantes que pueden ser generados por efecto de la temperatura, la disociación de agregados dipolares, etcétera. Esta estabilización se intentó mediante tratamiento térmicos de horneado (*annealing*) los cuales se realizan previos a la irradiación y consisten en dar a la muestra calentamiento a determinada temperatura para posteriormente enfriarla rápidamente con la finalidad de preservar el estado de los defectos generados por la temperatura. Las muestras recibieron horneado de 30 minutos a la temperatura de prueba (en el intervalo de 100 °C a 400 °C), se irradiaron a la dosis de prueba (30 Gy) y se obtuvo la curva de brillo. La magnitud de la respuesta TL en función de la temperatura de horneado se muestran en la Figura 3.11.

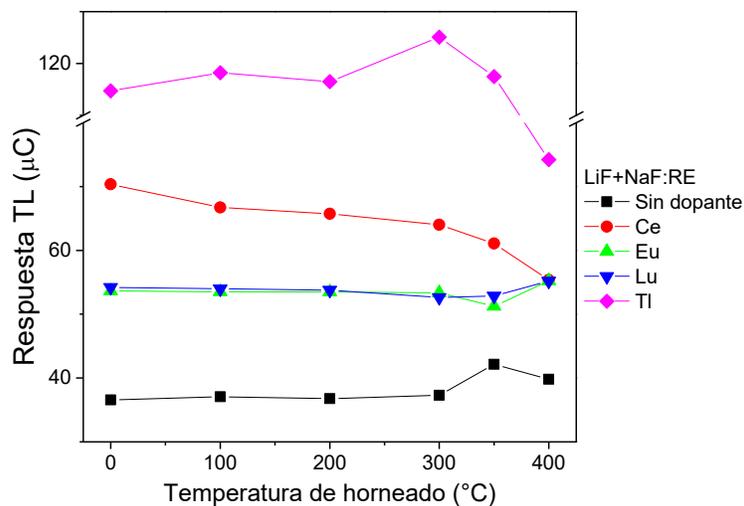


Figura 3.11. Respuesta TL (irradiado a 30 Gy con gammas de ^{137}Cs) del material sin tratamientos térmicos en función de la temperatura de horneado.

Se puede observar que el material es insensible a la temperatura de horneado en el intervalo de 0 a 300 °C, mientras que en las muestras dopadas con cerio y talio, el horneado a 400 °C produce una fuerte disminución en la respuesta TL. Esta pérdida en la intensidad termoluminiscente es consistente en las observaciones realizadas en el material LiF:Mg, Ti (Kitis & Tuyn, 1997) donde se observa la disminución en la sensibilidad con tratamientos de horneado mayores a 280 °C.

Debido a que el tratamiento térmico pre-irradiación durante 30 minutos resulta insuficiente para obtener una respuesta termoluminiscente estable, se procede a estudiar el efecto de tratamientos térmicos a temperaturas más altas y durante mayor tiempo, es decir, tratamientos de sinterizado.

3.1.3. Determinación del tratamiento térmico de sinterizado.

Se realizaron tratamientos de sinterizado a diferentes temperaturas con la finalidad de observar el efecto de éstos en la curva de brillo. Las temperaturas de prueba fueron 300 °C, 350 °C, 400 °C y 500 °C; y el tiempo en todos los casos fue de 3 horas. Se obtuvo la lectura TL de fondo de las muestras sinterizadas y se irradió a la dosis de prueba (30 Gy de gammas de ^{137}Cs) para obtener la curva de brillo sin tratamientos térmicos adicionales. En la Figura 3.12 se muestran las curvas de brillo de cada muestra (agrupadas en columnas por ion dopante) con las diferentes temperaturas de sinterizado.

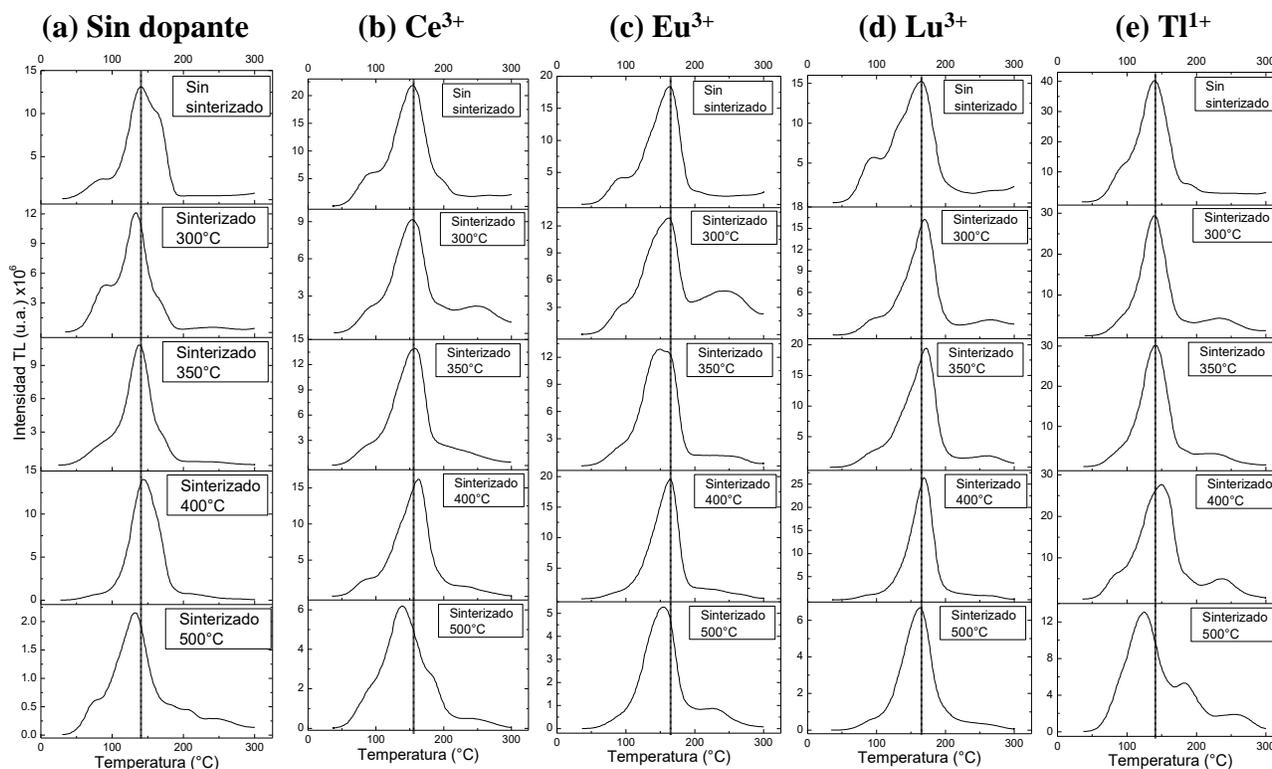


Figura 3.12. Curvas de brillo de las muestras policristalinas LiF+NaF:RE sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante 3 horas. Columna (a) Muestra sin dopar, (b) muestra dopada con Ce^{3+} , (c) muestra dopada con Eu^{3+} , (d) muestra dopada con Lu^{3+} , y (e) muestra dopada con Tl^{1+} .

Se observaron diferentes efectos de la temperatura de sinterizado en la curva de brillo: por un lado, la intensidad TL del pico principal varía dependiendo la temperatura de sinterizado; para la muestra sin dopar, dopada con europio y dopada con lutecio, la intensidad fue máxima con el tratamiento a 400 °C, mientras que para las muestras con cerio y talio la intensidad máxima se observa sin tratamiento de sinterizado. Por otro lado, se observó que a menor temperatura de sinterizado, siendo el caso límite el no proporcionar tratamiento térmico, se promueve con mayor facilidad la formación del pico de baja temperatura (por debajo de 100 °C).

La temperatura a la que se observa la intensidad TL máxima ($T_{\text{Imáx}}$) fue afectada de la siguiente manera: para las muestras dopadas con cerio, europio, talio y sin dopar la posición del pico principal permanece prácticamente inalterada con los sinterizados en el intervalo de 100 °C a 400 °C, mientras que en el caso de la muestra dopada con lutecio se observa un ligero desplazamiento del pico principal hacia mayores temperaturas con los sinterizados dentro de este intervalo. En todos los casos, los tratamientos de sinterizado 500 °C desplazan $T_{\text{Imáx}}$ alrededor de 15 °C hacia menor temperatura con respecto a la posición de las demás temperaturas de sinterizado.

Uno de los propósitos del tratamiento de sinterizado es obtener curvas de brillo en las que el pico principal además de situarse a temperaturas más altas, se defina mejor en su estructura, esto es, que sean más estrechos y se observe la caída de su intensidad TL hasta la línea base. Estas características se encuentran asociadas con una morfología más homogénea y mayor cristalinidad en el material, por lo que inicialmente, los tratamientos a mayores temperaturas deberían producir las curvas de brillo mejor definidas. No obstante, se observó que el tratamiento de sinterizado a 500 °C en todos los casos produce un desplazamiento a temperaturas menores en la posición del pico principal además de una fuerte disminución en la intensidad TL (que en el caso más notorio llega a ser del 70% en comparación con la intensidad máxima observada). En el trabajo de Chandra et al. (Chandra,

Verma, Bajumdar, & Bhatt, 1984) sobre mecanoluminiscencia (ML) en diferentes cristales de halogenuros alcalinos se reporta la disminución en la intensidad ML al incrementar la densidad de dislocaciones generadas por la temperatura del tratamiento que recibe el material; a mayor temperatura, mayor densidad de dislocaciones. La disminución en la intensidad TL puede ser debida a que entre mayor sea la densidad de dislocaciones, incrementa la posibilidad de que éstas interactúen con las vacantes, las cuales a su vez ya no participan en la emisión termoluminiscente. Así, es posible que a 500 °C de sinterizado se alcance una densidad de dislocaciones crítica que tiene el efecto de abatir (efecto de *quenching*) la intensidad luminiscente. La aseveración de este enunciado requiere un mayor estudio donde parámetros como la microdureza sean estudiados.

Considerando la estructura de las curvas de brillo y la intensidad del pico principal se eligieron los tratamientos de sinterizado de 350 °C y 400 °C; el primero para las muestras dopadas con cerio y talio, y el segundo para la muestra dopada con europio, lutecio y sin dopar.

3.1.3.1. Análisis de las curvas de brillo por blanqueo térmico y cálculo de parámetros cinéticos.

Se realizó la prueba de blanqueamiento térmico de las muestras sinterizadas (a las temperaturas arriba seleccionadas) con la finalidad de estudiar la estructura de la curva de brillo, es decir, observar el número de bandas que componen los picos observados. Para ello las muestras fueron irradiadas a la dosis de prueba y antes de obtener la curva de brillo, se dio calentamiento durante 5 minutos a la temperatura de blanqueo (se denomina blanqueo pues con ello se borra la parte inicial, es decir, de menor temperatura de la curva de brillo) y posteriormente se obtiene la curva de brillo. Este procedimiento se repite aumentando en cada ocasión la temperatura de blanqueo y hasta obtener una curva de brillo similar al fondo de la muestra.

La serie de curvas obtenidas para cada impureza se muestra en la Figura 3.13. Sobre la gráfica de las curvas de brillo se muestra la disminución de la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo, los ejes superior y derecho (marcados en color azul) corresponden a esta representación.

Se observa que la curva se compone de 4 a 5 picos, dependiendo la identidad de la muestra. Los picos se enumeran en orden ascendente en función de su posición en la curva de brillo, así, el pico principal en todos los casos corresponde al número 2, mientras que el pico número 1 corresponde al hombro de baja temperatura observado en todas las muestras por debajo de 100 °C.

Dado que existe cierta complejidad de la estructura de las curvas de brillo, observada en el blanqueo térmico, se procedió a realizar el cálculo de los parámetros cinéticos del material sin tratamiento de sinterizado y con el tratamiento de sinterizado elegido para cada muestra en particular. Se utilizó el método de deconvolución computarizada de curvas de brillo (*CGCD*, por sus siglas en inglés) asumiendo cinética de orden general. Los parámetros calculados para las muestras con y sin tratamiento de sinterizado se muestra en la Tabla 3.2.

Los resultados de *CGCD*⁸ muestran que las muestras sin sinterizar pueden ser bien deconvolucionadas en 5 picos con valores de figura de mérito (FOM) menores a 1.98 % el cual es un valor aceptable, pues un FOM menor al 5 % es un buen valor del cálculo (Horowitz & Yossian, 1995). En el caso de las muestras sinterizadas, se observa que para las muestras dopadas con europio, lutecio y sin dopar, los picos 2 y 3 terminan por superponerse de tal manera que se observan como uno sólo. La energía de activación y posición de cada uno de los picos en todos los casos permaneció

⁸ En el apéndice I (Tabla AI.1) se comparan los valores obtenidos por el método de levantamiento inicial (obtenidos con las mismas curvas de brillo del blanqueo térmico) con los obtenidos por *CGCD*.

prácticamente sin cambio después del tratamiento de sinterizado. Sin embargo, sí es posible observar variación en los valores de orden de cinética y factor de frecuencia en los picos 1 y 4, mientras que los picos 2 y 5 dichos parámetros permanecen similares con y sin sinterizado. El cambio en los parámetros cinéticos es indicativo de una modificación en el estado de los defectos implicados en la emisión termoluminiscente, sin embargo, es necesario realizar pruebas más detalladas para identificar la naturaleza de los mecanismos de luminiscencia asociados a cada pico.

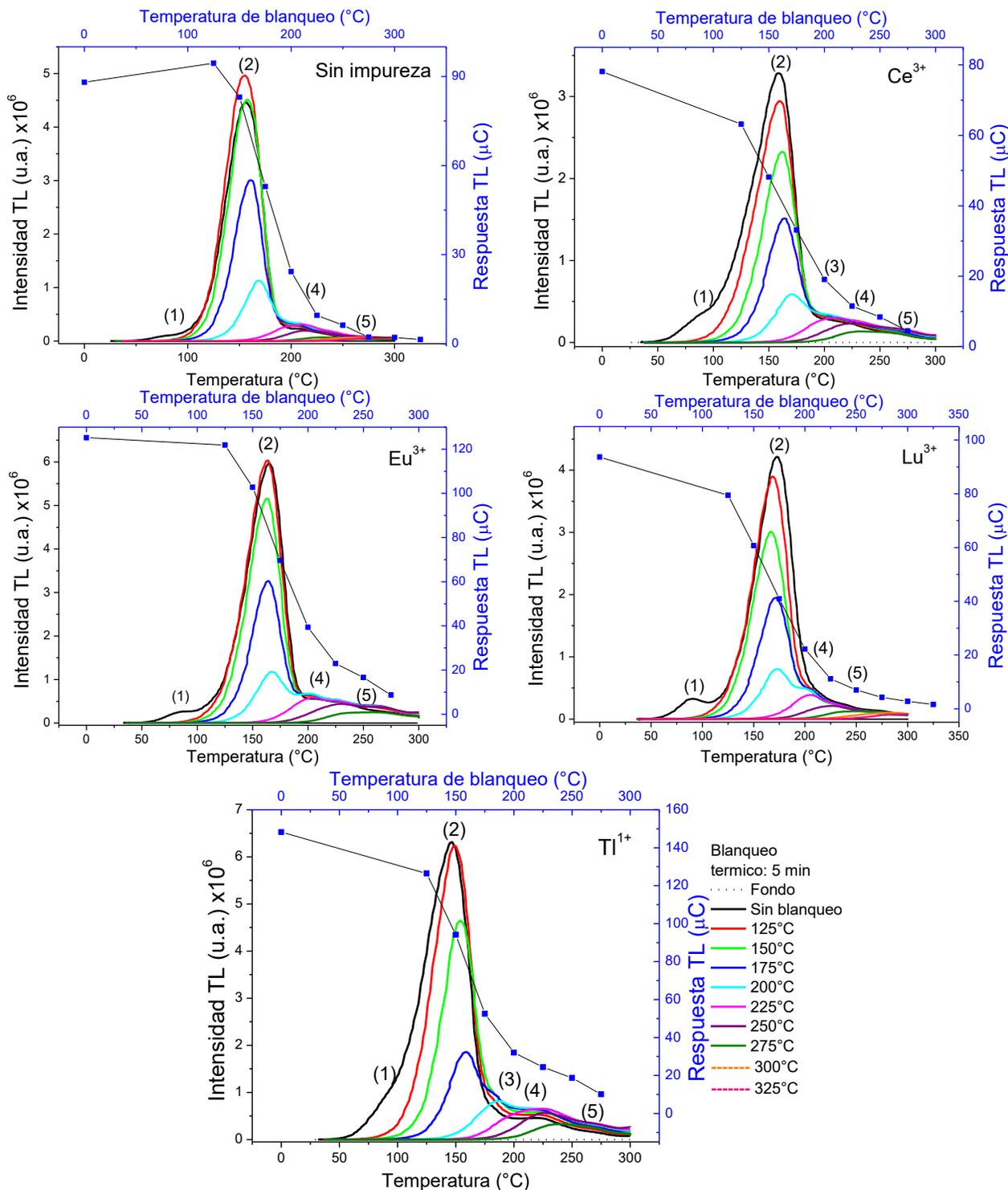


Figura 3.13. Blanqueamiento térmico de las curvas de brillo del material LiF+NaF:RE sinterizado. Dosis de irradiación: 30 Gy de gammas de ¹³⁷Cs.

Tabla 3.2

Parámetros cinéticos del fósforo LiF+NaF:RE con y sin sinterizado. Las unidades correspondientes son $E[eV]$, $s[s^{-1}]$ y $T_{Imax}[^{\circ}C]$, b es el orden de cinética

Muestra	Parámetro	P1	P2	P3	P4	P5	FOM (%)
LiF:NaF Sin sinterizar	b	1.70752	1.32538	1	2	1.62207	0.82
	E	0.79138	1.12451	1.15924	1.13169	1.13864	
	T_{Imax}	79.63717	136.60857	162.80494	204.26307	249	
Sinterizado 400 °C	b	1.24009	1.4549		1.27791	1.82009	1.98
	E	0.8	1.14958		1.15	1.16	
	T_{Imax}	77.32596	149.85172		212.46822	262.49963	
LiF-NaF:Ce Sin sinterizar	b	1.34844	1.08942	1	1.07301	2	1.52
	E	0.8	0.81	1.2	1.3	1.34	
	T_{Imax}	86.8319	151.5753	194.46848	221.01932	257.72656	
Sinterizado 350 °C	b	1.29886	1	1.78711	1.52988	2	1.66
	E	0.82	0.85612	1.23	1.32	1.34	
	T_{Imax}	89.07339	156.71898	194.60119	222.80931	254.80527	
LiF-NaF:Eu Sin sinterizar	b	1.54163	1.62062	1.0147	1.50175	2	0.88
	E	0.94	1.01	1.05	1.12	1.1	
	T_{Imax}	87.54235	135.5127	161.99573	198.7824	257.178	
Sinterizado 400 °C	b	2	1.07504		1.98701	2	1.19
	E	0.94	1.05		1.12	1.12	
	T_{Imax}	81.43999	157.61		199.75784	237.67121	
LiF-NaF:Lu Sin sinterizar	b	1.21812	2	1.10424	1.30289	2	0.98
	E	0.9	0.94	1.03735	1.12	1.34223	
	T_{Imax}	89.29	131.59	167.3	205.04	263.92	
Sinterizado 400 °C	b	2	1.17463		1.04328	2	1.12
	E	0.92	1.05		1.12	1.34	
	T_{Imax}	87.02	164.69		209.89	249.78	
LiF-NaF:Tl Sin sinterizar	b	2	1.4111	1.62167	1.99648	2	1.35
	E	0.92542	1.00967	1.29	1.3	1.33845	
	T_{Imax}	94.1189	142.09428	193.75464	232.44832	266.52619	
Sinterizado 350 °C	b	1.82293	1.0919	1	2	1.73904	1.06
	E	0.95	0.97566	1.28063	1.3	1.33001	
	T_{Imax}	92.9368	145.79901	180.5575	204.97541	235.84019	
	s	4.74E+12	1.77E+11	6.14E+13	1.58E+13	4.24E+12	

Por otro lado, se verificó el comportamiento de la respuesta termoluminiscente tras varios ciclos de irradiación-lectura al blanquear térmicamente el hombro de baja temperatura en observado en la curva de brillo, ya que como se observó en los resultados mostrados arriba, el pico 1 es térmicamente inestable por lo que su contribución a la poca repetibilidad de las mediciones TL puede ser significativa.

Así, se evaluó nuevamente la respuesta TL del material en varios ciclos de irradiación-lectura TL realizando un tratamiento de blanqueo térmico de 150 °C durante 5 minutos previo a la adquisición de la curva de brillo. En la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos para la muestra sin dopar y dopada con europio; una tendencia similar fue observada en el resto de las muestras.

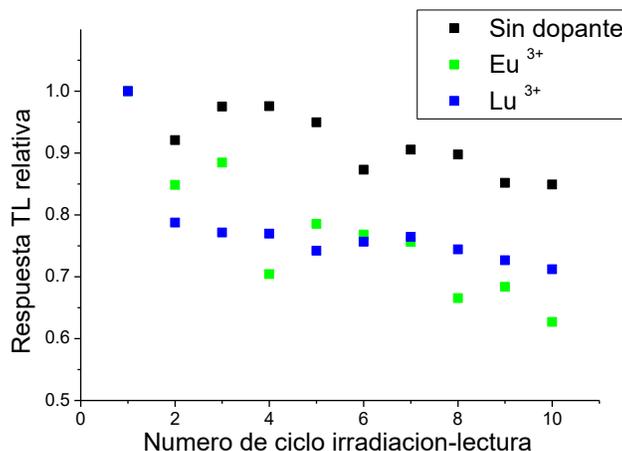


Figura 3.14. Variación en la respuesta TL del material utilizando los tratamientos térmicos de sinterizado y blanqueo previamente seleccionados. Se utilizó la dosis de prueba de 30 Gy de radiación gamma de ¹³⁷Cs.

Se observa que la respuesta TL varía de un ciclo de irradiación a otro y en general, la tendencia es disminuir la respuesta TL conforme se realizan más ciclos. Estos resultados muestran que, hasta este punto, el material no resulta adecuado como un posible candidato para dosimetría pues uno de los requisitos más importante es la adecuada repetibilidad de las mediciones TL del material (Furetta, Handbook of thermoluminescence, 2003).

3.1.3.2. Variación de la respuesta TL con el tiempo de sinterizado.

Con la finalidad de avanzar hacia la mejora en la respuesta de termoluminiscencia del fósforo policristalino LiF+NaF:RE se continuó con la experimentación en términos de tratamientos térmicos. Dado que ya se ha seleccionado una temperatura de sinterizado que permite obtener curvas mejor definidas se opta por variar el tiempo de sinterizado que las muestras reciben. Para este experimento se conformaron pastillas con 50 mg del material en polvo a presión de 40 kg cm⁻² en una prensa hidráulica y un dado de 6 mm. Este procedimiento nos permite facilitar la manipulación de las muestras y evitar los posibles errores por pérdida de masa de la muestra.

Se hicieron varios lotes de pastillas del material y cada uno recibió tratamiento de sinterizado a un tiempo determinado (3, 6, 12 y 24 horas), cada muestra fue sometida a ciclos consecutivos de irradiación lectura con la finalidad de observar si el diferente tiempo de sinterizado modifica la tendencia en la respuesta TL. En la Figura 3.15 se muestra la respuesta TL de cada tiempo de sinterizado en función del número de ciclos de irradiación para cada dopante, las curvas de brillo muestran un perfil similar a los mostrados en la Figura 3.13.

Se observó que el pico principal de las curvas de brillo⁹ para cada caso se centró en: 154-178 °C para la muestra sin dopar; entre 160 °C y 195 °C para la muestra con Ce³⁺; de 166 a 174 °C en la muestra con Eu³⁺; de 172-184 °C con Lu³⁺; y entre 154-161 °C para la muestra con Tl¹⁺. En todas las curvas de brillo se observa un pico de menor temperatura entre 81 y 90 °C, el cual estaría asociado a trampas superficiales en la brecha de energía (*gap*) del material, y se recorre desde 81 °C (en la

⁹ Las curvas de brillo de las muestras con diferentes tiempos de sinterizado al ser irradiadas con radiación gamma de ¹³⁷Cs pueden encontrarse en el Apéndice I.

muestra sin dopar) hasta 90 °C al agregar iones impureza. De manera general, el pico principal en las curvas del material se sitúa entre 159 °C y 178 °C. Se sabe que en el fluoruro de litio dopado con iones de Mg^{2+} (Chandra, Lakshmanan, & Bhatt, 1982) hay picos centrados en 145 °C y 175 °C, pero éste último es muy sensible y disminuye su intensidad ante la presencia de la fase $6Li.MgF_2$, la cual se forma por la agregación de defectos impureza-vacante y MgF_2 se forma aún con el enfriamiento lento (alrededor de 100 °C h^{-1}) de las muestras debido a la difusión de iones Mg^{2+} en la red del LiF (Lilley & Newkirk, 1967).

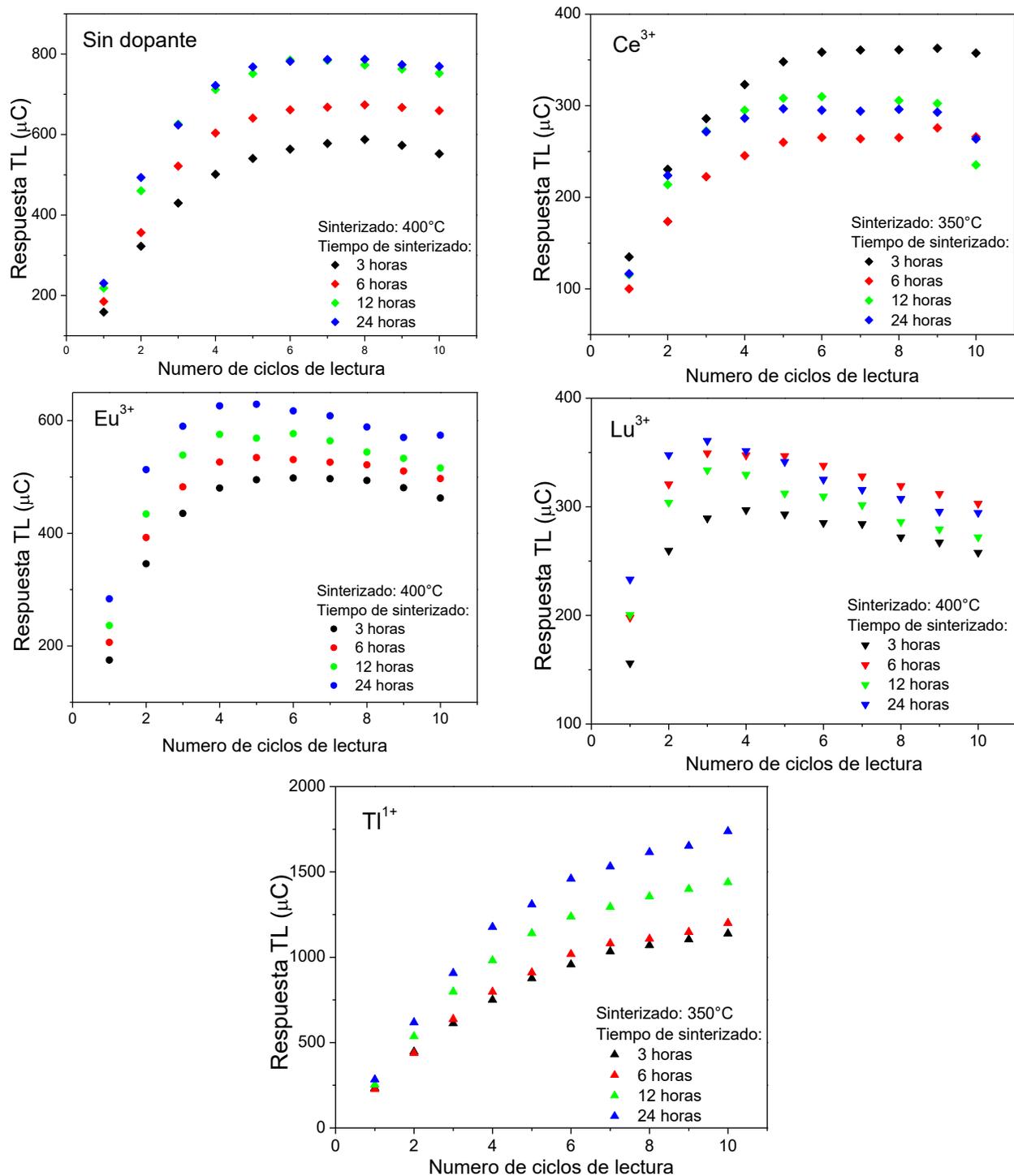


Figura 3.15. Respuesta TL de las pastillas de LiF+NaF:RE (20 muestras: por cada impureza, 4 tiempos de sinterizado) sometidas a 10 ciclos de irradiación-lectura TL para verificar la repetibilidad en la respuesta ante radiación gamma.

La respuesta TL integrada para cada tipo de muestra sinterizada (Figura 3.15) en el caso de la muestra sin dopar y dopada con talio aumentó con el tiempo de sinterizado. Sin embargo, en las demás muestras no hubo una tendencia similar. El comportamiento de incremento en la respuesta TL fue relacionado con la sensibilización que sufre el material cuando se le calienta sucesivamente en cada lectura TL.

Como se sabe, existe una gran cantidad de trabajos que han sido dedicados a las propiedades de luminiscencia estimulada del fluoruro de litio con diferentes iones impureza (Mg, Ti, Cu, etc.) pero sus curvas de brillo se vuelven muy complejas con hasta 10 picos visibles, dependiendo fuertemente su estructura de los tratamientos térmicos. Por ejemplo, el grupo de Chandra (Chandra, Lakshmanan, & Bhatt, 1982) determinó en el LiF:Mg en polvo que un tratamiento térmico de *pre-annealing* de 470 °C durante una hora resulta suficiente para lograr el borrado térmico de las señales remanentes de las irradiaciones previas en el material. Cabe señalar que en sus pruebas de *annealing* del material a 400 °C durante una hora no lograba eliminar las señales residuales para el pico ubicado en 266 °C, el cual contribuye al aumento en la respuesta TL. El hecho de que la señal de ese pico fuera persistente incluso a tratamientos térmicos de 400 °C, fue asociado con el daño a los centros luminiscentes (Jain, Kathuria, & Ganguly, 1975), i.e. habría complejos de agregados de los centros luminiscentes donde ocurrirían las recombinaciones para la emisión TL, y éstos centros podrían restaurarse o ser disgregados para migrar en la red a la temperatura de *annealing* de 470 °C para reproducir mejor las señales TL.

No se proporcionó desde un inicio el protocolo de *annealing* estándar para el LiF:Mg, Ti (comercialmente conocido como TLD-100) que consiste en 400 °C durante 1 hora, seguido de 80 °C durante 24 horas de calentamiento, puesto que partimos de investigar sistemáticamente el efecto térmico en la respuesta TL de nuestro material en el que además de los iones impureza, tenemos la participación importante del fluoruro de sodio, además de que se persigue un método de preparación más sencillo para un material bien conocido como lo es el LiF.

Con la finalidad de observar el efecto del tiempo de sinterizado en la morfología del material, las muestras sin dopar sin sinterizado, sinterizada durante 6 horas y sinterizada durante 5 días (ésta última fue preparada para esta prueba)¹⁰ fueron observadas por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías obtenidas¹¹ se muestran en la Figura 3.16.

El comportamiento de disminución en la respuesta TL a partir de la quinta lectura (como se observa en la Figura 3.15) podría estar relacionado con la formación de dislocaciones, las cuales son generadas por el calentamiento sucesivo que se hace en cada medición disminuyendo la intensidad luminiscente de la misma manera en que se discutió para la temperatura de sinterizado. Por otro lado, aunque el LiF es de los menos higroscópicos de los halogenuros alcalinos también es de considerarse la posible participación de iones hidroxilo (OH⁻) que pueden incorporarse por descomposición de la sal por el agua en presencia del aire, y durante las irradiaciones debido al contenido de humedad (recordemos que la manipulación de las muestras se realiza a temperatura y humedad del laboratorio); se ha reportado (Wachter, Vana, & Aiginger, 1980; Abdel-Kader, Farag, & Tolba, 1991) que los hidroxilos pueden eliminar el Mg²⁺ como trampas para electrones debido a la formación de complejos magnesio-hidroxilo. En el caso de nuestro material¹², este podría ser el mecanismo por el cual se

¹⁰ Las curvas de brillo obtenidas (con radiación beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y) de las muestras sinterizadas durante 5 días y su comparación con los demás tiempos de sinterizado, así como el cálculo de parámetros cinéticos por el método de levantamiento inicial pueden encontrarse en el Apéndice I (figura AI.3 y tabla AI.2., respectivamente)

¹¹ Dichas micrografías con menor y mayor amplificación pueden consultarse en Apéndice I (figura AI.4)

¹² Como manera de verificar esta posible hipótesis, se dio tratamiento de sinterizado en cápsulas de vidrio selladas al vacío a muestras de cerio, talio y sin dopante; las curvas de brillo así obtenidas se muestran en el Apéndice I (figura AI.5).

observa la disminución de la respuesta TL una vez que se ha llegado a la saturación de los agregados responsables del incremento en la respuesta TL.

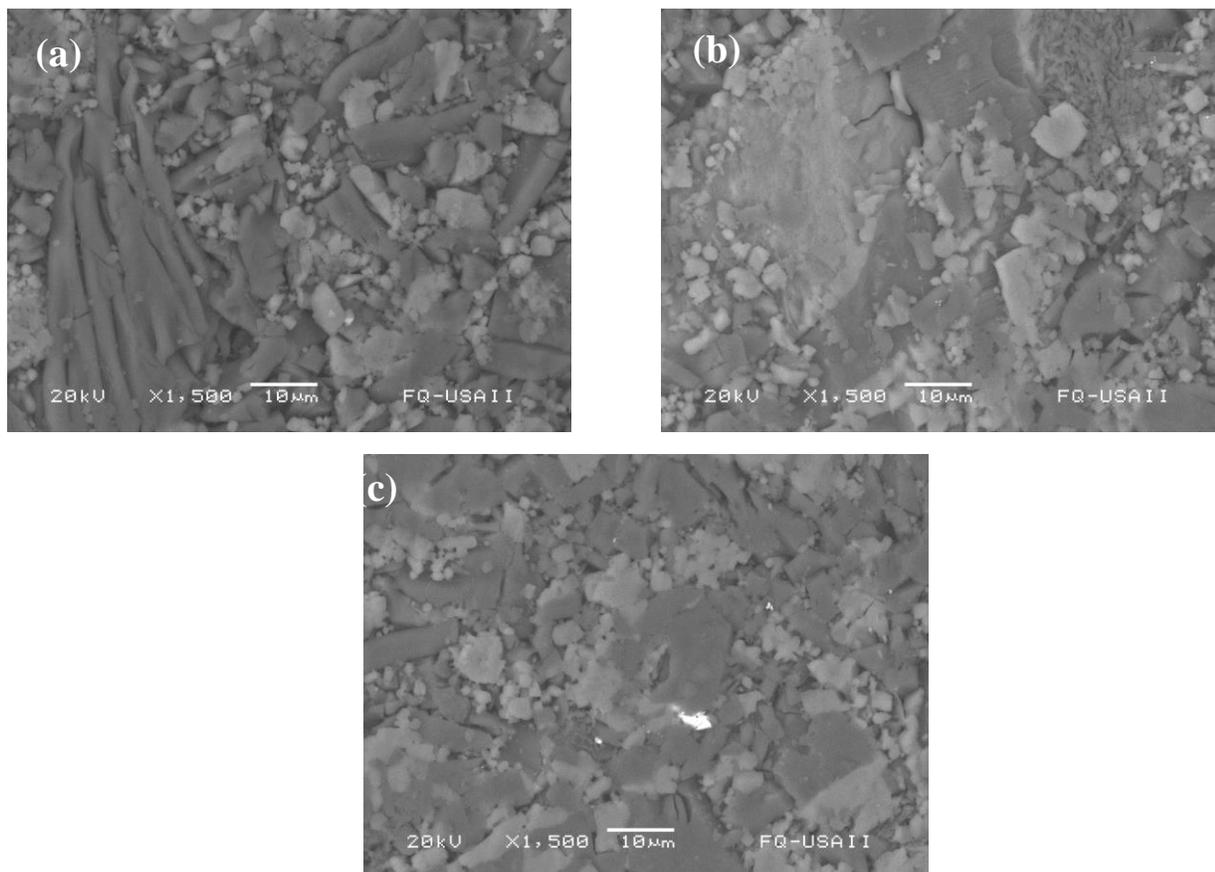


Figura 3.16. Micrografías de LiF+NaF sin dopar (a) sin sinterizado, (b) sinterizado 6 horas, y (c) sinterizado 5 días.

Así, al observarse que la respuesta TL en los ciclos de irradiación-lectura TL tienen un comportamiento similar (ver Figura 3.15) tanto en el incremento como en la disminución de la respuesta integrada TL, y considerando que en un protocolo para dosimetría de 6 horas de sinterizado para un halógeno alcalino es suficiente para obtener una morfología homogénea del material, se optó por usar éste como el tiempo de sinterizado para todas las muestras y también evitar complicaciones en un posible protocolo de dosimetría con estos materiales.

3.1.4. Determinación del tratamiento térmico post-lectura TL.

En la búsqueda de un protocolo de tratamientos térmicos que permitan obtener mediciones de termoluminiscencia repetibles, se experimentó con la velocidad de enfriamiento en los tratamientos de sinterizado y *annealing*; los resultados no mostraron alguna tendencia en particular. Sin embargo, durante tales experimentos fue posible observar que después de obtener la curva de brillo del material, si se realiza una segunda lectura TL (sin irradiar), es posible observar la presencia de bandas residuales situadas por arriba de los 300 °C. En el caso de las muestras sin dopar, con cerio y europio tales bandas disminuían en una segunda lectura de fondo, mientras que en el caso de las muestras de lutecio y talio aún después de 4 lecturas la banda permanecía. De esta manera se optó por brindar un tratamiento térmico post-lectura que permitiera borrar las bandas residuales en la curva de brillo. Al ser las muestras con lutecio y talio (con el tratamiento de sinterizado antes elegido) las que presentan una banda más persistente, fue con éstas con las que se experimentó para determinar un tratamiento térmico post-lectura.

Así, se dio calentamiento después de obtener la curva de brillo a la dosis de prueba¹³ (de 100 mGy con betas de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y) durante 5 minutos a la temperatura de prueba (siendo la primera a 350 °C pues se había visto que con el tratamiento de horneado a 300 °C aún se conserva señales residuales) y se realiza la lectura TL para observar si hay curva de brillo remanente. Las bandas observadas de esta manera se muestran en la Figura 3.17.

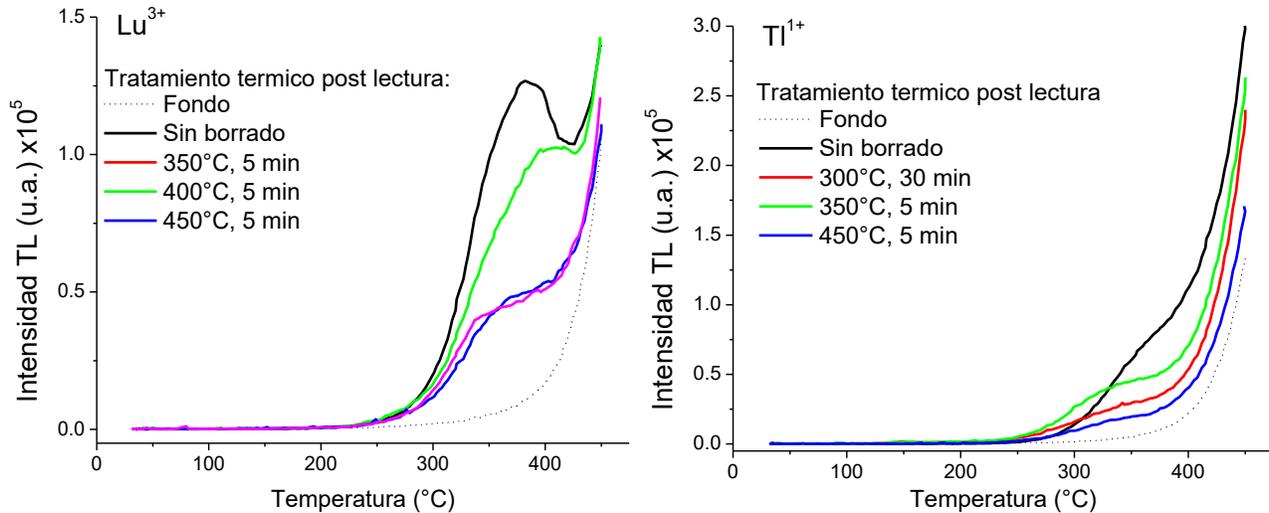


Figura 3.17. Señales TL remanentes en la curva de brillo después aplicar calentamiento durante 5 minutos a la temperatura de prueba.

Se observa en ambos casos que a 450 °C se logra obtener una curva de brillo disminuida, aunque sin llegar a ser igual a la lectura de fondo (principalmente en la muestra de Lu), debido a la formación de trampas profundas que pueden estar relacionadas a defectos térmicamente estables en la estructura del material. Así, se selecciona 450 °C como temperatura de borrado post-lectura. Posteriormente se procede a evaluar cuál es el tiempo de borrado que permita obtener la menor lectura de fondo (Figura 3.18).

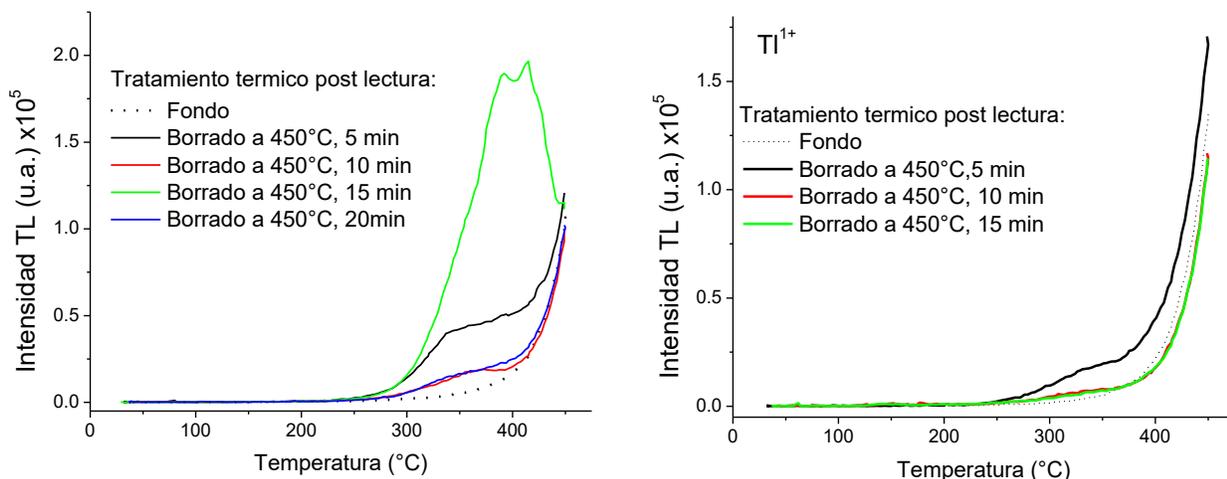


Figura 3.18. Efecto del tiempo de borrado post-lectura en la curva de brillo remanente.

Dado que el comportamiento de la muestra con Lu parece ser anómalo se eligió como tratamiento estándar de borrado post lectura 450 °C durante 10 min pues resultó eficaz para la muestra

¹³ A partir de este experimento se continuaron las irradiaciones con partículas beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y debido a que el irradiador Gammacell-3000 sufrió una avería quedando fuera de funcionamiento.

de Tl^{1+} y las otras impurezas, pues se obtienen curvas residuales muy parecidas al fondo (TL de muestras sin irradiar). En el caso del Lu^{3+} es probable que su recuperación esté influenciada también por el mismo calentamiento de la plancheta después de 300 °C donde puede estar ocurriendo la transferencia de cargas desde trampas superficiales hacia trampas más profundas y las estructuras de los defectos complejos que puedan estar todavía después de esa temperatura de tratamiento post lectura TL.

3.1.5. Efecto del tratamiento de horneado en la curva de brillo.

Dado que las variaciones del sinterizado y tiempo del mismo, tienen efectos notables en las muestras del LiF+NaF para cada tipo de dopante, resultó necesario evaluar al LiF+NaF ante diferentes temperaturas de horneado (*annealing*, es decir, tratamientos térmicos pre-irradiación que permitan obtener una mejor sensibilidad del material), se consideraron los tratamientos térmicos definidos con anterioridad. Es decir, tratamiento térmico de sinterizado (de 6 horas para todas las muestras; 400 °C para las muestras sin impureza, Eu^{3+} y Lu^{3+} , y 350 °C para las muestras de Ce^{3+} y Tl^{1+}) y tratamiento térmico post-lectura de 450 °C durante 10 min. Así, se evaluó la respuesta TL en función de la temperatura de *annealing*. Éstos tratamientos fueron proporcionados durante 30 minutos antes de realizar cada irradiación. La dosis de prueba fue de 100 mGy de radiación beta.

En la Figura 3.19, del lado izquierdo se muestran las curvas con las diferentes temperaturas de *annealing*, mientras que del lado derecho se grafica la respuesta TL y la intensidad del pico principal (153-163 °C) en función de la temperatura de *annealing*. Lo que resalta primero es que las curvas de brillo tienden a mostrar estructuras más complejas. Es muy probable que exista una dependencia con la temperatura de *annealing* en la activación de trampas profundas y no sólo con las superficiales. Los tratamientos térmicos dejan entrever que el sistema LiF+NaF es muy sensible al tipo de tratamiento térmico y al tipo de impureza que participa en la TL además de sus posibles defectos intrínsecos.

Conforme se varía la temperatura de *annealing* en el LiF+NaF sin dopar van apareciendo 6 picos TL bien definidos: 88, 153, 206, 232, 347 y 390 °C, siendo su pico principal el de mayor intensidad en 153 °C. Sin embargo, tanto el LiF como el NaF, separados, generan curvas de brillo complejas de varios picos TL (como se muestra en la sección 3.2. de este trabajo), y al mezclarlos en LiF+NaF los picos pertenecientes a cada uno se traslapan generando curvas de brillo complejas.

Cabe decir, que los picos TL que aparecen en el LiF+NaF concuerdan en general con las posiciones en temperatura que el grupo de Álvarez-Rivas (Sagastibelza & Álvarez-Rivas, 1981) observó en un monocristal de LiF puro expuesto entre 2-26 Gy con radiación gamma de ^{60}Co , las muestras recibían *annealing* de 460 °C por 15 minutos y la mufla era apagada hasta llegar a la temperatura ambiente en 2 horas. Las posiciones de los picos en LiF fueron: 95, 125, 180, 208, 245, 270, 290 °C.

Por su parte, el NaF puro, ha sido poco estudiado y se han reportado (Gupta & Rao, 1980; Deshmukh & Moharil, 1985) picos TL en las siguientes temperaturas: 107 y 177 °C; en 90 y 145 °C; en 43, 97, 190, 267 y 400 °C; 140 y 254 °C, aunque observan que algunos picos son visibles sólo hasta proporcionar dosis altas, del orden de kGy. Así, para el NaF no hay suficientes datos de TL en la literatura científica como para ofrecer discusiones y conclusiones definitivas en cuanto al proceso de la TL correspondiente. Pero en nuestro caso en el LiF+NaF habría que investigar aún más la participación del ion litio en la red del NaF, donde podría difundirse y quedar de manera intersticial (Sagastibelza & Álvarez-Rivas, 1981) provocando su participación en la respuesta TL.

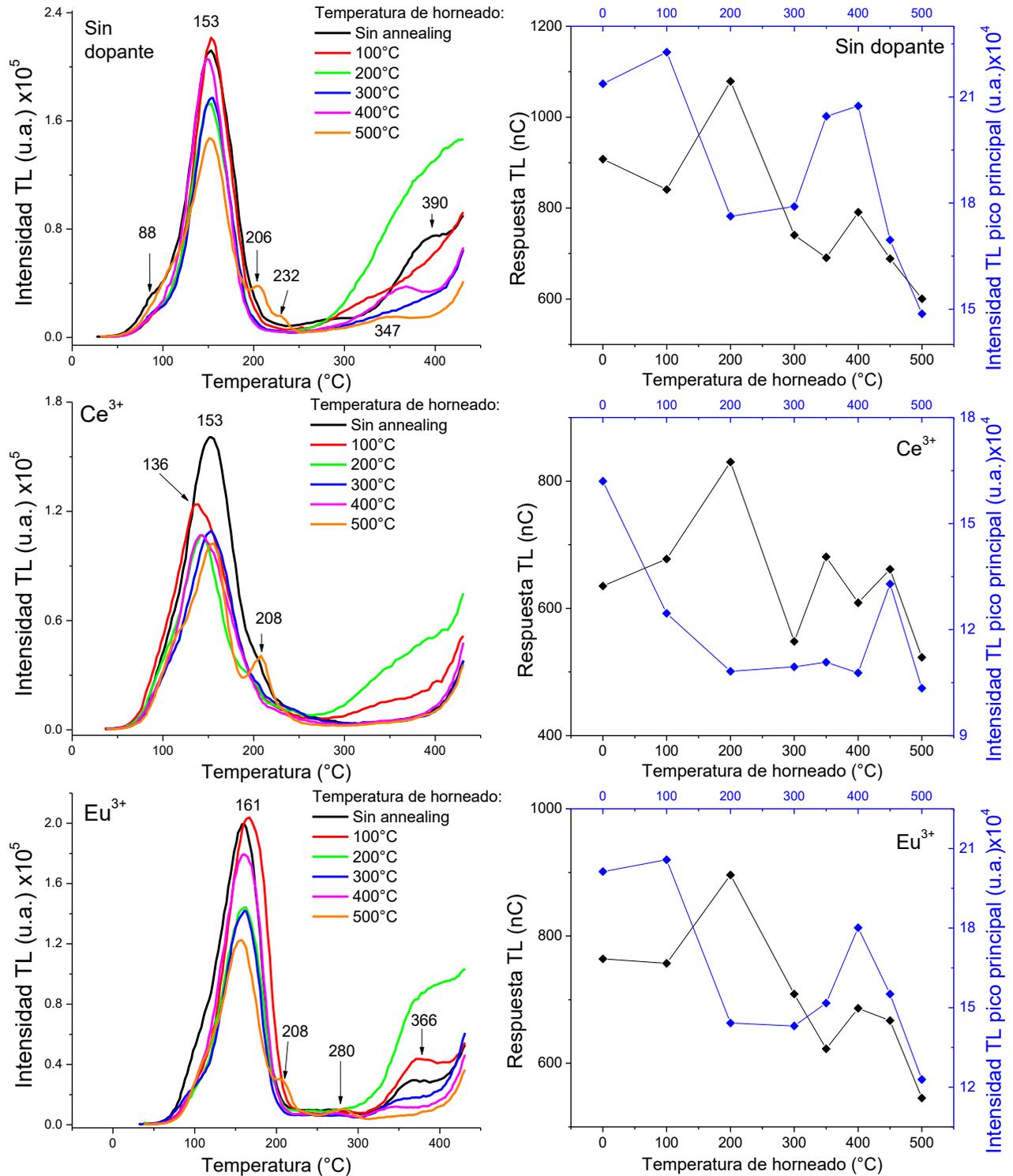


Figura 3.19. Efecto del tratamiento de horneado entre 100 °C a 500 °C sobre las curvas de brillo del LiF+NaF sinterizado durante 6 horas (400 °C para la muestra sin dopar, con Eu y con Lu; 350 °C para la muestra con europio y lutecio). En los gráficos de la columna derecha, se compara la respuesta TL comparado con el máximo de la intensidad del pico principal (situado entre 153-163 °C). (continúa en la siguiente página).

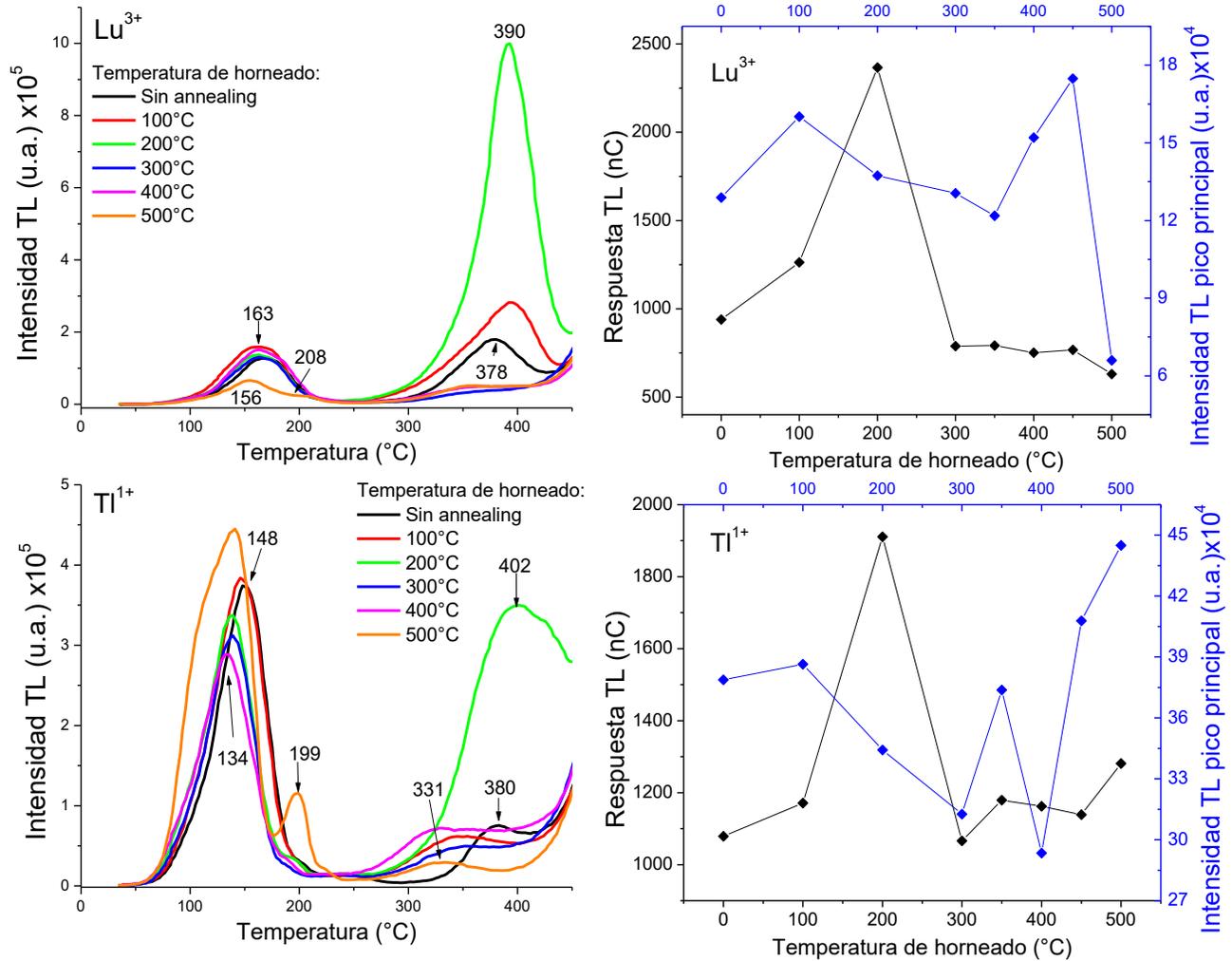


Figura 3.19. Efecto del tratamiento de horneado entre 100 °C a 500 °C sobre las curvas de brillo del LiF+NaF sinterizado durante 6 horas (400 °C para la muestra sin dopar, con Eu y con Lu; 350 °C para la muestra con europio y lutecio). En los gráficos de la columna derecha, se compara la respuesta TL comparado con el máximo de la intensidad del pico principal (situado entre 153-163 °C).

En el material LiF+NaF sin dopar, el pico principal en 153 °C (Figura 3.19), se encontró que no varía significativamente su posición con el tratamiento de horneado. El incremento y e incluso aparición de bandas a mayor temperatura con la temperatura de sinterizado, puede deberse a trampas profundas que son susceptibles de ser activadas térmicamente con dichos tratamientos de calentamiento. Es importante notar que los tratamientos de horneado a 100 °C y 200 °C promueven el incremento de una banda incipiente alrededor de 400 °C, y por esa razón la respuesta TL exhibe un valor máximo; este comportamiento se observa en todas las muestras. Por otro lado, la intensidad del pico principal no muestra una relación clara con la temperatura de sinterizado. Aunque, para el caso de la muetsra sin dopar, con cerio, europio y lutecio, la intensidad del pico principal es mínima con el tratamiento de horneado a 500 °C, siendo la excepción la muestra con talio.

Cuando el Ce³⁺ es añadido al material, el pico principal se desplaza entre 136 °C y 153 °C y no se ve el pico de menor temperatura en 88 °C. La respuesta TL y la intensidad del pico principal fueron mayores cuando el LiF+NaF: Ce³⁺ recibió tratamiento de *annealing* a 450 °C, los picos de mayor temperatura en las curvas de brillo no fueron observados claramente.

En el LiF+NaF:Eu³⁺ se observa la aparición de un nuevo pico TL en 280 °C (el cual no se observa en las demás muestras), y en 366 °C los cuales resulta de interés estudiar su comportamiento a dosis mayores de radiación. La respuesta TL y el máximo de la intensidad del pico principal ocurrieron para el *annealing* de 400 °C para el Eu³⁺ y en 400 °C y 450 °C para el Lu³⁺.

En el LiF+NaF:Tl¹⁺ se observó que el pico principal se ubicó entre 134 °C y 138 °C, otro en 199 °C (en el *annealing* de 500 °C) seguido de otro pico en 331 °C. Uno más fue observado en 380 °C y posiblemente se desplaza hacia 402 °C, o bien se trata de una distribución de trampas que vuelven complejo a ese pico ancho donde habría traslape de picos TL debido en parte a la impureza de talio monovalente en la red del material. Su respuesta TL y la intensidad máxima del pico principal varió, pero podría distinguirse que fueron mayores en temperaturas de *annealing* a 350, 450 y 500 °C.

La estructura de las curvas de brillo del LiF+NaF sin y con dopantes (Figura 3.19) se parece mucho más con las reportadas por el grupo de Rao (Seth, Aggarwal, Garg, Bahl, & Rao, 2012) para el LiF puro, donde los máximos están en 75, 150 °C (pico principal) y unido a un pico en forma de hombro en 175 °C. En nuestro material encontramos al pico principal en 153 °C que se desplaza casi 10 °C más debido a la red mezclada y la presencia del ion dopante en la red, así como una banda en 88 °C para el LiF+NaF sin dopante, excepto para el Tl¹⁺ cuyo máximo TL está entre 134-148 °C.

Llama la atención que en el LiF+NaF con dopantes aparece un pico nuevo entre 206- 208 °C cuando el material recibe tratamiento de *annealing* a 500 °C, es decir, se favorecen cierto tipo de trampas que se recombinan para formar ese pico muy definido; el cual fue observado también con muy baja intensidad TL en el LiF puro reportado en el trabajo de Álvarez Rivas antes citado. La temperatura de 500 °C en nuestro caso, parece una buena opción para el *annealing* del LiF+NaF, pues reproduce los picos TL aunque con menor intensidad del pico principal y disminuye los picos de mayor temperatura que debieran aparecer a dosis más grandes.

3.1.6. Características de TL del material con los tratamientos térmicos seleccionados.

Dado que la tendencia de la respuesta TL no es clara, pero en general disminuye con la temperatura de *annealing*, y la intensidad del pico principal varía apareciendo nuevos picos TL, se hicieron nuevas pastillas y se eligió como protocolo de tratamiento térmico: sinterizado de 6 horas a 350 °C y 400 °C, dependiendo la muestra: *annealing* de 300 °C por 30 minutos y borrado post lectura de 450 °C durante 10 min. El conjunto de tratamientos térmicos ya descritos constituye el protocolo que se adoptó para las siguientes mediciones.

Considerando que el trabajo en el tratamiento térmico (sinterizado, *annealing* y borrado) muestra curvas de brillo más complejas, pero con nuevos picos, los cuales sugieren la participación de trampas activadas ahora, se continuó con medir la dosis-respuesta, repetibilidad y fading con estos protocolos térmicos ante radiación beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

3.1.6.1. Respuesta TL en función de la dosis absorbida.

Se obtuvo las curvas de brillo del material a diferentes dosis de radiación y se observó el intervalo de respuesta lineal a la dosis. Las curvas obtenidas de esta manera se muestran en la Figura 3.20, el gráfico insertado se refiere a la respuesta TL en función de la dosis. La muestra dopada con lutecio fue eliminada de esta prueba debido al comportamiento anómalo descrito en las pruebas anteriores.

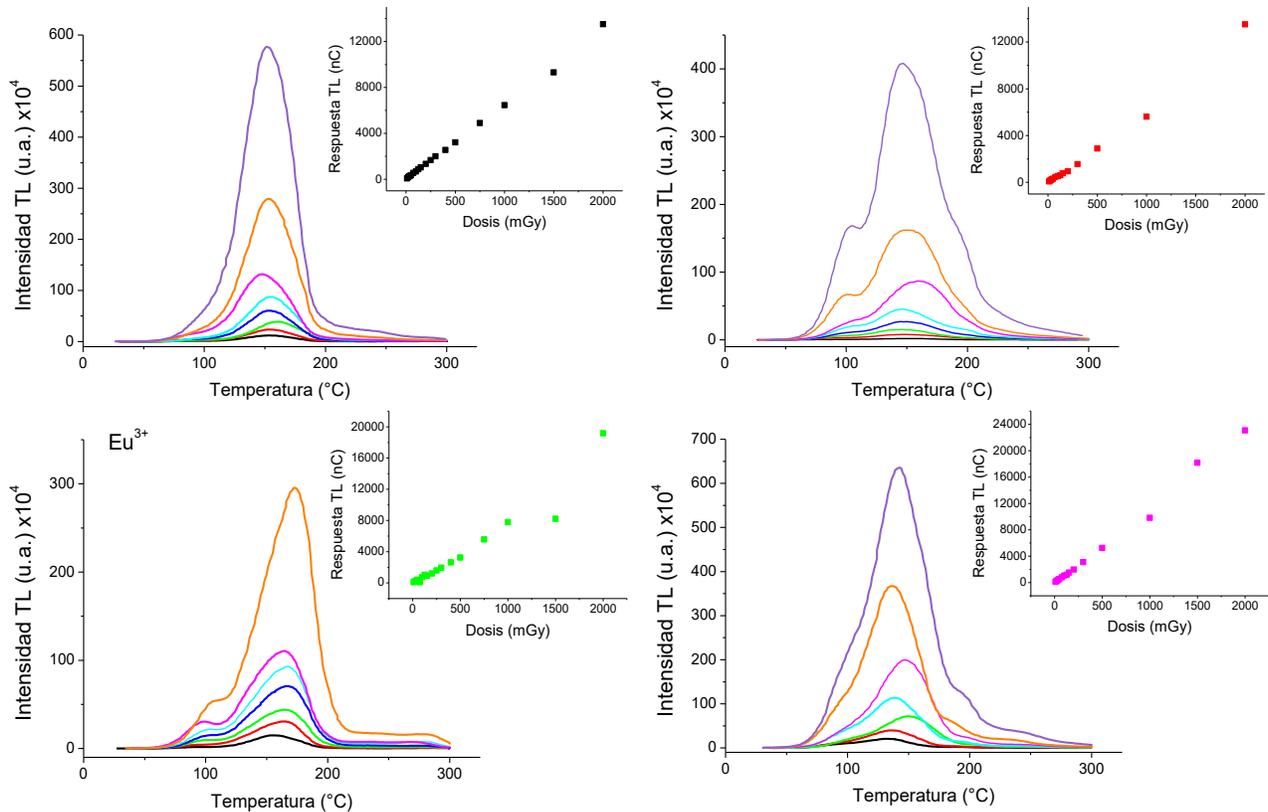


Figura 3.20. Curvas de brillo y respuesta TL obtenidas de 10 mGy hasta 2000 mGy, Se obtuvo la dosis-respuesta de las muestras con los tratamientos térmicos óptimos previamente seleccionados.

Finalmente, las curvas de brillo obtenidas (como se esperaba) fueron aumentando en intensidad conforme se aumentó la dosis de radiación beta. La respuesta TL aumentó de manera lineal hasta 2000 mGy (en el caso de la muestra sin dopar), es decir, que la liberación de “cargas” y los centros de recombinación para que ocurra la TL fue en proporción lineal. Sin embargo, es posible observar la aparición de nuevas bandas en la curva de brillo a dosis de irradiación mayores. Las curvas de brillo de estructura compleja pueden analizarse mediante el cálculo de sus parámetros cinéticos como la energía de activación (E), el parámetro de frecuencia (s) y su orden de cinética (b) mediante los métodos de deconvolución (Pagonis, Kitis, & Furetta, 2010) asumiendo cierta cinética de recombinación que puedan predecir a las curvas de brillo complejas. También se pueden analizar los parámetros cinéticos de las curvas de brillo haciendo un blanqueo térmico¹⁴ o *fading* de las curvas de brillo mediante los métodos de la forma de la curva o de levantamiento inicial (Furetta, Handbook of thermoluminescence, 2003). La complejidad de las curvas de brillo eran de esperarse una vez que las trampas se activan en el material ya con un buen tratamiento térmico y principalmente se logra cierto grado adecuado de cristalinidad donde las impurezas pueden difundirse mejor en la red y participar en las curvas de TL. Los picos TL que aparecen en las curvas de brillo del LiF+NaF son debidos a los picos TL que se observaron en el material por separado, el LiF y el NaF. También fueron observados por otros autores ya referidos, pero en particular se está de acuerdo con las observaciones del grupo de Álvarez-Rivas (Sagastibelza & Álvarez-Rivas, 1981) en el que se resalta que las emisiones ópticas complejas que encontraron en el LiF dependían también del tratamiento térmico, lo cual hace pensar que la complejidad de las curvas TL son debidas en gran parte a la existencia de una variedad de impurezas intrínsecas en el LiF, y muy posiblemente también en el NaF, así como las dislocaciones

¹⁴ El blanqueo térmico de las curvas obtenidas (irradiadas con radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) con el material sinterizado y los protocolos de calentamiento seleccionados, así como el cálculo de los parámetros cinético por el método de levantamiento inicial, pueden encontrarse en el Apéndice I (figura AI.7 y tabla AI.3, respectivamente).

que se generan térmicamente en las muestras del LiF+NaF. Para contribuir aún más a la discusión acerca del papel del ion litio, que al parecer juega un papel relevante en la TL, el litio por su tamaño pequeño puede difundirse quedando de manera intersticial en la red del NaF; de esta manera, se hicieron diferentes composiciones del sistema LiF+NaF de acuerdo al diagrama de fases, y los resultados con las observaciones se exponen más adelante.

Cabe decir que para explicar el mecanismo de recombinación que genera la TL en los halogenuros alcalinos, Ausín y Alvarez Rivas (Ausín & Álvarez-Rivas, 1972) propusieron por primera vez considerar a los iones intersticiales (basados en el LiF:Mg,Ti y en el LiF puro) para explicar ciertas inconsistencias del modelo de Mayhugh (Mayhugh, 1970); que consideraban hasta el momento las trampas para electrones y huecos móviles, las vacantes que atrapan electrones (centros F) y huecos autoatrapados considerados hasta ese momento.

3.1.6.2. Repetibilidad de las lecturas de termoluminiscencia.

Nuevamente se procedió a repetir el experimento de la repetibilidad de las señales TL, se evaluó la respuesta TL después de 10 ciclos de lectura-irradiación (Figura 3.21), con sus correspondientes tratamientos térmicos de *annealing* y post lectura, a una dosis de 100 mGy. La respuesta de repetibilidad fue adecuada y la desviación estándar (SD) fueron menor a 4 % para el LiF+NaF sin dopar, con Eu^{3+} , con Ce^{3+} , y mejor aún (SD= 1.7 %) para el LiF+NaF: Tl^{1+} . En tanto que fue mayor (SD= 9.3) para el Lu^{3+} . Las muestras del material mixto LiF+NaF sin dopar y con impurezas de talio, europio, y cerio, cumplen con indicaciones internacionales (ANSI, 1977; Furetta, 2003) de presentar menor a 7.5 % de repetibilidad en sus señales TL para ser considerados como un buen material dosimétrico para medir dosis en campos de radiación bajos que pueden tener aplicaciones en el diagnóstico clínico o aún en medidas de dosis ambientales con ocurrencias de eventos radiológicos o nucleares.

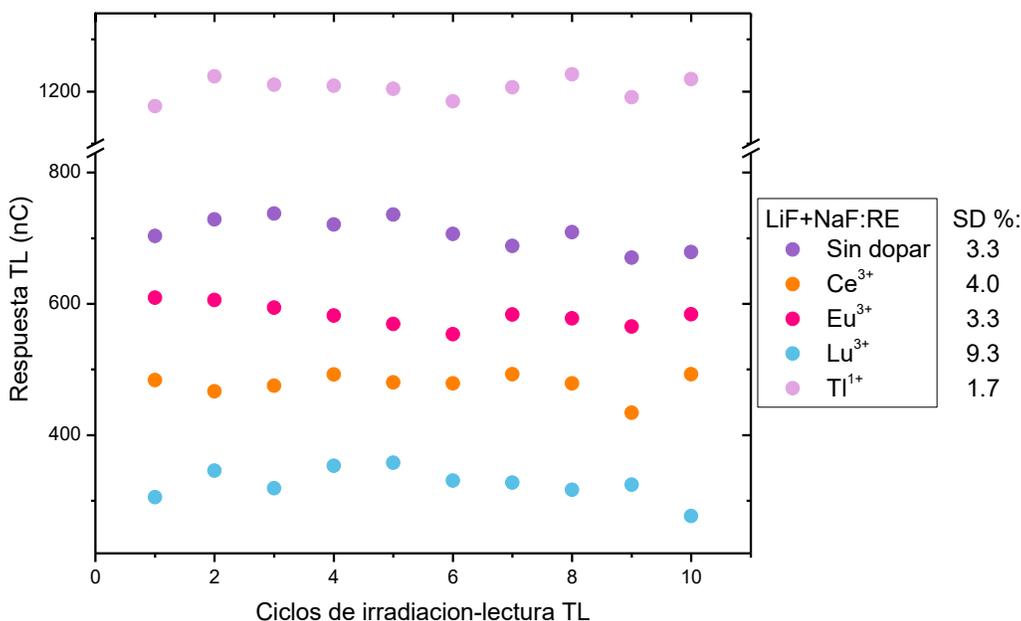


Figura 3.21. Repetibilidad de la respuesta de las señales TL del material mixto LiF+NaF sin dopar y con impurezas, considerando los tratamientos térmicos finalmente definidos.

3.1.6.3. Estabilidad de la señal TL en función del tiempo.

Finalmente, se evaluó la estabilidad de las señales TL a diferentes tiempos. Las muestras, una vez irradiadas (con los tratamientos térmicos ya establecidos) se almacenaron en oscuridad y las lecturas TL fueron medidas periódicamente.

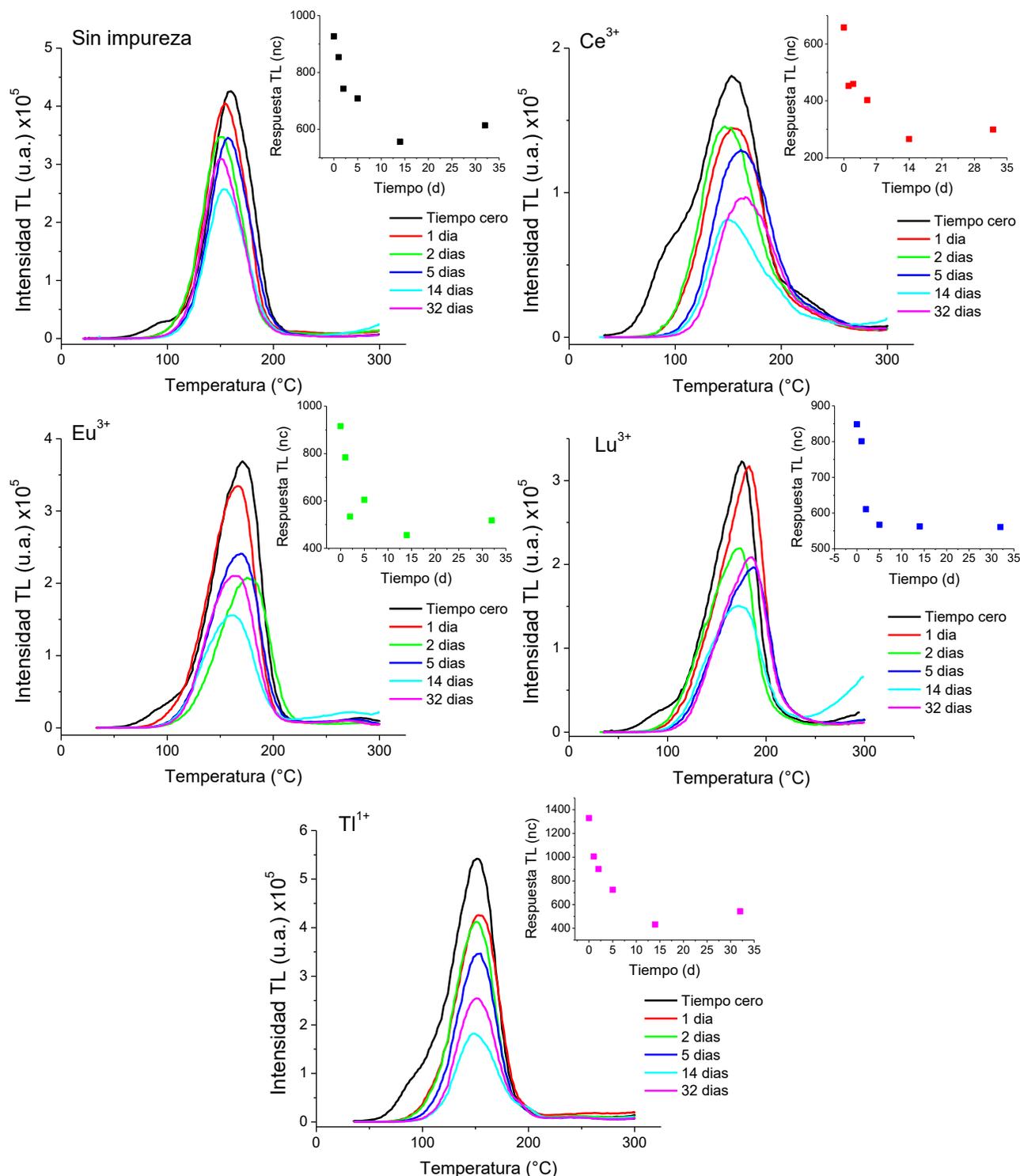


Figura 3.22. Curvas de brillo obtenidas a diferentes tiempos después de la irradiación del material. Como gráfico insertado se muestra el desvanecimiento de la respuesta TL en función del tiempo en las muestras LiF+NaF:RE. Dosis de irradiación: 100 mGy de radiación beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

En la Figura 3.22 se muestra la disminución en intensidad de las curvas de brillo, así como de la respuesta integrada TL en la zona de la curva de brillo donde se sitúan los picos de interés, es decir, de temperatura ambiente hasta 300 °C. Como gráfico insertado se muestra la disminución de la respuesta TL en el tiempo.

Es posible observar que la disminución más grande en la respuesta TL se observa después de 10 días para posteriormente permanecer sin grandes variaciones. Las menores pérdidas al cabo de 24 horas se observaron en las muestras sin dopar, con europio y con lutecio, las cuales fueron de 8 %, 14 % y 6 %, respectivamente; mientras que con cerio y talio fueron de 31 % y 24 %. Se observa que en ese período de tiempo, un día, la pérdida se produce por el hombro de baja temperatura situado a la derecha del pico principal, por lo que un blanqueo térmico a 100 °C disminuiría con certeza la pérdida de señal.

Tabla 3.3

Magnitud del desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (*fading*).

Disminución porcentual en la señal TL ⁽¹⁾						
Parámetro evaluado	Tiempo ⁽²⁾ [días]	Muestra				
		<u>Sin dopante</u>	<u>Ce</u>	<u>Eu</u>	<u>Lu</u>	<u>Tl</u>
Respuesta TL	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1	7.9	31.2	14.4	5.6	24.4
	2	19.9	30.2	41.7	28.0	32.4
	5	23.6	38.9	34.0	33.1	45.5
	14	40.0	59.6	50.2	33.7	67.6
	32	33.8	54.5	43.5	33.9	59.2
Intensidad TL del pico principal	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1	4.8	20.0	9.3	1.8	21.4
	2	18.6	19.3	43.7	32.1	24.0
	5	18.8	28.3	34.7	39.1	36.0
	14	39.6	55.1	57.7	53.4	66.4
	32	27.3	46.4	43.0	35.4	53.0

¹Se considera el dato a tiempo cero (días= 0) como el 100%.

² Número de días transcurridos desde la irradiación.

En la Tabla 3.3 se muestra cómo disminuye el valor en la señal TL con el paso del tiempo. En primer lugar, se muestran los valores de la respuesta TL, es decir, el área bajo la curva de brillo de cada dato obtenido. Este valor nos da información del comportamiento de todos los picos observados en la curva de brillo en conjunto. Posteriormente en dicha tabla se muestran los valores de máxima intensidad termoluminiscente del pico principal; éstos valores son representativos únicamente del comportamiento del pico principal.

Es posible observar que, para todas las muestras, en general, la mayor disminución se produce al cabo de 14 días. En el caso de la muestra de cerio y talio, el valor de la respuesta TL no varía dramáticamente de día 1 al día 2, mientras que, en el caso de las muestras sin dopar, con europio y con lutecio dicha disminución es muy pronunciada. Como se puede observar en la **Tabla 3.4**, el cambio en los parámetros cinéticos en el primer caso (en las muestras con cerio y talio) del día 0 al día 1, es indicativo del decaimiento total del pico 1 durante el primer día y por esta razón el *fading* es muy alto durante las primeras 24 horas; de esta manera, para el día 2 los parámetros calculados corresponden al pico 2. En el caso de las muestras sin dopar, con europio y con lutecio, el hecho de que la disminución sea mayor del día 1 al día 2 y que el cambio en los parámetros cinéticos no sea

significativo del día 1 al día 2, muestra la mayor estabilidad del pico 1, el cual resulta más estable transcurridas 24 horas en comparación con las muestras de cerio y talio.

Tabla 3.4.

Parámetros cinéticos calculados por el método de levantamiento inicial (IRM) de las curvas obtenidas a diferente tiempo después de la irradiación (mostradas en la figura 3.22).

Muestra	Tiempo [días]	T _{Imáx} [°C]	Energía de activación [eV]	R ² recta ln I vs 1/T
Sin dopante	0	160	0.8	0.9968
	1	154	1.1	0.9971
	2	150	1.2	0.9988
	5	157	1.3	0.9965
	14	153	1.3	0.9963
	32	151	1.4	0.9977
Ce	0	153	0.5	0.9934
	1	154	0.9	0.9939
	2	147	1.2	0.9927
	5	162	1.2	0.9975
	14	150	1.3	0.9972
	32	166	1.3	0.9988
Eu	0	171	0.4	0.7501
	1	166	0.7	0.9828
	2	175	1.1	0.9984
	5	169	1.2	0.9969
	14	162	1.3	0.9967
	32	162	1.3	0.9978
Lu	0	175	0.8	0.9976
	1	183	1.2	0.9982
	2	174	1.2	0.9974
	5	187	1.1	0.9988
	14	172	1.2	0.9985
	32	186	1.2	0.9951
Tl	0	151	0.6	0.9947
	1	153	1.1	0.9989
	2	151	1.1	0.9981
	5	155	1.2	0.9993
	14	148	1.3	0.9982
	32	151	1.3	0.9968

Comparando la disminución en la intensidad TL con la respuesta TL, observamos que es menor para el primer parámetro, siendo más notorio durante los primeros 5 días. De esta manera es posible afirmar que a pesar de que el *fading* en general es alto para los requerimientos de dosis bajas (ANSI N545, 1975), el desempeño del material puede ser considerablemente mejorado mediante el blanqueo térmico (previo a la medición TL) del pico 1.

La evaluación a 24 horas es de gran importancia en nuestro caso debido a que las propiedades de termoluminiscencia exhibidas por el material resultan interesantes para aplicaciones de dosis bajas, por ejemplo, en aplicaciones de medicina nuclear, en donde los dosímetros son evaluados un día después de haber sido expuestos a la radiación ionizante. Otra alternativa para disminuir el desvanecimiento de las señales TL (*fading*) sea probablemente estabilizar esas trampas mediante un co-dopante, situación que requiere más investigación.

3.1.7. Espectros de radioluminiscencia de LiF+NaF:RE.

Brevemente diremos que la radioluminiscencia (RL) es un fenómeno similar a la termoluminiscencia (TL): el material es expuesto a la radiación ionizante y durante la ionización se realiza la detección de la emisión, ésta es debida a la recombinación de defectos puntuales en el material. En tanto que en la TL la emisión se mide después de la ionización, es decir, una vez que la fuente ha sido retirada. Esta ventaja de medir *in situ* la emisión luminiscente le confiere una gran ventaja a la RL frente a la TL. Sin embargo, la propiedad de radioluminiscencia del material depende mucho de la sensibilidad del mismo material dosimétrico y permite determinar la emisión de los dopantes en la red del material fósforo.

Una forma de saber si los iones dopantes participan en las emisiones de TL, es medir los espectros de emisión RL de las muestras LiF+NaF. Se realizaron las mediciones de RL de las muestras en forma de pastilla sinterizadas durante 6 horas.

Se midieron los espectros de emisión radioluminiscente (RL) entre 200 a 700 nm (Figura 3.23), y ionizando cada muestra con una fuente beta de 1 mCi para estimular la emisión luminiscente de cada dopante incorporado en el Li+NaF. Se utilizó un tubo fotomultiplicador (PMT) acoplado en un monocromador Acton SP 2150i el cual detecta las emisiones luminiscentes, se usó el tiempo de integración de 250 ms y apertura de 3 mm de *slits*.

Desafortunadamente los espectros RL de las muestras expuestas con 1 mCi no fueron muy bien resueltos, y apenas se puede distinguir en 390 nm los máximos de la longitud de onda para cada caso de dopante, es probable que las emisiones sean solo debidas al material LiF+NaF. En el trabajo de Moharil y Deshmukh (Moharil & Deshmukh, 1979) se identificaron bandas en el intervalo de 350-370 nm correspondientes a los centros F; en dicho trabajo se muestra que la posición de esa banda se desplaza a mayores longitudes de onda conforme se incrementa el contenido de litio en el material, y de hecho, para la composición 50:50 (como nuestro material) dicha banda se sitúa a 380 nm. Se esperaba encontrar emisiones con máximos definidos que deberían estar asociados a las principales transiciones del ion dopante en el LiF+NaF. Es probable que la falta de resolución de las bandas RL se debe en parte a la relativamente baja ionización lograda con la fuente de 1 mCi.

De esta manera, se continuó con una fuente de mayor actividad (5 mCi) de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para tratar de ionizar mejor al material y obtener mejor resolución de los espectros RL (Figura 3.24). Se logró observar un máximo en 408 nm para el LiF+NaF sin impureza sinterizado por 24 horas en presencia de aire y algunas encapsuladas al vacío para su prueba. Sin embargo, no se logró observar tal máximo de la banda en la muestra sinterizada por 6 horas (sin impureza, Ce^{3+} y Tl^{1+}) y tampoco en las preparadas en cápsulas al vacío.

Con muestras previamente irradiadas y leída su TL pero sin borrado térmico, se midió la absorción óptica del LiF+NaF sin impureza y dopadas, y se observó que las bandas se ubicaron entre 200 a 300 nm con un máximo en 282 nm (Figura 3.24.f). En general, se esperaban claramente

máximos de bandas asociados a cada tipo de dopante, sin embargo, esto no fue observado. Por ejemplo, el Ce^{3+} en el NaF se ha reportado su banda máxima de absorción en 390 nm y su emisión en 472 nm (Dorenbos, 2000), y sin dopante el LiF irradiado con electrones de 12 keV (Montealeali R. , 1977) tiene dos máximos de absorción en 230 nm y en 457 nm, el primero fue asociado a los centros F, electrones atrapados en vacantes, y el segundo fue atribuido a agregados de centros F, en tanto que su espectro de emisión máximo ancho fue en 540 nm y coincide con la emisión del LiF+NaF en el mismo máximo.

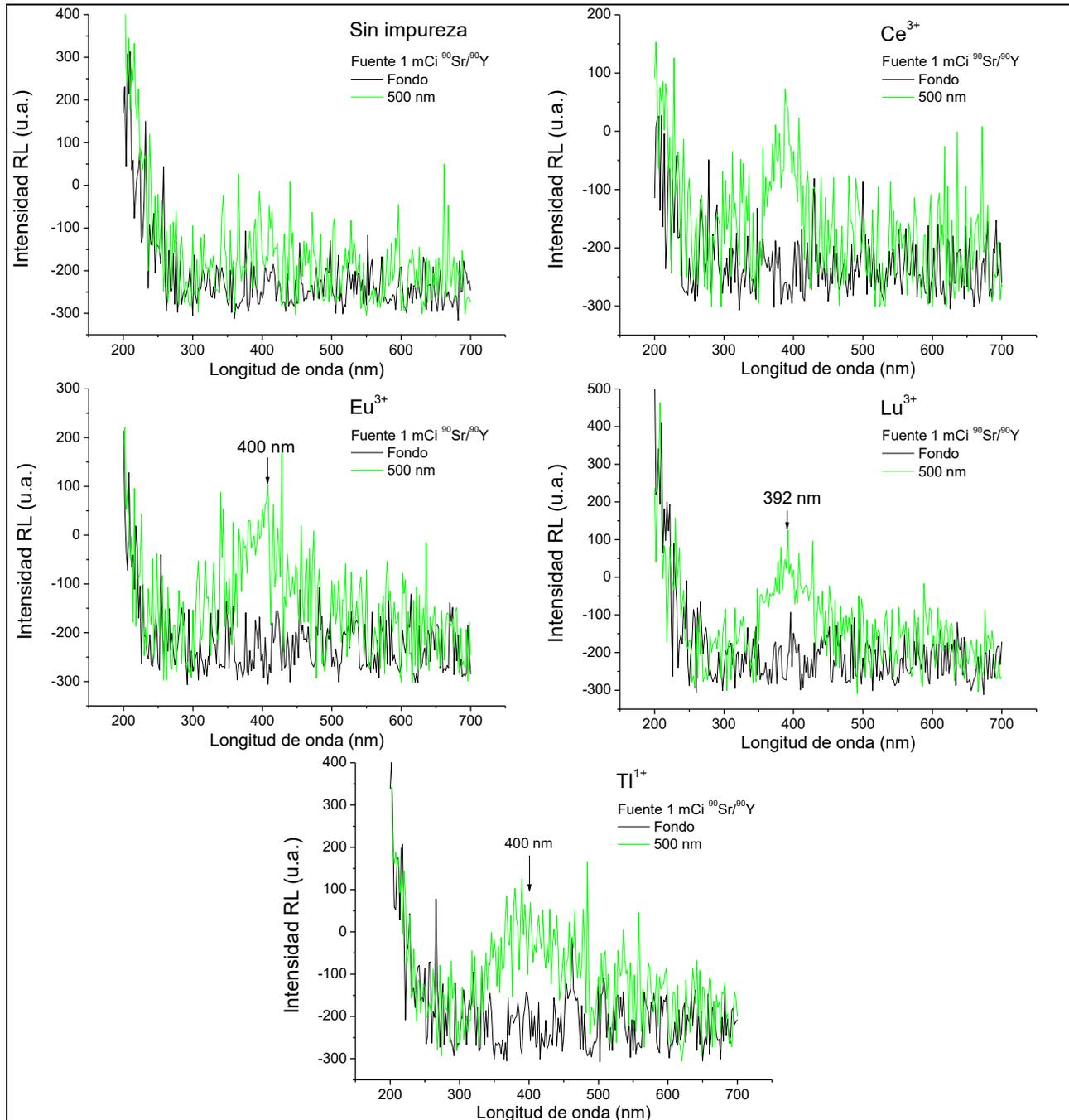


Figura 3.23. Espectros de emisión RL del LiF+NaF sin dopante y con Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} , o Tl^{1+} . Las muestras fueron expuestas a una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$ de actividad 1 mCi

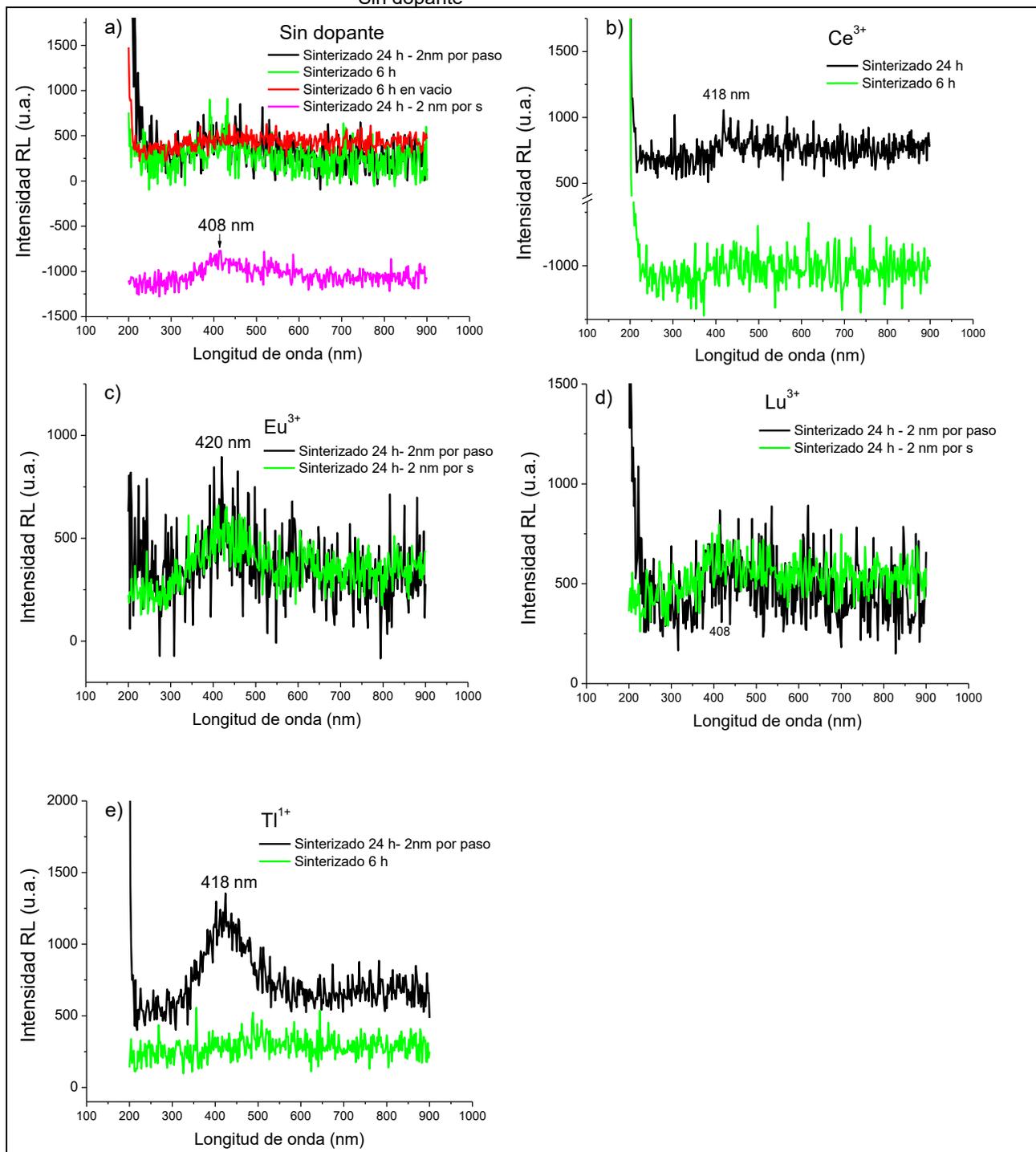


Figura 3.24. (a)-(e) Emisión RL del LiF+NaF sin dopante y dopado, expuestos a $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con 5 mCi. Las muestras fueron sinterizadas durante 6 y 24 horas, algunas (sin impureza, cerio, y talio) se sinterizaron en ampollitas de vidrio selladas al vacío lo cual no favoreció a las emisiones; (f) Absorción óptica de las muestras LiF+NaF sin dopante y dopadas (después de ser irradiadas a 100 mGy leída la TL pero sin borrado térmico), máximo en 282 nm.

Cabe decir que el LiF sin dopante en forma de película, al ser expuesto a 12 keV aparece además de 540 nm otra banda ancha con estructura y máximo en 645 nm que no fue aclarada su relación. Por su parte el grupo de Rao (Seth, Aggarwal, Garg, Bahl, & Rao, 2012) observaron el máximo de la banda de absorción en el LiF sin dopar (expuesto a 15 Gy de ^{60}Co) en 250 nm (5.0 eV), seguida de otro máximo en 290 nm. Este último máximo, y otro pequeño en 215 nm, crecieron

conforme al aumento (>200 ppm) de la concentración de la impureza de Mg^{2+} en la red del LiF. Atribuyeron la banda de 250 nm a los centros F formados en el material y contribución de los centros Z (225 nm).

En nuestro caso, también observamos un máximo claramente en 214 nm y el máximo de la banda en 282 nm, es probable que el máximo de 250 nm atribuida a los centros F sea casi la misma pero debido a la presencia del NaF mezclado con el LiF, ese máximo se desplaza hacia 282 nm.

El hecho de haber medido la absorción óptica de las muestras irradiadas y leída su TL, pero sin el borrado térmico post irradiación, deja en claro que aún después de medir la señal TL queda información de los defectos que dan cuenta principalmente la banda de 250 y 282 nm. Al obtener las curvas de brillo después de varias lecturas TL, se observa todavía señal TL remanente en las muestras dopadas como fue mostrado en la sección 3.1.4 (p.44).

Es decir, es probable que el LiF y el NaF bajo radiación generen complejidad de sus defectos, tales como agregados de centros de color, vacantes e iones intersticiales, los cuales pueden participar de manera eficiente en la recombinación como centros de recombinación de los defectos electrónicos principalmente para las emisiones TL, situación que, desde el punto de vista de los defectos puntuales, requiere mayor investigación.

Así, es probable que las bandas asociadas a los iones impurezas que se esperaban ver no se lograron debido a: muy probablemente a la relativamente baja concentración del ion dopante en la red del LiF+NaF, dado que la emisión RL depende de una definida concentración de la impureza en las redes del material, no necesariamente de la más alta concentración de la impureza (Cruz-Zaragoza, y otros, 2016). Dado que el tiempo no es suficiente para realizar mayor trabajo de investigación en esta tesis, se pretende realizar un trabajo más adelante considerando la variación de la concentración de impureza en el material.

3.2. Propiedades de termoluminiscencia del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$.

Existe un gran número de trabajos reportados en la literatura donde el objeto de estudio son las propiedades de termoluminiscencia de sistemas mixtos de halogenuros alcalinos. Estos sistemas resultan de interés debido a las propiedades que exhiben los componentes individuales, además de la miscibilidad que los halogenuros alcalinos poseen entre sí. Sin embargo, en el caso de los fluoruros alcalinos la cantidad de información es limitada puesto que, a diferencia de los demás halogenuros, éstos presentan una solubilidad muy limitada.

En el caso del sistema $\text{LiF}+\text{NaF}$ esta no es la excepción pues el límite de solubilidad máximo de fluoruro de litio en fluoruro de sodio es menor al 9% (Bergman & Dergunov, 1941; Benes, Van der Meer, & Konings, 2007). A pesar de que el fluoruro de litio es uno de los materiales más investigados en el área de la luminiscencia termicamente estimulada y áreas relacionadas, son pocos los trabajos en los que se le ha estudiado en conjunto con el NaF (e.g. Moharil & Deshmukh, 1979; Somma, y otros, 1997; Puppalwar, Dhoble, Lochab, & Kumar, 2012).

En esta sección se investiga el efecto de la composición en el sistema $\text{LiF}+\text{NaF}$ en la estructura de las curvas de brillo y la participación de ion Li^{1+} en la emisión termoluminiscente del sistema. En un primer acercamiento, resulta casi inmediato pensar que las curvas de brillo del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ serán la suma de los componentes individuales, es decir del fluoruro de litio y fluoruro de sodio. De esta manera, alícuotas de los reactivos de fluoruro de litio y fluoruro de sodio recibieron por separado el tratamiento térmico que recibirían las muestras $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ preparadas posteriormente, esto es, llevados a fusión en un crisol de platino y enfriados a razón constante de $2.5\text{ }^\circ\text{C}$ cada 5 minutos; en el caso de este par de muestras, una vez llegado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se permitió que la temperatura disminuyera lentamente hasta temperatura ambiente mediante el apagado de la mufla. Las muestras fueron trituradas y tamizadas hasta obtener tamaños de partícula entre $74\text{-}149\text{ }\mu\text{m}$. Se colocaron 8 mg de cada muestra en discos de aluminio y sus fondos TL fueron adquiridos.

Posteriormente se procedió a obtener las curvas de brillo de las muestras de LiF y NaF a diferentes dosis de radiación gamma de ^{60}Co . En la Figura 3.25 se muestran las curvas de brillo así obtenidas; como gráfico insertado se muestra la respuesta integrada TL en función de la dosis.

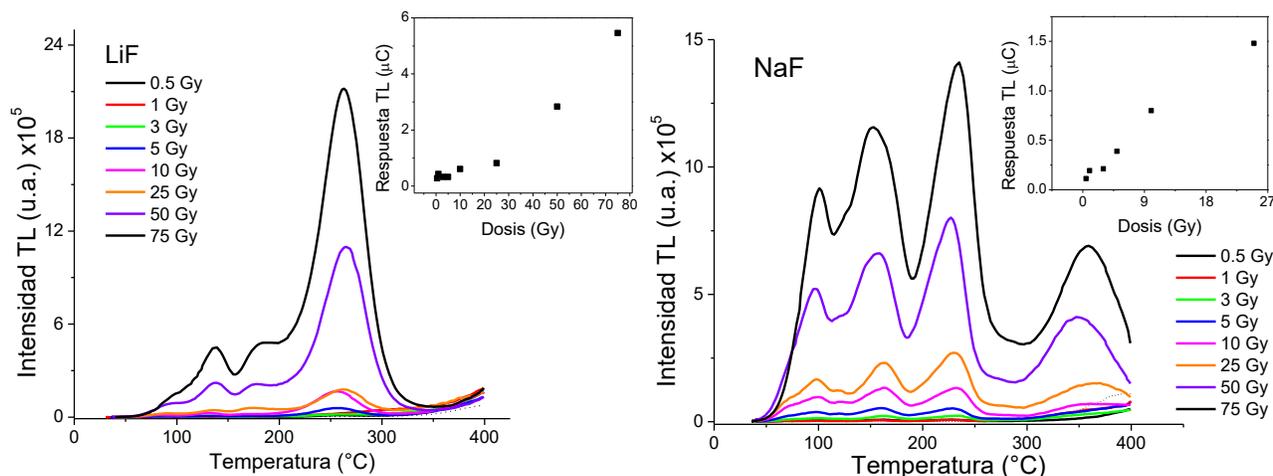


Figura 3.25. Curvas de brillo de LiF y NaF tratados térmicamente a diferentes dosis de radiación gamma de ^{60}Co .

Es posible observar que las curvas de brillo de ambos fluoruros por si mismas resultan bastante complejas, es decir, existe un gran número de picos que se superponen entre sí y contribuyen

fuertemente a la respuesta TL. En el caso de la muestra de fluoruro de litio el pico más intenso se sitúa alrededor de 265 °C; otros picos, aunque de menor intensidad son claramente distinguibles en 93 °C, 136 °C y 184 °C. En el caso del fluoruro de sodio la curva exhibe picos fuertemente traslapados entre sí, cuyos máximos son observados en 100 °C, 156 °C, 230 °C (el más intenso) y 350 °C.

Es de resaltar la baja sensibilidad de éstas muestras (en comparación con el material $\text{LiF}+\text{NaF}:\text{RE}$ estudiado en la sección 3.1), pues la formación de las bandas en la curva de brillo es observada a dosis mayores de 10 Gy. Es decir, las trampas se activan eficientemente a dosis relativamente alta de 10 Gy con radiación gamma de ^{60}Co , en tanto que fue más sensible a la radiación beta (desde 1 Gy). Al parecer el tratamiento térmico y los defectos intrínsecos tanto en el LiF como en el caso del NaF pueden ser responsables de las bandas máximas TL.

Adicionalmente se obtuvo la curva de brillo del fluoruro de litio y el fluoruro de sodio (se utilizaron alícuotas diferentes) después de ser irradiadas a 1 Gy de radiación beta con la finalidad de observar si existe algún cambio en ésta al utilizar una fuente de radiación diferente. Se observó (Figura 3.26) que las curvas de brillo de ambas muestras exhiben el mismo número de picos prácticamente en la misma posición que al irradiarse con gammas de ^{60}Co .

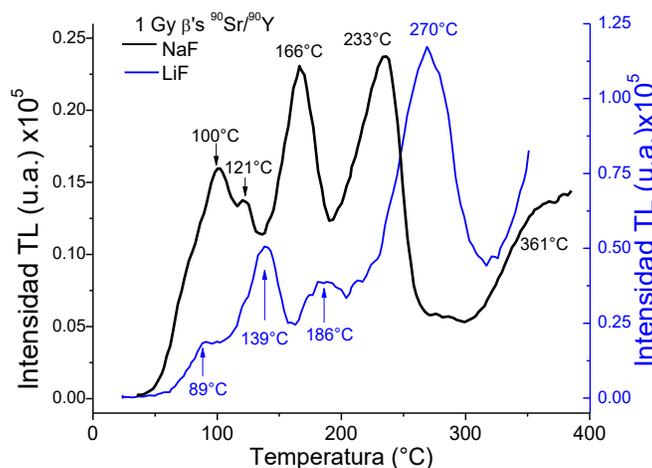


Figura 3.26. Curvas de brillo de LiF y NaF a dosis de 1 Gy de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

3.2.1. Curvas de brillo con diferentes composiciones de $\text{LiF}:\text{NaF}$.

Posteriormente se procedió a evaluar el efecto en la composición en el sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$. Las muestras fueron preparadas como se describe en la sección 2.2 y todas las muestras fueron tamizadas para obtener tamaños de partícula de 74-149 μm para así lograr homogeneidad en las mediciones de termoluminiscencia. Las composiciones $\text{LiF}:\text{NaF}$ estudiadas fueron las siguientes: 75:25, 61:39 (composición eutéctica), 25:75, 12.5:87.5 y 5:95. Estas composiciones fueron elegidas con la intención de tener puntos equidistantes a lo largo del intervalo de composiciones en el diagrama de fases y en los puntos de interés del mismo, i.e. la composición eutéctica y dentro del intervalo de solución sólida.

La Figura 3.27 muestra las curvas de brillo con diferente composición de fluoruro de litio-fluoruro de sodio a una dosis de prueba fija. En primer lugar (Figura 3.27.a) se muestran las curvas de brillo obtenidas al irradiar a dosis de 1 Gy con radiación beta, y en la figura b, las curvas obtenidas con 5 Gy de gammas de ^{60}Co . Se muestran las diferentes composiciones del material comenzando con la muestra de fluoruro de litio (identificado en las gráficas como 100:0, refiriéndose a la composición porcentual molar de $\text{LiF}:\text{NaF}$) e incrementando en contenido de NaF en orden descendente de las

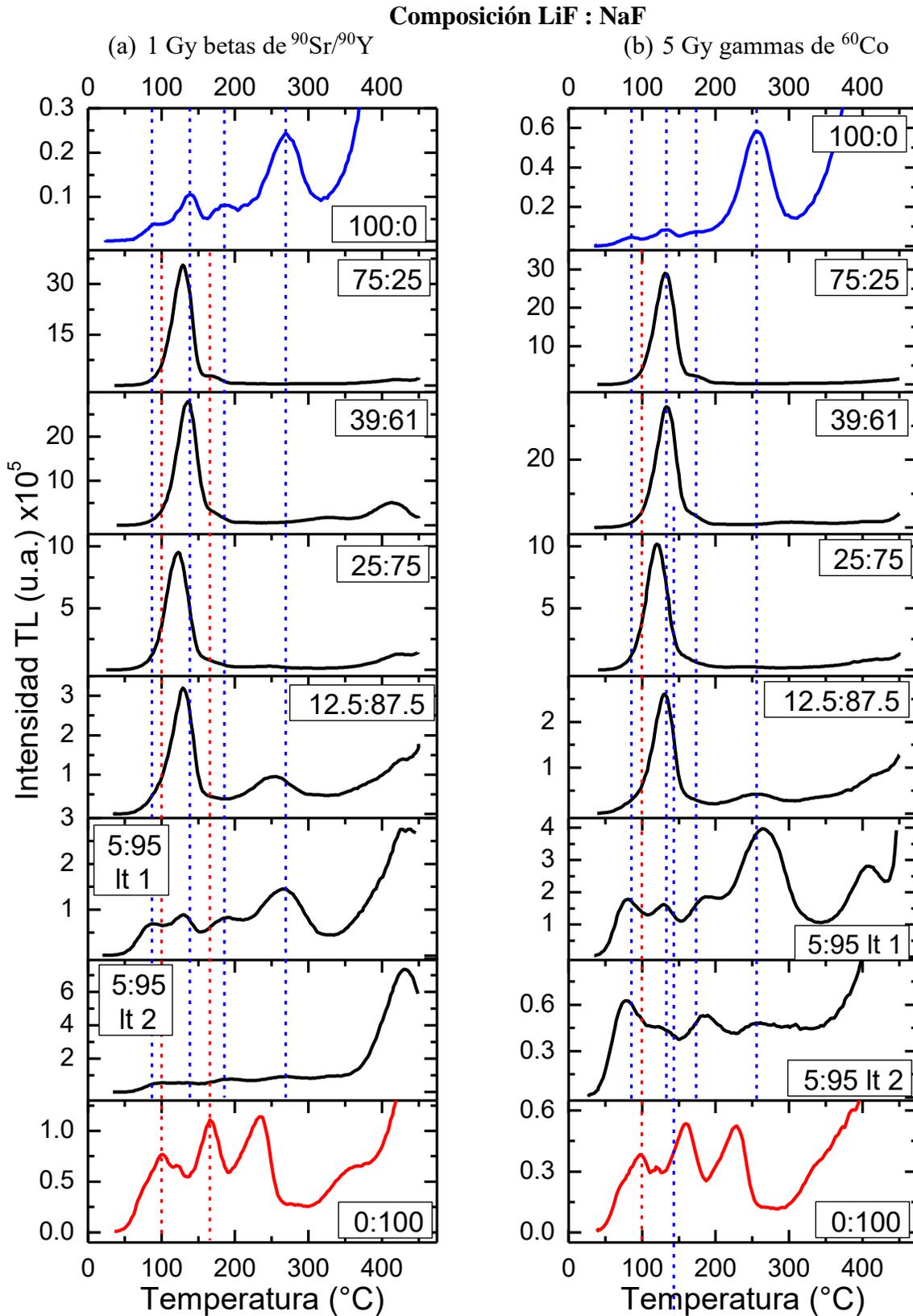


Figura 3.27. Curvas de brillo del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ expuesto: (a) 1 Gy de betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, y (b) 5 Gy de gammas de ^{60}Co . Los valores de $x=0, 0.25, 0.39, 0.75, 0.875, 0.95$ y 1 . Las líneas verticales punteadas en color azul indican la coincidencia en los máximos con los picos del fluoruro de litio, mientras que las líneas rojas con los picos del fluoruro de sodio.

gráficas hasta llegar al 100 % de fluoruro de sodio. Para ambos tipos de radiación, la forma de las curvas de brillo para las composiciones entre 25-87.5 mol% de NaF mostraron el mismo perfil: un pico principal situado alrededor de 130 °C con un pequeño hombro en 175 °C; el pico principal de estas curvas corresponde con el segundo pico de la curva de brillo del fluoruro de litio. Al incrementar la cantidad de NaF, es posible observar la presencia de picos adicionales de alta temperatura, así, es posible observar un pico alrededor de 410 °C en las muestras con 75 y 87.5 mol% de fluoruro de sodio; en ésta última se aprecia también la presencia de un pico ancho con máximo en 256 °C, el cual coincide con el pico principal de la curva de brillo de LiF, aun cuando este es el componente minoritario.

Tabla 3.5.

Cálculo de la energía de activación por el método de levantamiento inicial para las curvas de brillo (obtenidas al irradiar con 1 Gy de radiación beta) del material LiF:NaF con diferentes composiciones.

Composición LiF:NaF [mol %]	T_{Imax} [°C]	Energía de activación [eV]	R² recta Ln I vs 1/T
LiF	91	0.5	0.9114
75:25	129	1.1	0.9993
69:31	125	1.2	0.9992
25:75	123	1.0	0.9985
12.5:87.5	129	0.8	0.9924
5:95 (lote 1)	89	1.1	0.9955
5:95 (lote 2)	100	0.8	0.9963
NaF	102	1.1	0.9980

Nota: en el caso de las muestras de LiF, NaF y 5:95 (ambos lotes) el cálculo de la energía de activación corresponde al primer pico observado en la curva de brillo. En el resto de las muestras, éste corresponde con el pico principal.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores calculados por el método de levantamiento inicial de las curvas de brillo de las diferentes composiciones del material al ser irradiadas con betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (curvas de la Figura 3.27.a). Las muestras con 75, 69 y 25 mol% de NaF no muestran diferencias significativas entre los valores de energía de activación y posición del pico principal, lo que sugiere que dentro de este intervalo de composiciones, los mecanismos y defectos involucrados en la emisión termoluminiscente son similares. En el caso de la muestra con 87.5 mol% de NaF, la temperatura de intensidad máxima es similar a la de las composiciones antes mencionadas, aunque la energía de activación es menor, lo que puede deberse al traslape del pico principal con un pico de baja temperatura de NaF.

El perfil de las curvas de brillo obtenidas para las composiciones cuyo contenido de LiF está entre 75 y 12.5 mol % son similares a las obtenidas para el material LiF:Cu²⁺ (Furetta, y otros, 1995), donde se observa que la presencia de Cu²⁺ es responsable del incremento en la intensidad del pico del LiF situado alrededor de 150 °C (Figura 3.28.a), no obstante la concentración de dicha impureza es del orden de 10⁻⁴ en fracción molar. Por otro lado, en ese mismo trabajo se muestra la curva de brillo del material LiF: Mg, Cu, P (Figura 3.28.b) cuyo perfil es muy similar al obtenido para nuestro material de LiF tratado térmicamente a 1000 °C. Estas coincidencias sugieren la presencia en muy baja concentración de impurezas divalentes en nuestro material de LiF, las cuales son responsables de los picos observados en esa curva de brillo y por la poca cantidad de dichas impurezas la sensibilidad del material es considerablemente menor en comparación con las demás composiciones.

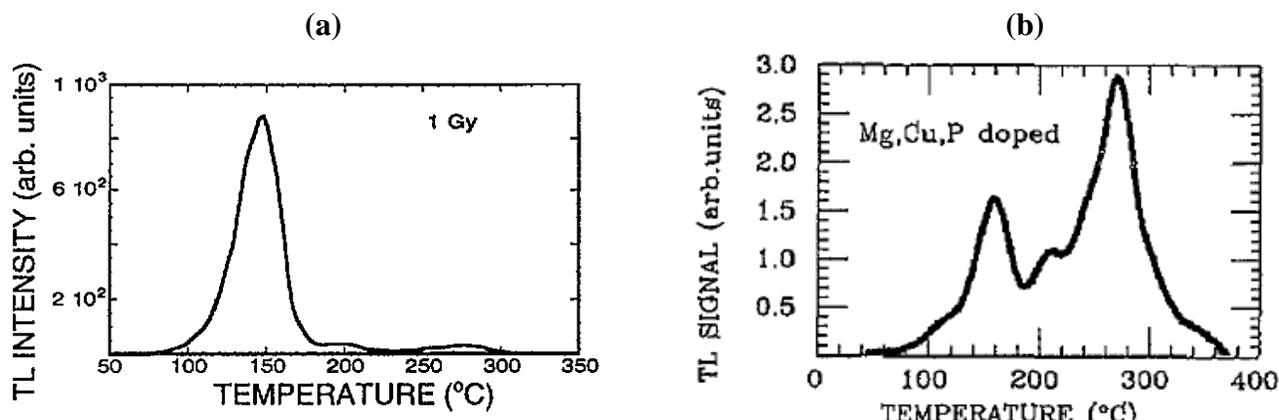


Figura 3.28. (a) Curva de brillo del material $\text{LiF}:\text{Cu}^{2+}$ (dopado en concentración 5×10^{-4} e irradiado a 1 Gy de radiación beta). (b) Curva de brillo de $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$ irradiado con 0.27 Gy de radiación beta. (Furetta, y otros, 1995)

Para las demás composiciones de nuestro material (aquellas que contienen fluoruro de sodio) podría sugerirse que el Na^+ juega un papel similar al del Cu^{2+} en el $\text{LiF}:\text{Cu}^{2+}$ de Furetta antes citado. No obstante, debido a la diferencia en valencia y radio atómico entre Na^+ y Cu^{2+} [102 pm y 73 pm, respectivamente (Wells, 1984)] es necesario un estudio más detallado que corrobore esta hipótesis.

Es posible observar que existe una relación directa entre el contenido de LiF y la intensidad TL: a mayor concentración de litio en el material, mayor es la intensidad TL observada. Así, la muestra con 95 mol% de NaF exhibe una disminución muy fuerte en su intensidad TL y la curva de brillo cambia radicalmente mostrando una estructura más bien compuesta por los componentes individuales LiF y NaF. Esta composición se encuentra dentro del intervalo de solubilidad de LiF en NaF, por lo que, dependiendo la velocidad de enfriamiento con que se obtiene la muestra puede inducirse o no la presencia de solución sólida en el material.

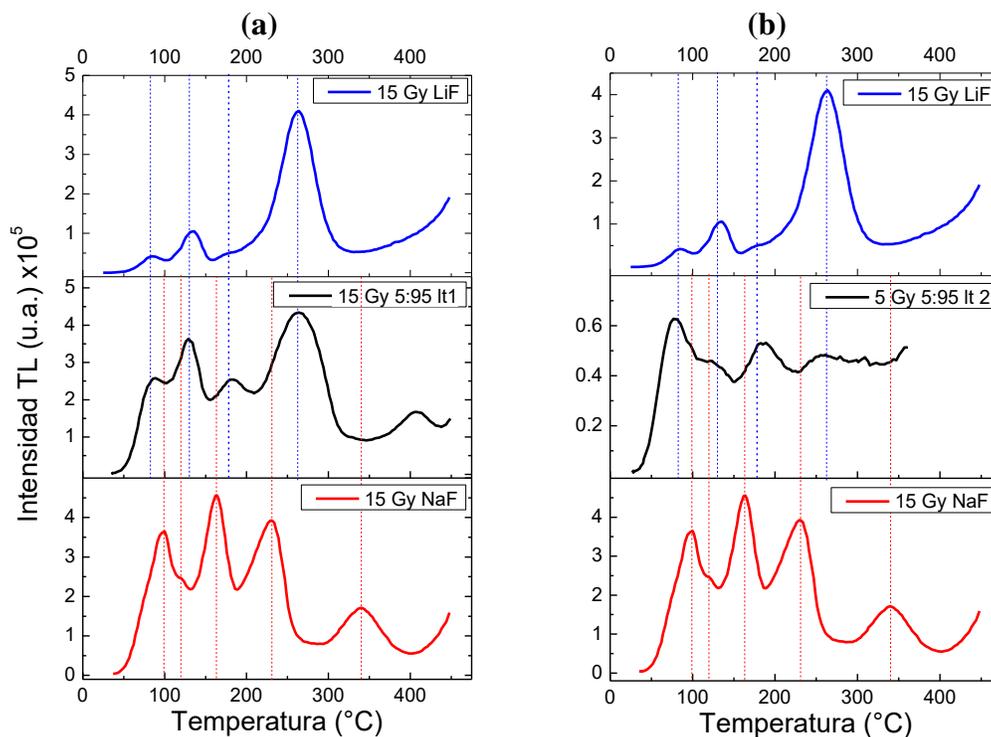


Figura 3.29. Comparación de las curvas de brillo del LiF y NaF con el material a 95 mol% de NaF (a) lote 1, enfriado lentamente, y (b) lote 2, enfriado rápidamente desde 650 °C.

Se prepararon dos lotes de la composición 95 mol % de NaF; el primer lote se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente (al igual que las demás composiciones) mientras que el lote 2 se enfrió lentamente hasta la temperatura eutéctica, donde existe la mayor solubilidad de LiF en NaF, permaneció en esa temperatura durante 1 hora y posteriormente fue enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente. Así, en el lote 1 se espera obtener un material en el cual, debido al enfriamiento lento se induzca la precipitación del fluoruro de litio y así no permanecer solubilizado en la red del fluoruro de sodio; mientras que en el lote 2 el enfriamiento rápido pretende mantener dicha solución sólida.

Posteriormente, se obtuvieron las curvas de brillo de alícuotas de 8 mg de cada lote después de ser irradiadas con gammas de ^{60}Co a 15 Gy (Figura 3.29). Se observa que la muestra enfriada lentamente exhibe una curva de brillo que se compone de los picos tanto de LiF como de NaF, aún en la pequeña proporción que se encuentra el LiF (5 mol%) el pico más intenso en su curva de brillo es precisamente el del litio; asimismo, los picos característicos del fluoruro de sodio también se observan sólo que desplazados a menor temperatura. En el caso de la muestra enfriada rápidamente (Figura 3.29.b) son observadas tanto las bandas al NaF, como las de LiF, aunque para este último, el pico más intenso en 270 °C no es observado claramente.

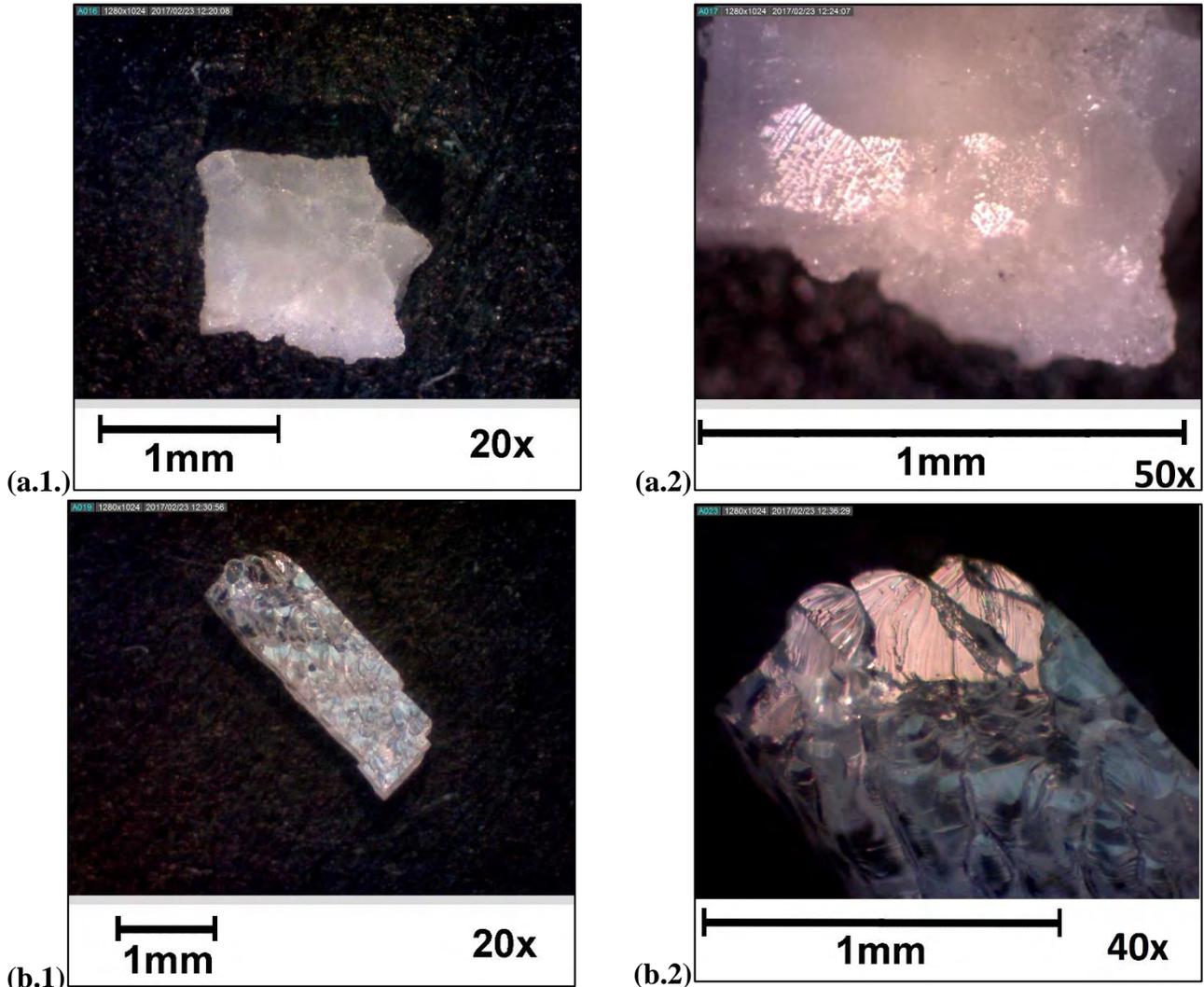


Figura 3.30. Imágenes de los cristallitos obtenidos del material de composición 95 mol % NaF y 5 mol % LiF, los cuales fueron llevados a molienda y tamizados. (a) Muestra de lote 1 enfriado lentamente hasta temperatura ambiente; (b) Muestra del lote 2 enfriado rápidamente a temperatura ambiente desde la temperatura eutéctica.

Es de notarse la diferencia en la intensidad termoluminiscente entre ambas curvas de brillo (escalas en color negro y color azul), lo que llama la atención dado que se trata de muestras con la misma composición e irradiadas a la misma dosis. Estas observaciones sugieren que efectivamente en el lote 1, la lenta velocidad de enfriamiento es capaz de inducir la precipitación de LiF el cual es muy eficiente en su emisión TL por lo que, a pesar de encontrarse en una proporción pequeña, es capaz de regir la intensidad y perfil de la curva de brillo. En contraste, la muestra del lote 2 sugiere que el enfriamiento rápido fue capaz de mantener la solución sólida de LiF en NaF evitando que el primero participe de forma eficiente en la emisión TL, aun así, la estructura de la curva de brillo está compuesta tanto por picos de LiF (picos en 149°C y 270°C) como de bandas observadas en NaF , principalmente las de menor temperatura (100°C y 121°C).

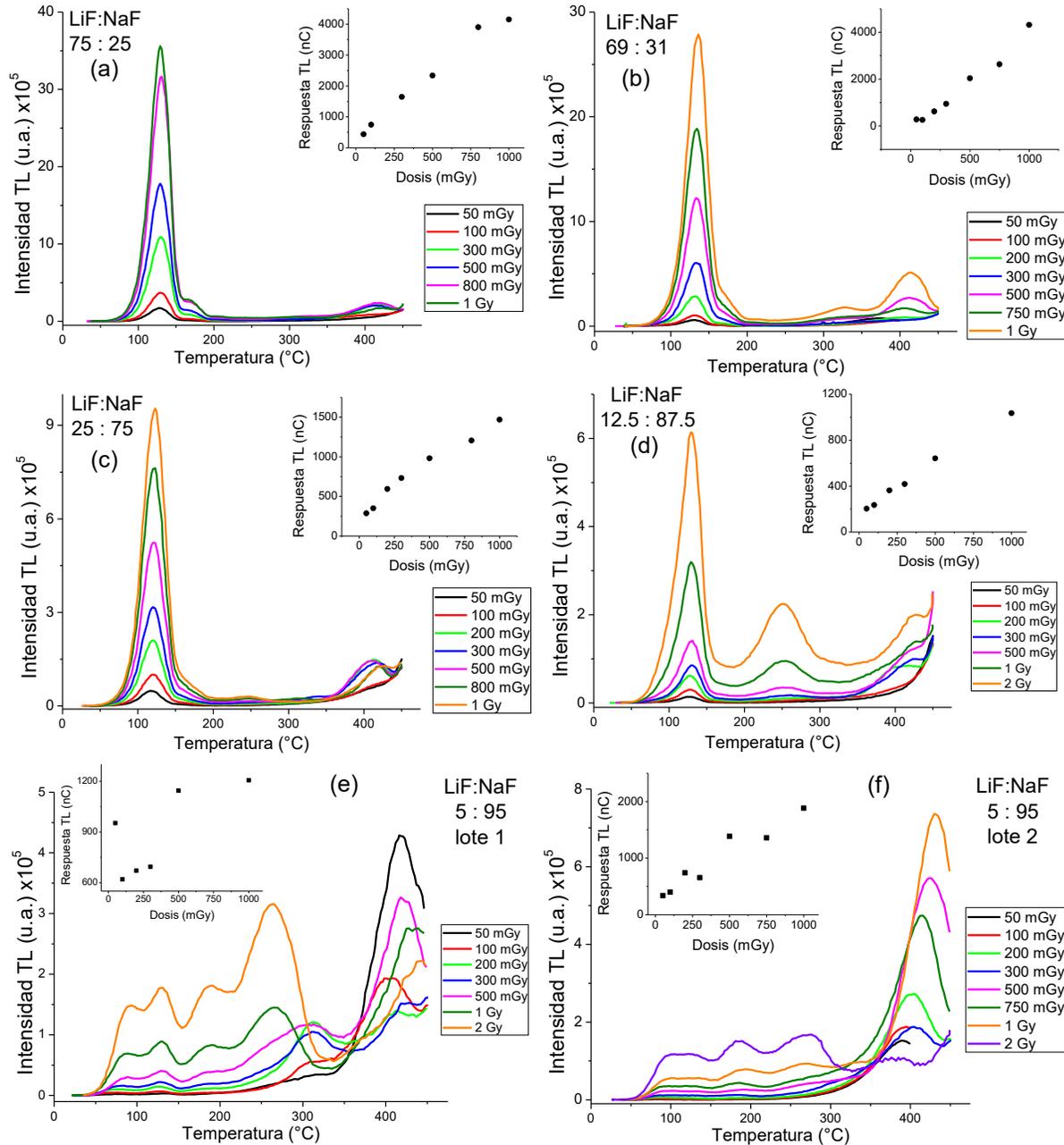


Figura 3.31. Curvas de brillo del material en polvo $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ a diferentes dosis de radiación beta. Cada gráfico corresponde a una composición diferente del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ donde los valores de x son (a) 0.25, (b) 0.31, (c) 0.75, (d) 0.875, (e) y (f) 0.05.

En la Figura 3.31 se muestran las curvas de brillo del material con diferentes composiciones de LiF y NaF al ser irradiadas a dosis crecientes (entre 50 mGy y 1 Gy) de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. En el gráfico insertado se muestra el valor de la respuesta TL para cada dosis de irradiación.

Es posible apreciar que para todas las composiciones, conforme incrementa la dosis de irradiación, aumenta la intensidad del pico situado alrededor de 415 °C, incluso para las muestras de composición 5:95. Cabe resaltar que, a excepción de la muestra 5:95 lote 1, el resto de las muestras presentan respuesta lineal a la dosis en el intervalo de 50 mGy a 1 Gy de radiación beta, siendo la composición eutéctica la que muestra una mayor linealidad.

3.2.2. Efecto del tamaño de partícula en la curva de brillo.

Como se sabe, los tamaños de partícula en los materiales dosimétricos pueden afectar su intensidad y sensibilidad de la TL (Kása, 1990). Debido a ello, evaluamos el efecto de los tamaños de partícula en la respuesta TL de la composición eutéctica¹⁵ del LiF+NaF irradiado con partículas beta (Figura 3.33).

El cristalito fue seleccionado de entre el material al ser removido del crisol después de la síntesis, es decir, no fue sometido a molienda o algún otro tratamiento, la imagen de uno de estos cristalitos puede observarse en la Figura 3.32. Para obtener el resto de las muestras con diferentes tamaños de partícula, los cristalitos de dimensiones menores fueron molturados en un mortero de ágata y tamizados para obtener los tamaños de partícula deseados.

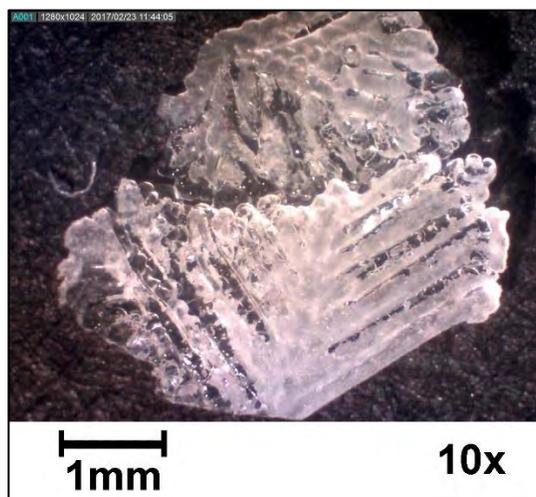


Figura 3.32. Micrografía de un cristalito utilizado para obtener las curvas del material de composición eutéctica con diferentes tamaños de partícula. Imagen de microscopio óptico a 10 aumentos.

Se observó que a mayor tamaño ($< 420 \mu\text{m}$ y $> 250 \mu\text{m}$) las curvas de brillo fueron menos complejas después de 200 °C pero con menor intensidad TL que en las de menor tamaño (74 y 149 μm). En estas dos de menor tamaño de partícula, las curvas de brillo se notan con varios picos después de 200 °C, es decir, a menor tamaño se resuelven mejor las curvas de brillo que bien pueden ser de utilidad para un análisis óptico. Las muestras se probaron a diferentes dosis de radiación beta (entre 50 mGy y 2 Gy). Se observa que la intensidad TL fue mayor para la muestra de menor tamaño de partícula (74 μm), coincidiendo con los resultados reportados por Kása ya citado para el caso del sulfato de calcio activado con disprosio.

¹⁵ En el Apéndice I se puede encontrar la comparación de las curvas de brillo con diferente tamaño de partícula para otras composiciones de LiF:NaF.

El máximo de las curvas de brillo coincide en $126\text{ }^\circ\text{C}$ para todos los casos de los distintos tamaños de partícula de la composición eutéctica del $\text{LiF}+\text{NaF}$ cuando las muestras fueron expuestas a 100 mGy , en tanto que ese máximo se recorrió a $131\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se expusieron a 1000 mGy . Es decir, la composición eutéctica es muy sensible a la dosis de irradiación.

Se observó que al comparar el máximo de la curva de brillo de la muestra de $74\text{ }\mu\text{m}$ (8 mg de masa) con la obtenida de un microcristal (cristalito) obtenido en el crisol de platino después de la preparación de la muestra en mufla, estos coinciden en el máximo de $131\text{ }^\circ\text{C}$, salvo que el microcristalito (2 mg) es de menor intensidad TL.

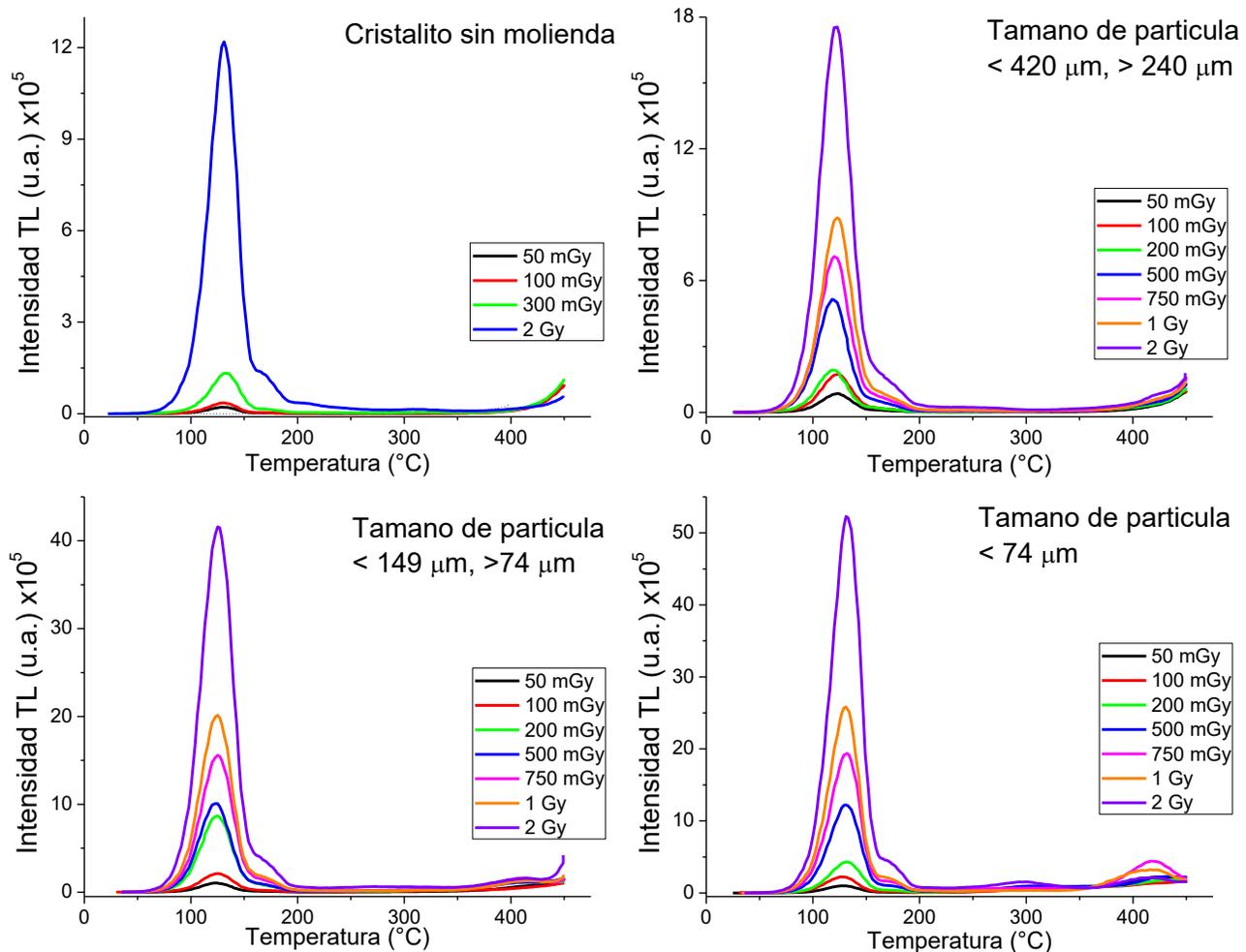


Figura 3.33. Diferentes tamaños de partícula en la composición eutéctica del $\text{LiF}+\text{NaF}$. Las muestras fueron expuestas a dosis crecientes (entre 50 mGy y 2 Gy) de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Por otro lado, el cálculo de la energía de activación (Tabla 3.6) de las muestras de composición eutéctica con diferentes tamaños de partícula muestra que conforme disminuye el tamaño de partícula incrementa la energía de activación, lo que sugiere la presencia de una mayor densidad de defectos inducidos por la molienda es capaz de generar trampas más profundas en la brecha de energía del material.

Tabla 3.6.

Calculo de la energía de activación por el método de levantamiento inicial de la curva de brillo de las muestras con diferentes tamaños de partícula.

Tamaño de partícula ⁽¹⁾	T _{Imáx} [°C]	Energía de activación [eV]	R ² recta ln I vs 1/T
Cristalito	131	1.04	0.9991
< 420 micras	123	1.10	0.9995
< 149 micras	125	1.19	0.9992
< 74 micras	131	1.21	0.9994

⁽¹⁾ Se nombran las muestras con el límite superior del intervalo de tamaño de partícula.

Nota: Para cada tamaño de partícula se muestra el valor promedio de la energía de activación de las curvas a diferentes dosis mostradas en la Figura 3.33.

Al evaluar la lectura de fondo TL en muestras de la composición eutéctica sin irradiar (Figura 3.34), se observó que la muestra de 74 μm tiene como primer fondo (primera lectura o medida TL) muy alto respecto de los demás con un máximo en 308 °C, su segunda lectura sucesiva ya se parece a los segundos fondos de las otras muestras. En tanto que al medir el primer fondo TL a un microcristal (cristalito) obtenido en el crisol de platino, siempre se tuvo un fondo normal esperado, cercano a cero de intensidad TL debido a que éste no fue fracturado. La gran diferencia entre las dos lecturas de fondo (luminiscencia producida por fractura previa del material), se debe a la inducción de dislocaciones durante la molienda en el mortero de ágata de los microcristalitos para lograr muestras de distintos tamaños de partícula (74, 149 y 420 μm). Es decir, durante la molienda de la muestra también se inducen electrones en las dislocaciones de las partículas que, al ser calentadas, durante la medición TL, contribuyen a la señal TL.

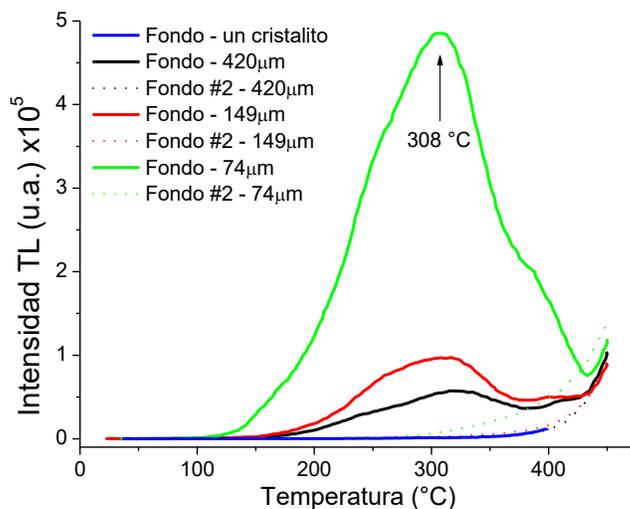


Figura 3.34. Fondos TL de la muestra de composición eutéctica con diferentes tamaños de partícula.

Como puede observarse en la Figura 3.33 a dosis bajas, estos defectos no parecen contribuir en gran medida a la curva de brillo, sin embargo, a dosis más altas comienzan a ser activos y forman una banda bien definida. Se vio en secciones anteriores que la persistencia de las bandas de alta temperatura después de la medición TL pueden generar un poco repetibilidad en las lecturas, por lo que este efecto no es deseado en las curvas de brillo. Idealmente podría optarse por muestras con mayor tamaño de partícula o incluso la muestra como monocristal.

Capítulo 4. Conclusiones.

Se estudió el fluoruro alcalino LiF+NaF sin dopar y dopado con iones de tierras raras Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} o Tl^{1+} en concentración de 0.5 mol%. El material LiF+NaF es muy sensible al tratamiento térmico de sinterizado, el tratamiento térmico pre-irradiación (*annealing*) y al tratamiento post lectura. Se logró determinar el tratamiento térmico para hacer a este material mixto un candidato apto para dosimetría de la radiación ionizante.

Las muestras sinterizadas fueron analizadas estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) identificando en el material dopado con iones trivalentes una fase extra de composición $Na_{1.5}RE_{1.5}F_6$. La superficie del material se analizó con microscopía electrónica de barrido (MEB), confirmando el efecto en la morfología del material por los tratamientos térmicos en el LiF+NaF, donde se obtiene una mejor distribución de tamaños de partícula conforme aumenta el tiempo de sinterizado. La composición del material y presencia de los iones dopantes fue determinada por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), cuyos resultados están en acuerdo con lo observado por difracción de rayos X; en el caso de la muestra dopada con talio, dicha impureza no fue posible de observar por éstas técnicas.

En la primera parte del trabajo, se estudiaron las propiedades TL y de RL del LiF+NaF expuesto a radiación gamma y beta. La respuesta TL fue sensible al tratamiento térmico de pre-irradiación (o *annealing*) entre 100 °C y 400 °C.

Los espectros de emisión de RL mostraron una banda intensa ancha centrada en 408 nm para el LiF+NaF sin impureza, y entre 418 y 420 en presencia de iones dopantes. Los espectros RL no dejan en claro ningún otro máximo de la emisión que pudiera estar asociado a las transiciones del ion dopante en la red de los fluoruros alcalinos. Ello pudiera ser debido al traslape de los iones vecinos de la propia red del material con el ion impureza y su relativamente baja concentración en la red. La RL intensa más bien se podría asociar con la emisión de la estructura de defectos intrínsecos en el material los cuales varían su posición dependiendo la identidad del ion dopante.

Dado que la RL no fue clara, se midió la absorción óptica de las muestras. Se encontró una banda de absorción óptica entre 200 a 300 nm del LiF+NaF con y sin dopante en muestras previamente irradiadas (sin borrado térmico); no se logró observar bandas adicionales asociadas a las impurezas. Sin embargo, al utilizar muestras con tiempos de sinterizado más largo, es posible obtener una mejor definición de dicha banda. Se logró observar claramente una banda en 214 nm y el máximo de la banda de absorción estuvo en 282 nm para todas las muestras con y sin dopante. La ausencia de las bandas características de los iones dopantes puede deberse a que éstos se encuentran en un entorno en el cual las transiciones que originan dichas bandas no son favorecidas. La banda de 250 nm observada por otros autores en el LiF puro la han asociado a los centros de color y a centros Z (225 nm), ambos máximos de bandas deberían estar dentro de la banda ancha que hemos obtenido del sistema LiF+NaF. A juzgar por los resultados, parece que el LiF juega el papel principal en la mezcla LiF+NaF, tanto en su propiedad TL, RL y de absorción óptica. Todavía no hemos agotado el estudio de las propiedades ópticas del sistema LiF+NaF.

Se determinó la relación entre el espectro de absorción óptica y la TL de las muestras irradiadas, pero sin el borrado térmico post irradiación, dejando en claro que después de medir la señal TL queda información residual de los defectos reflejados principalmente en las bandas de absorción en 250 y 282 nm. Al obtener las curvas de brillo después de varias lecturas TL, se observa todavía

señal TL remanente en las muestras dopadas contrastando con el fondo de las muestras sin irradiar. Dicha señal remanente puede estar afectando la repetibilidad de las señales TL del sistema LiF+NaF puesto que el material es sensible al tratamiento térmico.

El análisis por termoluminiscencia mostró que el sistema policristalino LiF+NaF dopado con tierras raras y talio, tienen en sus curvas de brillo un pico TL principal muy intenso entre 150 °C y 175 °C dependiendo del tipo de ion dopante. También se observó un pequeño pico TL a temperatura menor a 100 °C el cual es inestable a temperatura ambiente que al ser borrado mejora considerablemente al pico principal que puede ser usado para fines de dosimetría. La presencia de los iones dopantes modifica la intensidad de la emisión TL del material, la posición del pico, así como la presencia de más bandas en la curva de brillo. No obstante, dichos efectos no son dramáticos como para modificar la estructura principal de la curva de brillo. El hecho de que impurezas tales como el talio y el europio incrementen de manera importante la intensidad del pico principal sin tornar la curva de brillo excesivamente compleja, hace atractivo este material para su estudio más detallado.

Cuando el material fue expuesto a radiación beta, su respuesta lineal se encontró entre 50 mGy a 2 Gy. Se logró mejorar la repetibilidad del LiF+NaF con y sin dopante, lo cual es de resaltar pues esta característica lo hace un buen material para dosimetría de la radiación ionizante beta y gamma, exceptuando las muestras de LiF+NaF con lutecio que mostró 9% de variación en su respuesta. Se encontró que la pérdida TL del pico principal al término de 24 h fueron 8%, 14% y 6% para las muestras LiF+NaF sin dopar, con Eu^{3+} y Lu^{3+} ; mientras que con Ce^{3+} y Tl^{1+} fue de 31% y 24%, respectivamente. El análisis de las curvas de brillo por blanqueo térmico y cálculo de energía de activación por el método de levantamiento inicial, muestran que esta característica es susceptible de mejorarse considerablemente por medio del borrado térmico del primer pico (situado debajo de 100 °C) de la curva de brillo.

Considerando los resultados de TL, tales como curvas de brillo con un pico principal, repetibilidad y *fading* no tan altos, se puede concluir que el fósforo mixto LiF+NaF dopado con iones de europio o talio es potencialmente apto para dosimetría de dosis bajas en campos de radiación ionizante.

El análisis de las curvas por deconvolución computarizada de las curvas de brillo (*CGCD*) asumiendo una cinética de orden general permitió analizar la estructura de las curvas del material sinterizado pudiendo identificar, para la mayoría de las muestras, 5 picos en el intervalo de 35 °C a 300 °C. Estos resultados concuerdan con lo observado experimentalmente en la prueba de blanqueo térmico. Por otro lado, se pudo comprobar una buena correspondencia entre el cálculo de la energía de activación mediante *CGCD* y por el método de levantamiento inicial (*Initial Rise Method, IRM*). Considerando esta buena correspondencia de los valores obtenidos por ambos métodos, fue posible analizar las curvas de brillo de los experimentos sucesivos por *IRM*, el cual es un método más sencillo y requiere menor tiempo de cálculo.

En una segunda parte del trabajo, se analizó el efecto de la variación en la composición del sistema $\text{LiF}_{1-x}\text{NaF}_x$ en las propiedades de termoluminiscencia. Se determinó que cuando el LiF es componente mayoritario, las curvas de brillo son más intensas en la emisión TL. Conforme el contenido de NaF incrementa, las curvas de brillo presentan más picos y la intensidad TL disminuye. Se obtuvieron las curvas de brillo para los casos extremos, LiF y NaF por separado, en ambas curvas de brillo se encontró varios picos, sugiriendo que por sí mismos durante los tratamientos térmicos se producen defectos puntuales (vacantes, agregados de centros F) y dislocaciones que hacen complejas a las curvas de brillo que se obtuvieron, en las cuales la presencia de impurezas a nivel de traza podrían ser las responsables de la forma característica de dichas curvas de brillo. Los picos TL en las curvas

de brillo para el LiF y NaF por separado mostraron una estructura compleja y llama la atención que cuando se tiene el LiF+NaF las curvas de brillo tienden a ser más sencillas con un pico principal intenso, pero la complejidad de las curvas de brillo TL del material va gradualmente emergiendo al incrementar el contenido de fluoruro de sodio.

La diferencia en las curvas de brillo del material de composición 5:95 mol % (LiF:NaF) al modificar la velocidad de enfriamiento, sugiera que efectivamente la curva de brillo es debido esencialmente al fluoruro de litio, pues al encontrarse en solución sólida dentro del fluoruro de sodio, la intensidad TL es considerablemente menor y los picos principales no coinciden con los de LiF (situación que se observó para el resto de las composiciones)

En cuanto al efecto de los tamaños de partícula en la respuesta TL del material irradiado con partículas beta, se logró observar que a mayor tamaño (420 μ m) las curvas de brillo fueron menos complejas después de 200 °C que en las de menor tamaño (74 y 149 μ m). No obstante, en tanto es mayor el tamaño de partícula, menor es la intensidad TL medida. En los dos tamaños de partícula menor (74 y 149 μ m), las curvas de brillo se notan con varios picos después de 200 °C, los cuales incrementan su contribución a la respuesta TL a dosis más altas de radiación, lo que contribuye a una menor linealidad en la respuesta TL a la dosis. Este efecto puede entenderse en términos de los defectos generados durante la molienda del material para reducir el tamaño de partícula. La naturaleza exacta de dichos defectos, así como de la relación que guarda la densidad de estos defectos con la intensidad TL requiere de un análisis más detallado de las propiedades ópticas del material, así como una caracterización de éstos defectos en dos dimensiones.

El máximo de las curvas de brillo del pico principal encontrado en la composición eutéctica, es muy sensible a la dosis de irradiación beta, cuando se irradió con 100 mGy y 1000 mGy el máximo pasó de 126 °C a 131 °C. Se puede atribuir a que a mayor dosis se genera un mejor llenado de las trampas, pero no necesariamente se esperaría mejor respuesta, repetibilidad y *fading* que el sistema completo LiF+NaF, situación que merece más investigación. La ventaja que ofrece el material de composición eutéctica es un mejor control en la morfología del material, debido a la microestructura característica resultante de una reacción eutéctica.

Finalmente, podemos decir que el fluoruro de litio es quizá el material más estudiados en aplicaciones de dosimetría de la radiación, sin embargo, existen pocos trabajos en la literatura de las propiedades de luminiscencia estimulada de los sistemas mixtos de fluoruros alcalinos, y aún menos para la mezcla LiF+NaF. En ese sentido, este trabajo contribuye con datos nuevos a la discusión de las propiedades de termoluminiscencia y radioluminiscencia de este material, además de proponer como posible candidato para dosimetría de la radiación al material dopado con iones de europio o talio.

Apéndice I. Micrografías y mediciones adicionales de termoluminiscencia.

En esta sección se muestran las imágenes de microscopía, mediciones de termoluminiscencia y cálculos referidos, pero no mostrados a lo largo de los capítulos 3 y 4. En los pies de figura se describen las condiciones experimentales de los resultados mostrados.

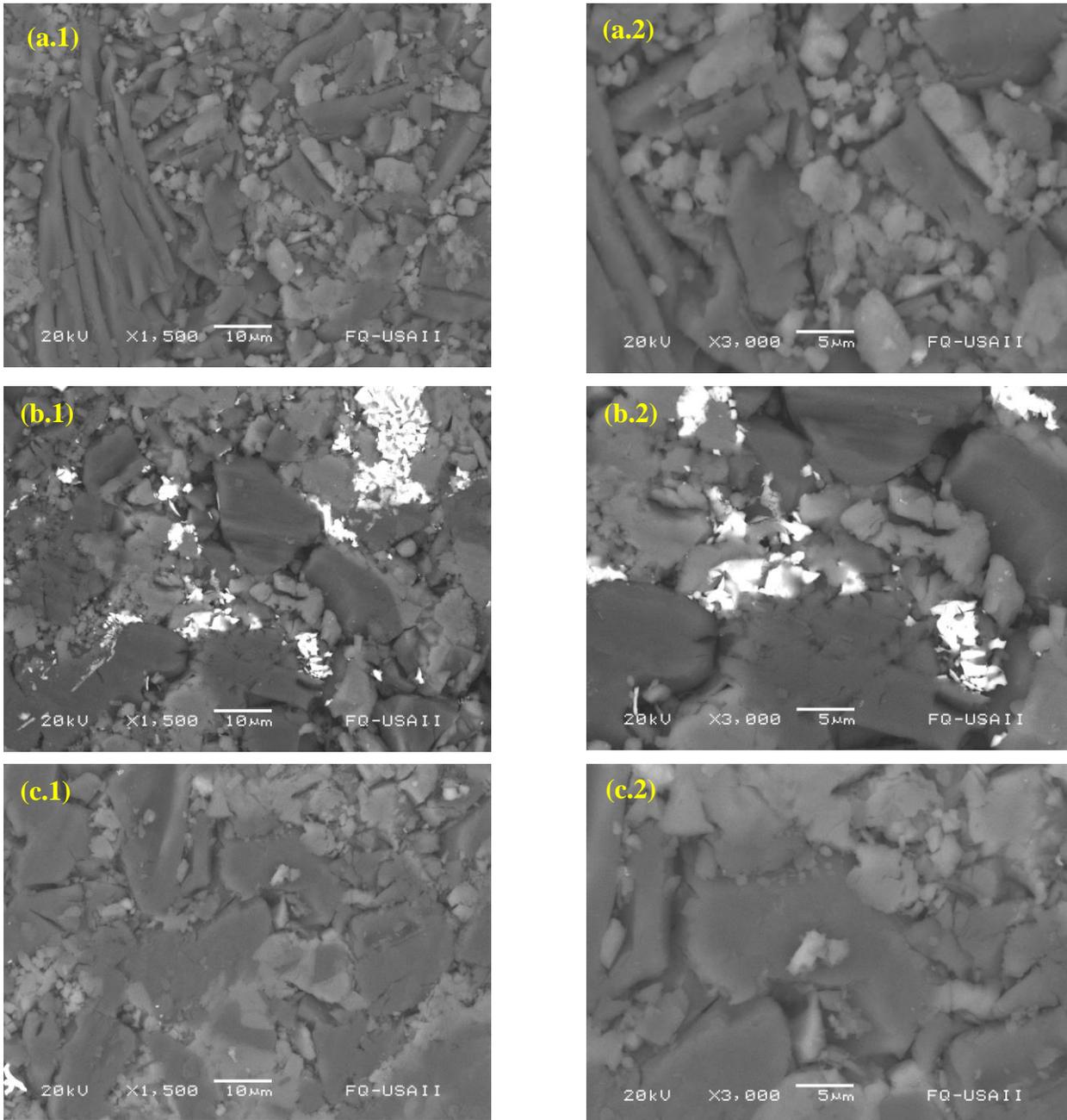


Figura A1. 1. Imágenes de electrones retrodispersados de MEB a 1500 y 3000 aumentos. (a) Muestra sin dopante, (b) muestra con Ce^{3+} y, (c) muestra con Tl^{1+} .

Tabla AI. 1

Comparación de los parámetros cinéticos calculados por el método de levantamiento inicial (IRM) y por deconvolución computarizada de curvas de brillo (CGCD) de las muestras sinterizadas e irradiadas con gammas de ^{137}Cs .

Muestra	Método	Parámetro	P1	P2	P3	P4	P5
LiF:NaF (Sinterizado 400° C)	IRM	E	--	1.2	1.1	1.2	1.5
		T _{Imáx}	--	155	169	219	274
	CGCD	E	0.80	1.15	x	1.15	1.16
		T _{Imáx}	77.3	149.9	x	212.5	262.5
LiF-NaF:Ce (Sinterizado 350° C)	IRM	E	--	1.1	1.2	1.3	--
		T _{Imáx}	--	159	210	227	--
	CGCD	E	0.82	0.86	1.23	1.32	1.34
		T _{Imáx}	89.1	156.7	194.6	222.8	254.8
LiF-NaF:Eu (Sinterizado 400° C)	IRM	E	--	1.2	--	1.3	1.4
		T _{Imáx}	--	164	--	204	229
	CGCD	E	0.94	1.05	x	1.12	1.12
		T _{Imáx}	81.4	157.6	x	199.8	237.7
LiF-NaF:Lu (Sinterizado 400° C)	IRM	E	1.1	1.2	--	1.1	1.4
		T _{Imáx}	90	166	--	206	252
	CGCD	E	0.92	1.05	x	1.12	1.34
		T _{Imáx}	87.0	164.7	x	209.9	249.8
LiF-NaF:Tl (Sinterizado 350° C)	IRM	E	--	1.1	1.3	1.5	1.6
		T _{Imáx}	--	148	187	225	242
	CGCD	E	0.95	0.98	1.28	1.30	1.33
		T _{Imáx}	92.9	145.8	180.6	205.0	235.8

Nota: Los símbolos "--" denotan que dicho pico no pudo ser resuelto por la prueba de blanqueo térmico y consecuentemente sus parámetros cinéticos no pudieron ser calculados por el método de levantamiento inicial (IRM). El símbolo "x" indica que para el caso de CGCD dicho pico no se observa en la deconvolución.

Apéndice I. Micrografías y mediciones adicionales de termoluminiscencia

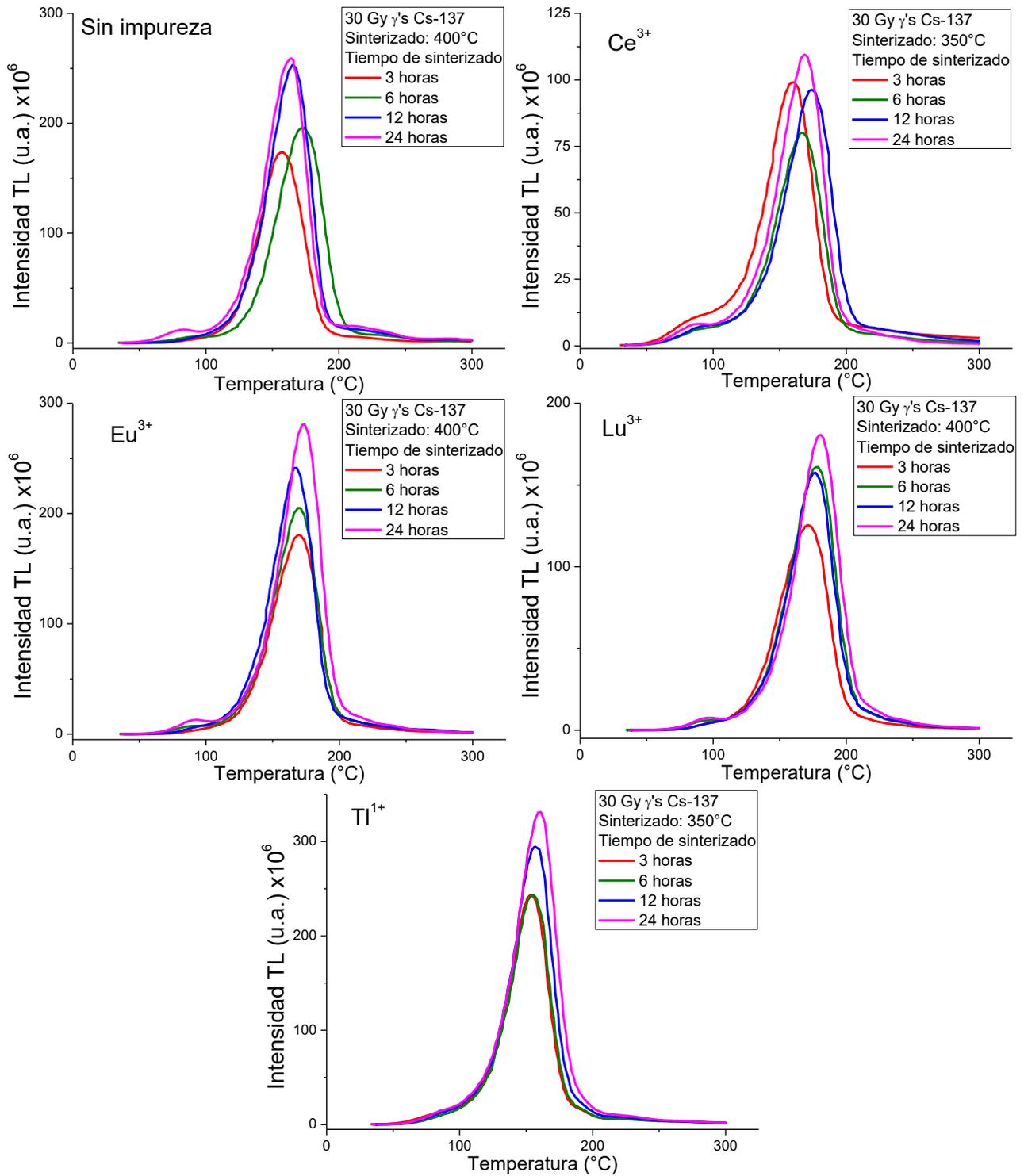


Figura AI. 2. Curvas de brillo del material LiF+NaF:RE con diferentes tiempos de sinterizado. Se irradió con 30 Gy de gammas de ¹³⁷Cs y no se proporcionó tratamiento de horneado previo a la irradiación. Se observa que la intensidad TL del pico principal depende del tiempo de sinterizado.

Tabla AI. 2

Parámetros cinéticos calculados por el método de levantamiento inicial (IRM) para el pico principal de las curvas sinterizadas e irradiadas con betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ mostradas en la Figura AI.2.

Muestra	Tiempo de sinterizado ⁽¹⁾	$T_{\text{Imáx}}$ [°C]	Energía activación [eV]	R^2 recta ln I vs 1/T
Sin dopante	0 h ⁽²⁾	153	0.70	0.9945
	3 horas	158	0.71	0.9771
	6 horas	167	0.77	0.9790
	12 horas	165	0.85	0.9800
	24 horas	163	0.96	0.9869
	5 días	141	1.02	0.9858
Ce	0 h	153	0.83	0.9850
	3 horas	156	0.80	0.9927
	6 horas	165	0.96	0.9928
	12 horas	155	1.01	0.9970
	24 horas	151	1.06	0.9954
Eu	0 h	156	0.91	0.9986
	3 horas	180	0.82	0.9965
	6 horas	146	0.87	0.9841
	12 horas	148	1.01	0.9945
	24 horas	156	0.87	0.9950
	5 días	155	0.97	0.9982
Lu	0 h	161	0.73	0.9969
	3 horas	163	0.83	0.9906
	6 horas	161	0.86	0.9965
	12 horas	165	1.00	0.9924
	24 horas	167	0.99	0.9888
	5 días	170	0.81	0.9985
Tl	0 h	139	0.96	0.9978
	3 horas	151	0.91	0.9986
	6 horas	148	0.88	0.9939
	12 horas	144	0.95	0.9960
	24 horas	144	0.99	0.9982

- (1) La temperatura de sinterizado fue de 400 °C para la muestra sin dopar, dopada con europio y dopada con lutecio. Las muestras dopadas con cerio y talio fueron sinterizadas a 350 °C.
 (2) “0 h” significa que dicha muestra no recibió tratamiento de sinterizado, por lo que es la referencia para los demás tiempos de sinterizado en una misma muestra.

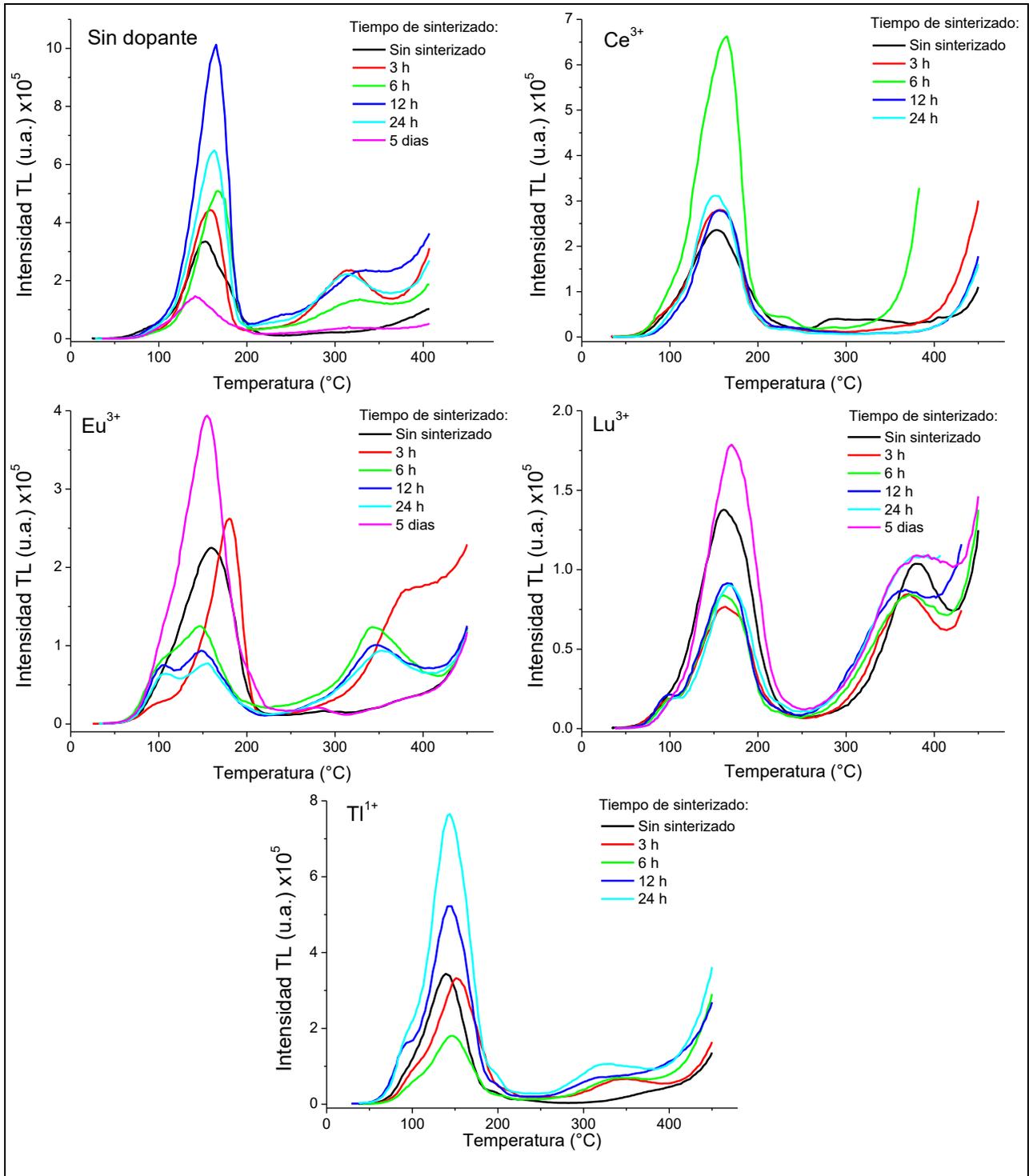


Figura AI. 3. Curvas de brillo de las muestras LiF+NaF:RE con diferentes tiempos de sinterizado. Se incluyen las curvas de brillo (muestra sin dopante, dopado con europio y dopado con lutecio) sinterizado durante 5 días. Temperatura de sinterizado: 400 °C para muestra sin dopante, Eu³⁺ y Lu³⁺; 300 °C para muestras con Ce³⁺ y Tl¹⁺. Dosis de irradiación 100 mGy de radiación beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

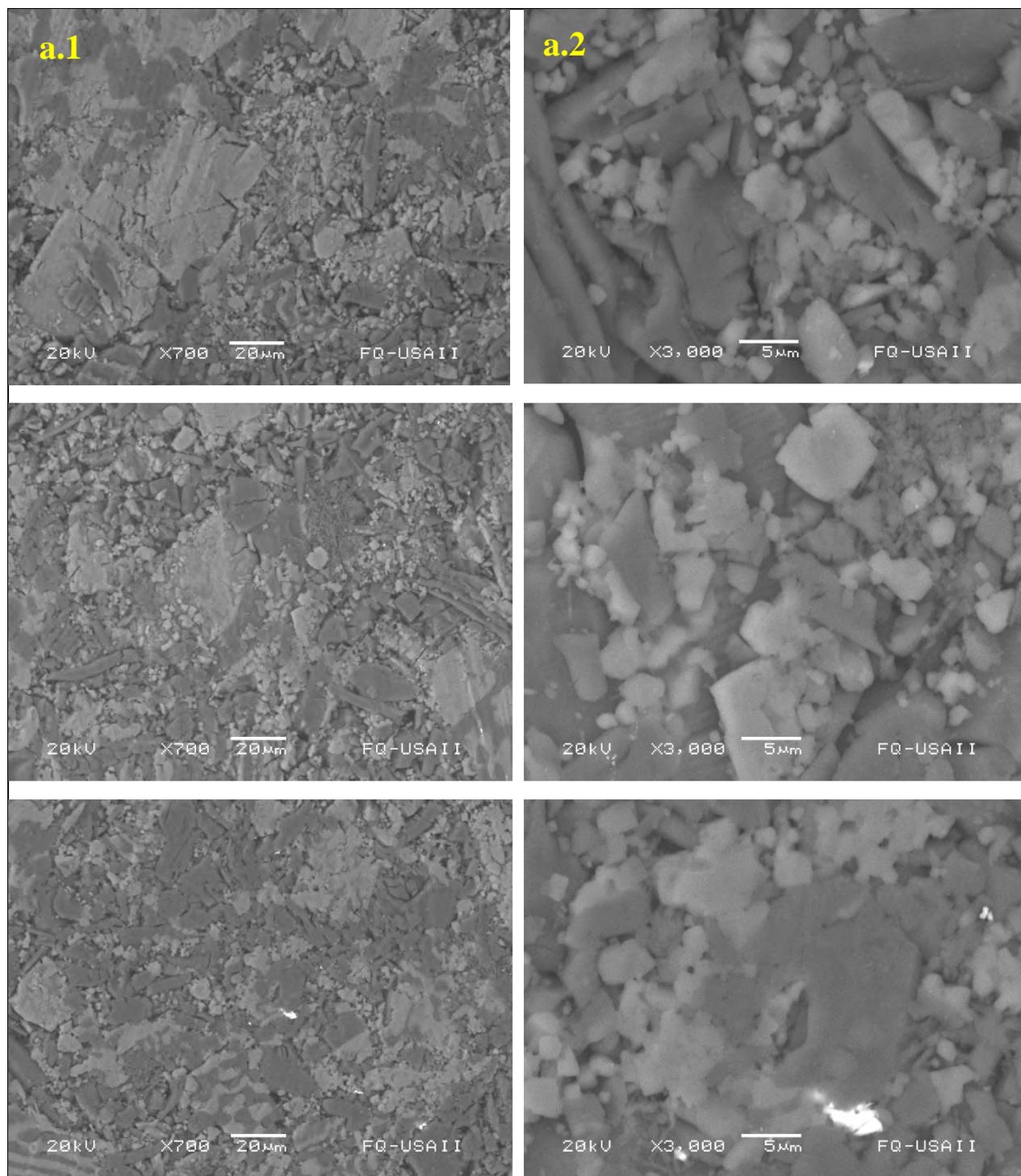


Figura AI. 4. Imágenes de electrones retrodispersados de MEB del material $\text{LiF}+\text{NaF}$ sin dopante con diferentes tiempos de sinterizado: (a) sin sinterizado, (b) 6 horas, y (c) 5 días. Las micrografías se muestran con dos ampliaciones: (1) 700 aumentos y (2) 3000 aumentos.

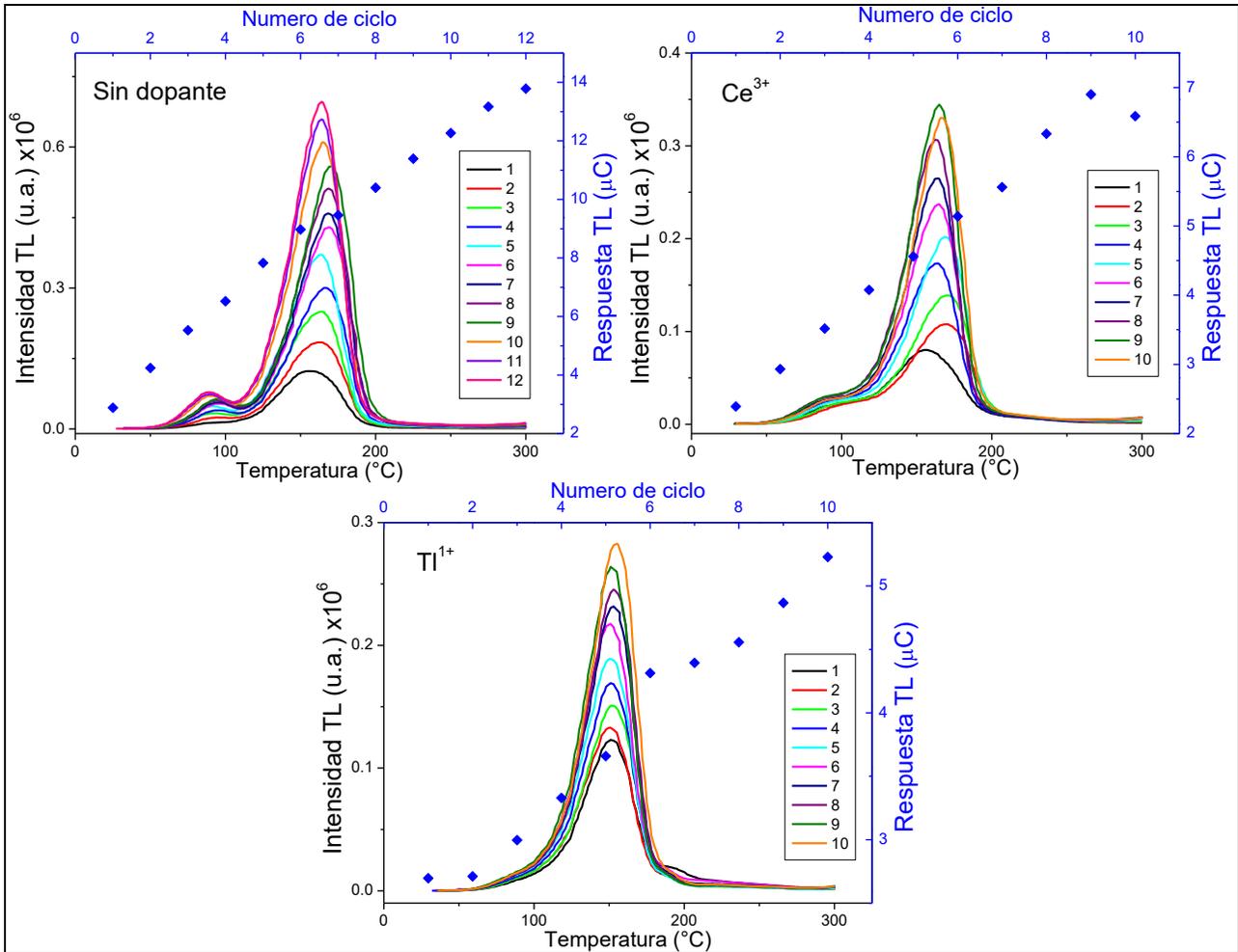


Figura AI. 5. Curvas de brillo de pastillas de LiF+NaF:RE sinterizadas 6 horas en ampollas de vidrio selladas al vacío. Las muestras fueron sometidas a ciclos sucesivos de irradiación-lectura para observar el comportamiento de la respuesta TL en cada medición TL. Se observa que la respuesta incrementa sin llegar a la saturación después de 10 ciclos. No se proporcionó tratamiento de horneado previo a la irradiación. Dosis de irradiación: 2 Gy de gammas de ⁶⁰Co.

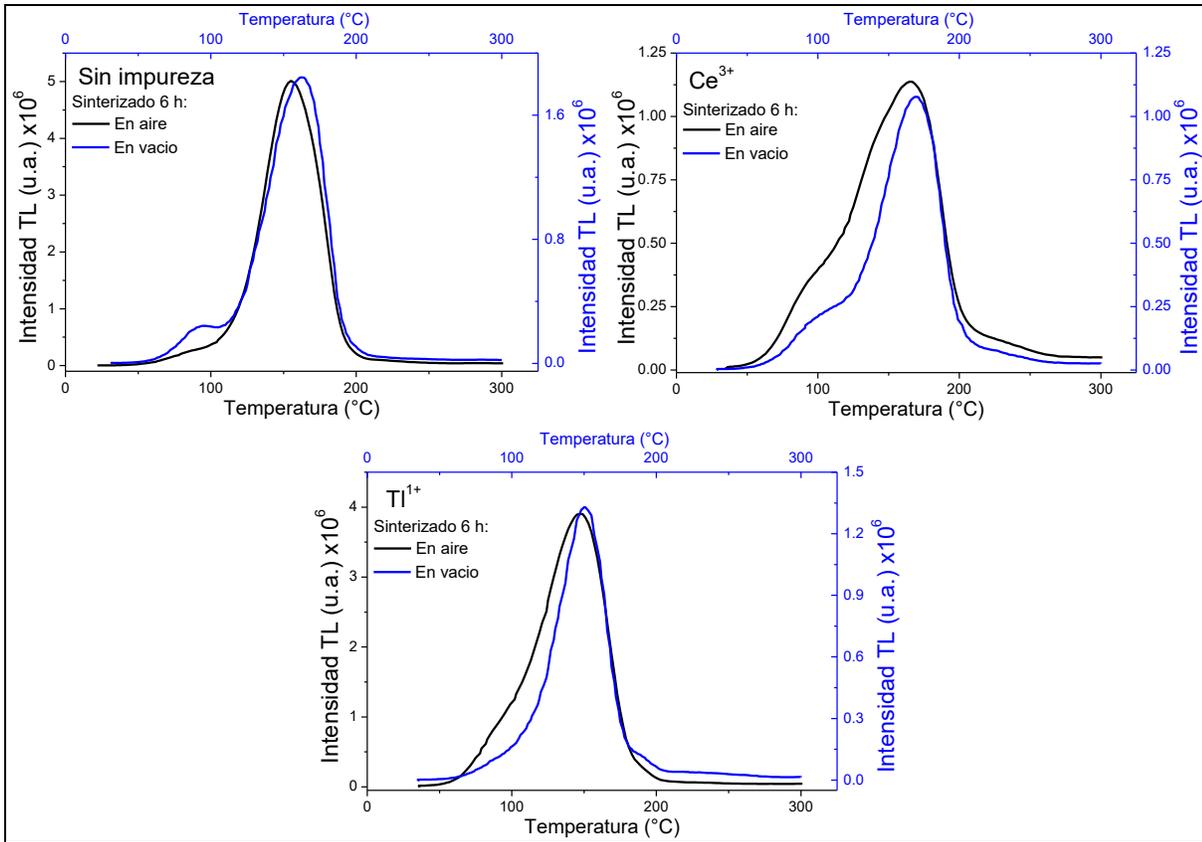


Figura AI. 6. Comparación de las curvas de brillo del material $\text{LiF}+\text{NaF}:\text{RE}$ sinterizado en aire (escala en negro) y sinterizado en ampollita de vidrio cerrada al vacío (escala en azul). La dosis de irradiación fue de 2 Gy de gammas de ^{60}Co . Es de notar la diferencia en la intensidad TL entre las escalas en color negro y en color azul.

Tabla AI. 3.

Parámetros cinéticos (calculados por el método de levantamiento inicial, IRM) de los picos que componen la curva de brillo (ver figura AI.7) obtenidas con las muestras sinterizadas y con los protocolos de calentamiento al ser irradiadas con betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Muestra	$T_{\text{Imáx}}$ [°C]	Energía de activación [eV]	R^2 recta ln I vs 1/T	Pico
Sin dopante	151	1.14	0.9986	2
	177	1.17	0.9965	3
	196	1.09	0.9826	4
Ce^{3+}	147	1.12	0.9979	2
	198	1.16	0.9943	3
Eu^{3+}	164	1.09	0.9984	2
	183	0.97	0.9913	3
	201	0.97	0.9744	4
	284	0.63	0.9191	6
Lu^{3+}	171	1.12	0.9974	2
	196	1.07	0.9970	3
	211	0.92	0.9890	4
Tl^{1+}	143	1.12	0.9963	2
	198	1.39	0.9938	3
	227	1.24	0.9840	4

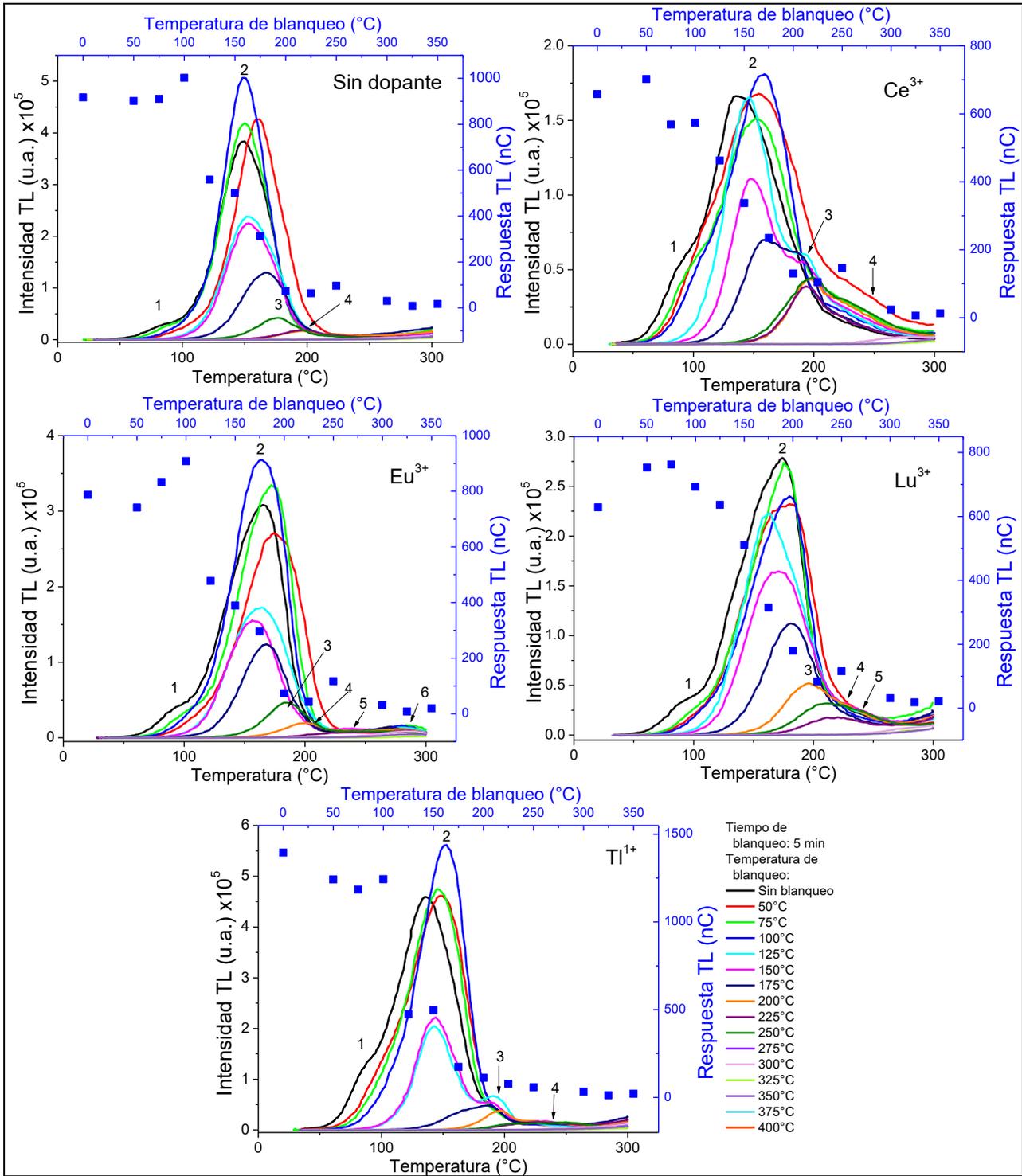


Figura AI. 7. Curvas de blanqueo térmico obtenidas de las muestras sinterizadas durante 6 horas (a 400 °C para la muestra sin dopante, Eu³⁺ y Lu³⁺; 350 °C para la muestra con Ce³⁺ y Tl¹⁺) y con tratamiento de horneado de 300 °C por 30 minutos. Dosis de irradiación: 100 mGy de radiación beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

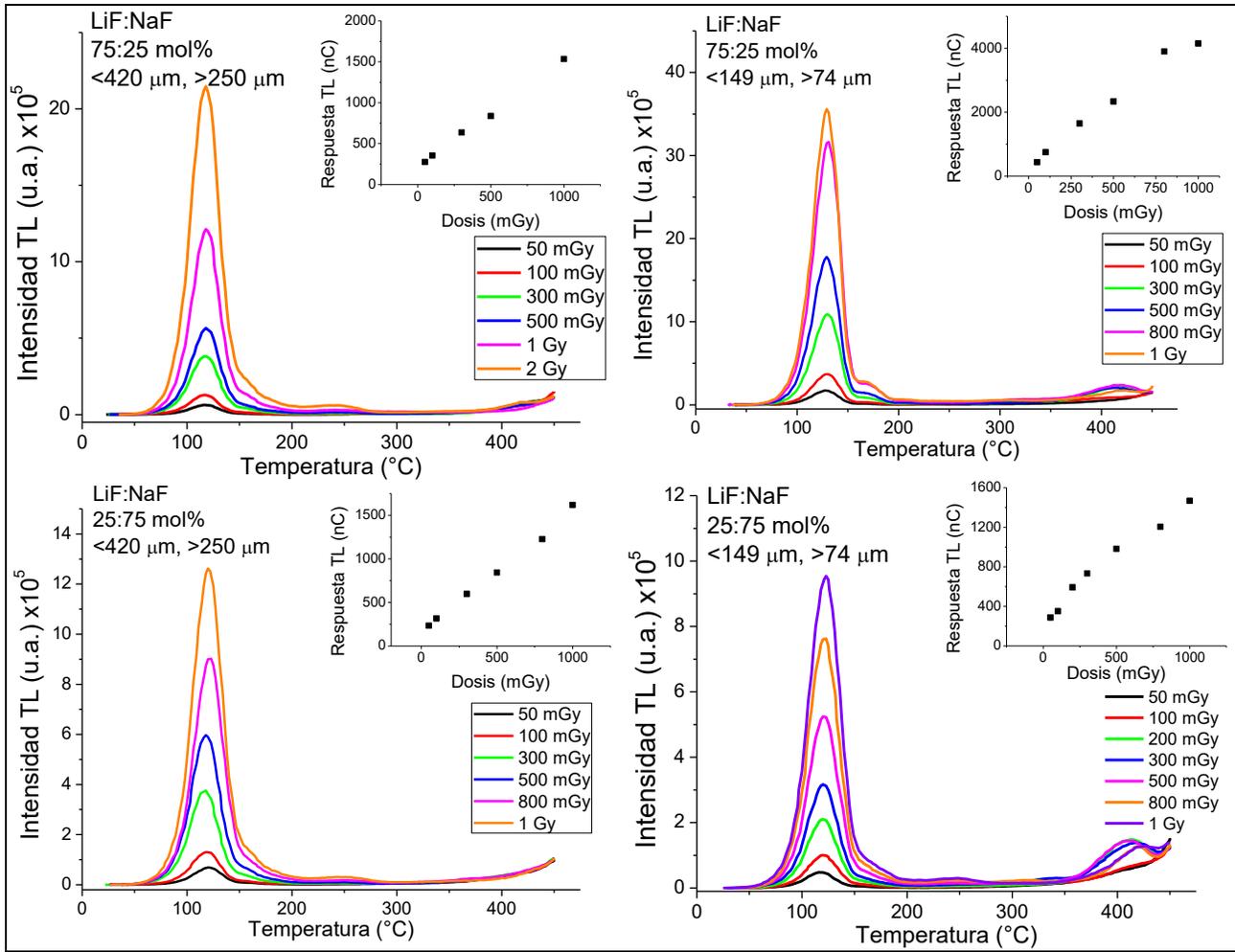


Figura AI. 8. Comparación de las curvas de brillo del material LiF:NaF (primer fila 75:25, segunda fila 25:75) con diferentes tamaños de partícula (columna izquierda <420 μm, columna derecha <149 μm). Las muestras fueron irradiadas con betas de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Se observa que en ambos casos, las muestras con menor tamaño de partícula resultan más intensas en su emisión TL, al tiempo que se incrementa una banda situada alrededor de 145 °C.

Anexo A. Publicación arbitrada.

DOI: 10.15415/jnp.2016.41012

Thermal Effect on TL Response of Single Doped LiF+NaF:RE Polycrystalline Phosphors

E. GÓMEZ-CHAYRES¹, E. CRUZ-ZARAGOZA^{2*}, M. I. GIL TOLANO^{1,2},
L. PÉREZ CRUZ¹, P. R. GONZÁLEZ³, M. C. SALCEDO LUNA⁴

¹Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 Ciudad de México, México.

²Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70543, 04510 Ciudad de México, México.

³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, 52750 Ocoyoacac, Estado de México, México.

⁴Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 Ciudad de México, México.

*Email: ecruz@nucleares.unam.mx

Published online: August 08, 2016.

The Author(s) 2016. This article is published with open access at www.chitkara.edu.in/publications

Abstract In this work, the sintering and annealing effects on the thermoluminescent (TL) behavior of undoped and rare earth (RE)-doped LiF+NaF powder samples (RE = Ce³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺ or Tl⁺, at 0.5 mol%) was analyzed by evaluating the sensitivity to gamma radiation and TL response of the material. The polycrystalline samples were obtained by solid state reaction at 1000°C. The samples were irradiated in a Gammacell-3000 Elan irradiator loaded with ¹³⁷Cs sources. The glow curves of the LiF+NaF doped with lutetium or thallium show an intense glow peak at about 175°C and 135°C, respectively. When the phosphor was doped with cerium or europium the glow curves were complex in their structure, with TL peaks observed at 155°C and 165°C, respectively. The linear dose-response was between 10 and 50 Gy for cerium, europium or lutetium doped LiF+NaF samples, while for the thallium doped and undoped samples such intervals were 10-100 Gy and 10-500 Gy, respectively. Because the shape of the glow curves were complex, the analysis was carried out in (i) samples without a sintering treatment where the TL response was found insensitive to pre-irradiation annealing treatment, and (ii) sintered samples (300, 350, 400 or 500 °C), in this last case the TL response was dependent on the annealing temperature (100-400 °C), finally (iii) the kinetics parameters of the glow curves were analyzed by assuming a general

Journal of Nuclear
Physics, Material
Sciences, Radiation and
Applications
Vol-4, No-1,
August 2016
pp. 117-128

Thermal treatment effect on TL response of single doped LiF+NaF:RE polycrystalline samples

E. Gómez-Chayres¹, E. Cruz-Zaragoza^{2,*}, M.I. Gil Tolano^{1,2}, L. Pérez Cruz¹, P.R. González³, M.C. Salcedo Luna⁴

¹ Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 Ciudad de México, México.

² Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70543, 04510 Ciudad de México, México.

³ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, 52750 Ocoyoacac, Estado de México, México.

⁴ Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 Ciudad de México, México.

^{2,*}Email: ecruz@nucleares.unam.mx

Abstract.

Alkaline fluorides are attractive luminescent materials for dosimetric purposes because of its high sensitivity to gamma radiation. In this work, the effect of thermal treatment on the thermoluminescent (TL) behavior of undoped and RE-doped LiF+NaF powder samples (RE = Ce³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺ or Tl¹⁺, at 0.5 mol%) were analyzed. The polycrystalline samples were obtained by conventional solid state reaction at 1000°C. The dopants were incorporated as the required volume of chloride solution in the mixture. The analysis of the TL response of LiF+NaF phosphor was based on the annealing (100, 200, 300, 350 or 400 °C) effect on the sensitivity to gamma radiation and TL response. The samples were irradiated at 30 Gy in a Gammacell-3000 Elan irradiator loaded with ¹³⁷Cs sources. The glow curves of the LiF+NaF doped with lutetium or thallium show an intense glow peak at about 175°C and 135°C, respectively. When the phosphor was doped with cerium or europium the glow curves were complex in their structure, with TL peaks observed at around 155°C and 165°C, respectively. The linear dose-response was between 10 and 50 Gy for cerium, europium or lutetium doped LiF+NaF samples, while for the thallium doped and undoped samples such intervals were 10-100 Gy and 10-500 Gy, respectively. Because the shape of the glow curves were complex, the analysis was carried out in (i) samples without a sintering treatment where the TL response was found insensitive to pre-irradiation annealing treatment, and (ii) sintering samples (300, 350, 400 or 500 °C), in this last case the TL response was dependent on the annealing temperature (100-400 °C), finally (iii) the kinetics parameters of the glow curves were analyzed by assuming the general order kinetics model. The observed glow curves and TL characteristics of the LiF+NaF:RE phosphor make attractive this material to be useful in dosimetry.

Keywords: Thermoluminescence; dosimeters; thermal effect; rare earth; alkaline fluorides.

1. INTRODUCTION

Alkaline fluorides have been attractive materials on luminescent property because of their high sensitivity to ionizing radiation. Lithium fluoride is a well know radiation-sensitive material used in broad applications like photonics, radiation dosimetry and x-ray imaging Montereali (2002); Sharma (1956); Bonfigli (2010). Its wide use in optical applications is related to its chemical stability, non higroscopicity and its ability to host electronic defects stables even at room temperature Nahum and Wiegand (1967). On the other hand, sodium fluoride has been use too as TL phosphor with a good sensitivity to beta, gamma and x-ray radiation Mariani and Alvarez (1978); Tomita et al. (1996); García-Haro et al. (2013).

The effect of heat treatments on the glow curve and TL response of lithium fluoride had been extensively studied by several authors e.g. Bos et al. (1992); Kitis et al. (1996); Kitis and Tuyn (1997) showing the strong dependence on the thermal history preparation of the samples as well as on the annealing treatments. In this work, the sintering and annealing effects are analyzed for the LiF+NaF:RE phosphors because its suitable glow curves structure and the linear dose-response could be used for low dose radiation dosimetry.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Undoped and rare earth (RE)-doped LiF+NaF polycrystalline samples were prepared by conventional solid state synthesis. All reagents were of analytical grade purity. An equimolar mixture of lithium fluoride and sodium fluoride were placed in a platinum crucible at 400 °C and after half an hour the furnace temperature was adjusted to 1000 °C. The last temperature of the furnace was remained constant during half an hour. The temperature was then lowered to 450 °C and slowly cooled to room temperature (RT). The impurities of rare earth ions (RE = Ce³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺ or Tl¹⁺) were incorporated to the initial mixture as the necessary volume of the chloride solution to the initial mixture to reach a 0.5 mol% concentration. The wet mass was dried at 100 °C during twelve hours. The mixed phosphor was then ground and homogenized to obtain the TL powder material. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a D8 Advanced Davinvi Bruker® diffractometer using Cu-K α radiation ($\lambda=1.5406$ Å) operating at 40kV and 40mA to analyze the phases of the synthesized samples. The patterns were analyzed with DIFFRAC.EVA software and phase matching with ICDD-PDF 2011 database. A batch of samples were sintered at 300, 350, 400 and 500 °C for three hours to analyze the thermal treatment effect on the glow curves and their TL response. Different annealing (100, 200, 300, 350 or 400 °C), as pre-irradiation treatment of the samples, were carried out during 30 minutes and then quenched in air by placing the samples on a cooper block at RT. All irradiations were

performed in a Gammacell-3000 Elan irradiator with ^{137}Cs sources that provided 9.2 Gy min^{-1} dose rate. TL glow curves were obtained in a Harshaw TLD 3500 reader with nitrogen flow and at $2 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ heating rate. Since the TL response depends on the mass of the sample, the mass was kept constant at 8 mg during all experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD of the synthesized samples.

The XRD pattern of undoped sample is shown in figure 1(a), where it is possible to assign all reflections to the LiF and NaF separated phases. The 2θ values of the experimental peaks match well with the powder diffraction files 00-004-0857 and 01-073-1922 corresponding to LiF and NaF phases, respectively. The reflections at around 35° and 42° belong to the K_β signal of the most intense reflections of lithium fluoride and sodium fluoride phases. On the other hand, in the diffraction pattern of the Eu-doped sample (figure 1(b)) it is possible to observe the peaks due to LiF and NaF phases, but also the presence of additional reflections situated below 30° , 42.6° and 52.5° which had been assigned to a $\text{Na}_{1.5}\text{Eu}_{1.5}\text{F}_6$ extra phase.

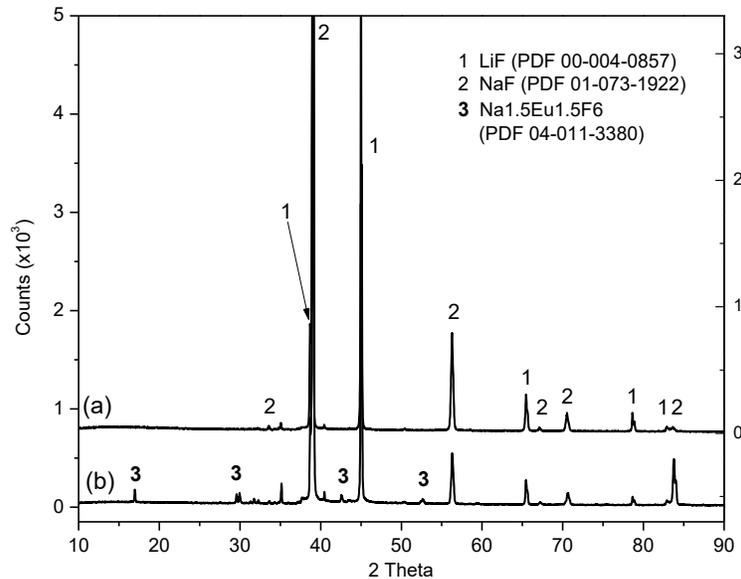


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of (a) LiF+NaF undoped sample and (b) LiF+NaF:Eu.

3.2. Glow curves of unsintered samples.

The as prepared samples were placed in aluminum disks and their TL backgrounds were readout. The glow curves of samples (30 Gy) with different impurity ions are showed in figure 2. The glow curves are composed by a small shoulder below $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a main peak and depending on the sample, another shoulder on the right side of the principal peak appear. When cerium or lutetium is present on the LiF+NaF lattice, the structure of the glow curves becomes complex, i.e., broad glow curves are present. The LiF+NaF samples doped with lutetium or thallium show an intense glow peak at about $175 \text{ }^\circ\text{C}$ and $135 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively, whereas the undoped sample shows two overlapped peaks at $140 \text{ }^\circ\text{C}$ and $165 \text{ }^\circ\text{C}$. The maximum TL intensity was showed by the thallium doped LiF+NaF while the undoped sample showed the smaller one, but with simpler glow curve. The TL behavior of the samples as a function of the gamma dose was tested between 1 and 1500 Gy. The best linear dose-response intervals were showed by the undoped and the thallium-doped samples, from 10 to 500 Gy and 10 to 100 Gy, respectively. The dose-response glow curves of the undoped sample are shown in figure 3(a), where no additional peaks above $300 \text{ }^\circ\text{C}$ were observed. For the cerium, europium and lutetium samples, such intervals were found between 10 to 50 Gy. As is shown on figure 3(b) the linearity loss on the latter samples was observed due to the non-equal growth of the main peak and the shoulder on the right side of the glow curve additionally to the emergence of another peak at around $375 \text{ }^\circ\text{C}$ with higher doses.

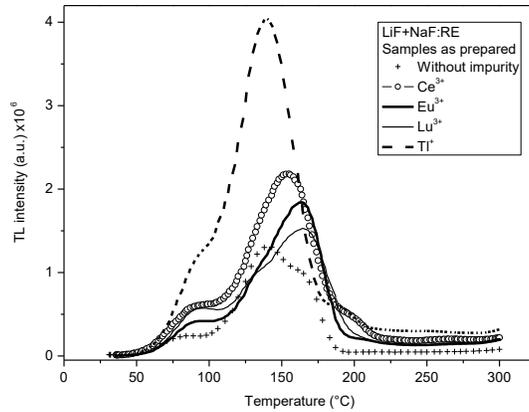


Fig. 2 Glow curves of LiF+NaF samples as prepared (unsintered), pure and doped samples, with different ion impurities. All samples were irradiated at 30 Gy gamma dose from ^{137}Cs of Gammacell-3000 Elan-Best Theratronics.

In order to evaluate the behavior of the TL response to repeated irradiation-read cycles, the samples were irradiated at 30 Gy and immediately their glow curves were obtained, this cycle was repeated several times until the TL response was stable. In figure 4 are shown the glow curves of the undoped sample as an example of the observed behavior of all samples, where it was seen that the TL response increases in almost the 100% of the initial response on the first seven cycles and then remains almost constant. This fact indicates the need of a thermal stabilization of the defects involved on the TL emission. Such stabilization was tried by providing a pre-irradiation heat (i.e. annealing treatment) during 30 minutes at certain temperature in the interval of 100 °C to 400 °C; in figure 5 the TL response as a function of the annealing temperature is shown. It can be observed that TL response is insensitive to the annealing treatment in the interval of 0 to 300 °C, also a strong decrease on the TL intensity was observed in the thallium and cerium doped samples at an annealing temperature of 400 °C. Such loss on luminescence intensity agrees with previous works of other authors Kitis et al. (1996); Kitis and Tuyn (1997), where in LiF systems a strong loss on TL intensity is observed with annealing treatments above 280 °C; the variance on quenching temperature on LiF-NaF system may be due to the presence of sodium on the lattice thus showing the strong effect of lithium fluoride on the system.

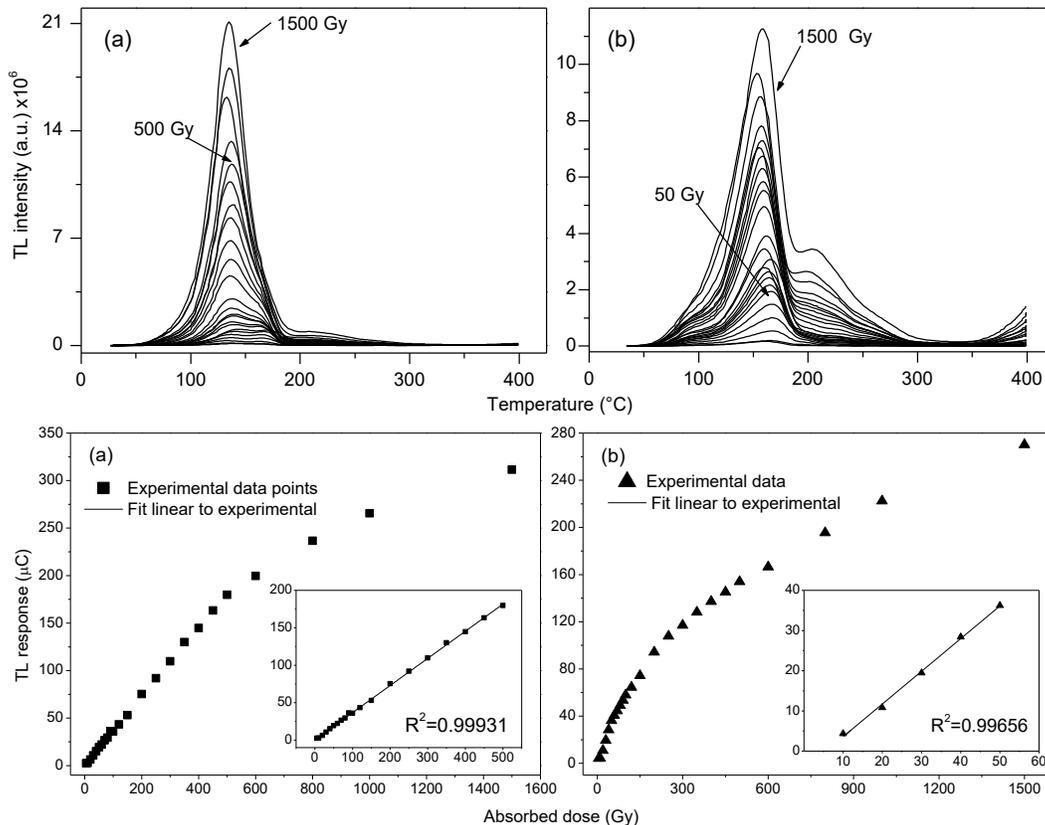


Fig. 3 Glow curves (top to bottom, 1500-1 Gy), and dose-response of the unsintered samples, (a) undoped LiF-NaF, (b) Eu-doped sample. In the inset is the linear TL response stage.

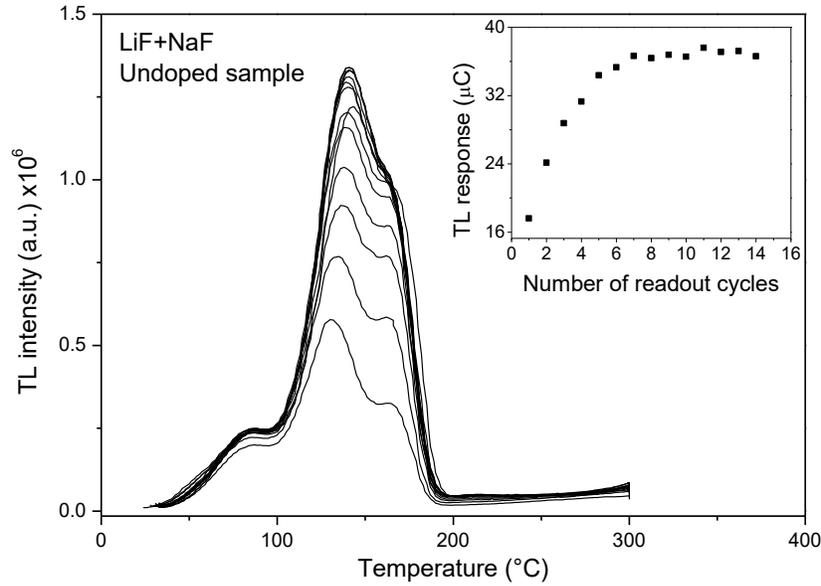


Fig. 4 Glow curves of continuous irradiation-readout cycles of unsintered and undoped samples.

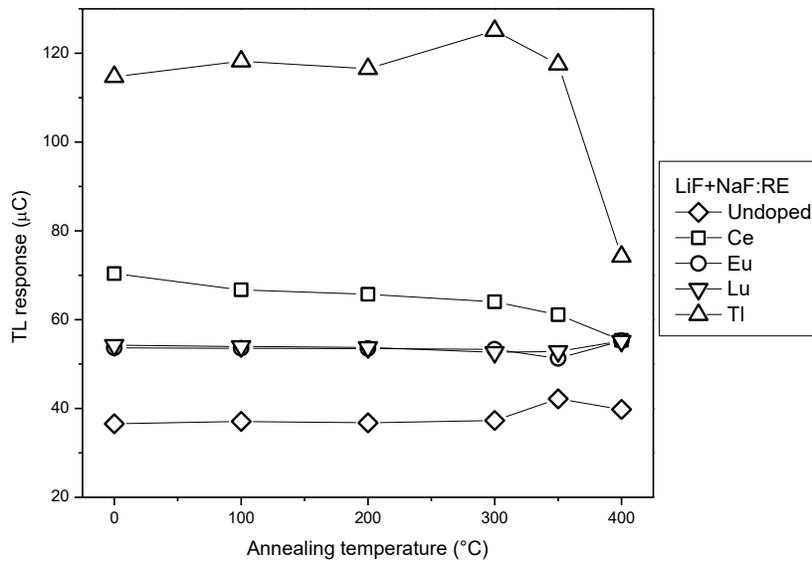


Fig. 5 TL response as a function of annealing temperature of the unsintered samples.

3.3. Glow curves of sintered samples.

Different sintering treatments in the interval of 300 to 500 °C were performed in order to evaluate the effect of such treatments on the glow curve of each sample. The glow curves of the sintered samples without an annealing treatment were obtained (figure 6) and several effects were observed: the TL intensity of the main peak changed depending on the sintering temperature; for the undoped, europium and lutetium samples such intensity were maximum with the 400°C sintering, whereas for the cerium and thallium doped samples this happened without sintering treatment. It was also observed that the lower sintering temperatures promote the formation of the low temperature peak below 100 °C. The temperature of the maximum TL intensity ($T_{I_{max}}$) were affected as follows: for the europium and lutetium samples it remains practically constant with sintering temperatures between 0 to 400 °C, whereas the other samples have small variations between 0 to 300 °C showing higher $T_{I_{max}}$ with a 400 °C sintering. In all cases the sintering treatment at 500 °C moves down $T_{I_{max}}$ about 15 °C regarding the higher.

Considering the glow curve structure and the intensity of the main peak the best sintering treatments were 350 °C and 400 °C; the former for the undoped, europium and lutetium samples and the latter for the cerium and thallium-doped samples. In all cases the sintering at 500 °C results the one with lower TL intensity and the glow curves becomes more complicated, i.e. an overlap and complex peak distribution is observed as well as a shift of $T_{I_{max}}$ to lower temperatures.

Additionally to the sintering treatment, the effect of the annealing temperature on the TL response was studied. A heating treatment of 30 min at a certain temperature between 100 to 400 °C was performed previous to the irradiations and the glow curves were obtained. In figure 7 the TL response at different annealing temperatures for each sintering treatment is shown. The TL response of all sintered samples were found to be dependent on the annealing temperature; for the sintering treatments between 300 °C and 400 °C such dependence is described by a curve with a maximum at a definite temperature and then falls down, while for the 500 °C sintering such behavior is interrupted by a sudden decrease of the TL intensity with an annealing of 300 °C.

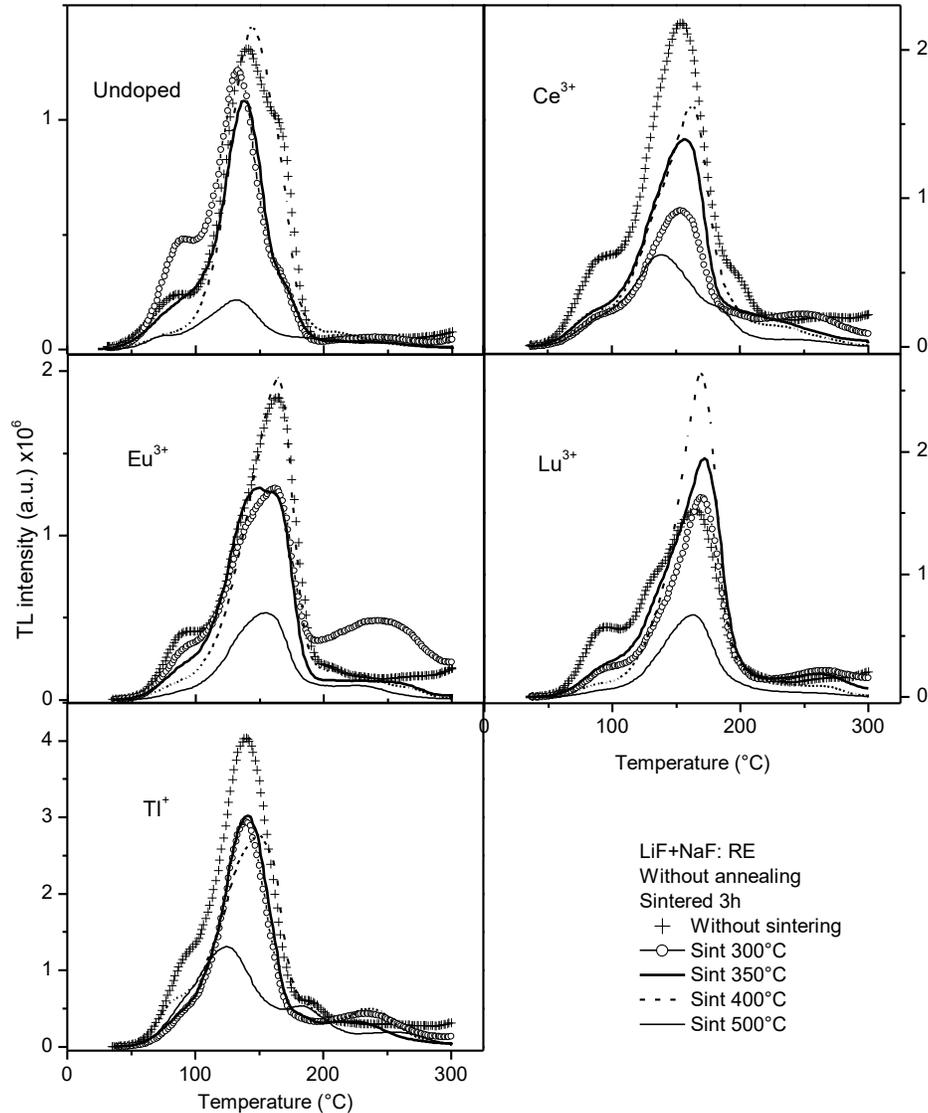


Fig. 6 Glow curves, without and with sintering treatments, of undoped and RE-doped LiF+NaF samples. The irradiation dose was 30 Gy and not annealing pre-irradiation was given and the first glow peak below to 100 °C was intense for RE-doped samples.

As can be seen in figure 7 the behavior of the TL response versus the annealing temperature on the samples sintered at 300 °C and 350 °C appears to be the same, however it is important to point out the differences between their glow curves. On the sintering treatment at 300 °C the not well stabilized peak at around 240 °C and the shoulder at the left of the main peak make a bigger contribution to the integrated TL response regarding to such peaks on the 350 °C-sintered sample, that is to say, a slightly higher temperature is enough to stabilize the defects involved in the TL emission of the main peak.

The similarities on the TL behavior and structure of glow curves between the sintering treatments at 300 °C, 350 °C and 400 °C can be attributed to the nature of the defects involved in the TL emission. Several authors McKeever (1984); Yuan and McKeever (1988) had reported the correlation between glow peaks and the aggregate formation of Mg^{2+} -V defects in LiF:Mg, Ti, where the main peaks 2 and 5 are due to the presence of dipoles and trimers of such defects, respectively. With LiF+NaF:RE the situation is slightly different because of the Na and RE ions presence, but it can be inferred that sintering treatments between 300 °C and 400 °C are enough to dissolve precipitates or aggregates of higher order but without dissolving completely the aggregates of lower order responsible of the

TL emission. On the other hand, a sintering treatment at higher temperature (500 °C) achieves the dissolution of even such defect aggregates, thus the TL emission is decreased and the glow curves change due to the participation of other kind of defects. A similar effect can be observed with annealing treatments, in all cases the TL emission is dropped down above certain temperature indicating the dissolution of dipoles and trimers involved in the TL emission of the main peak Bos et al. (1992).

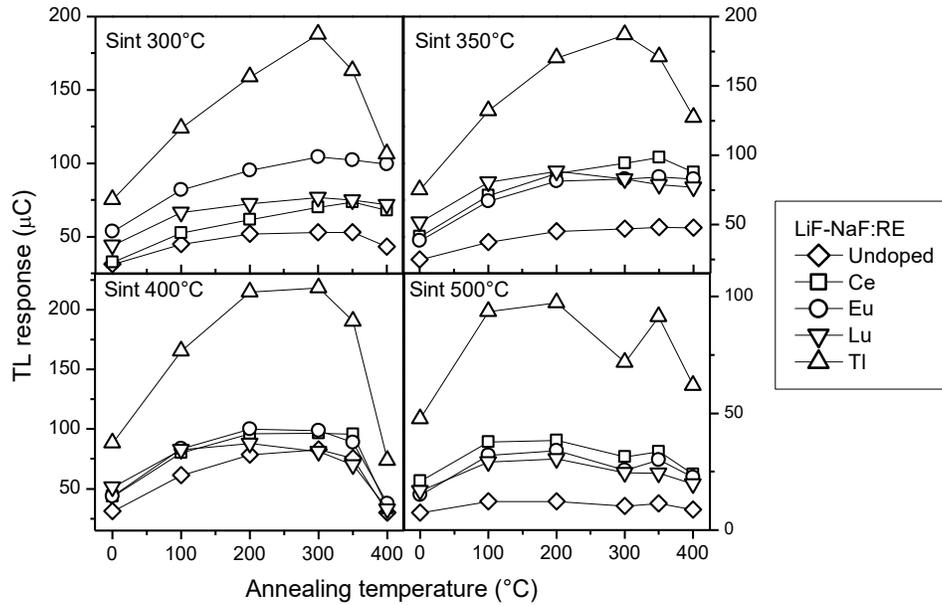


Fig. 7 TL-response dependence on the annealing temperature for each sintering treatment. Annealing temperature at zero indicates the samples without annealing treatment as reference.

The best annealing conditions for each sample were chosen by taking into account the TL intensity of the main peak and the presence or absence of other peaks in the glow curve. The integrated TL response results a non-suitable criterion because of the great contribution from the not well stabilized peaks at higher temperatures to this parameter. The best thermal treatments for each sample were (sintering and annealing, respectively): 400 °C and 300 °C temperature for undoped samples; 350 °C and 350 °C for Ce-doped samples, 400°C and 300°C for Eu-doped, 400 °C and 200 °C for Lu-doped, and 350 °C and 300 °C for Tl-doped samples. Using the thermal treatments mentioned above, the thermal bleaching was performed in order to partially erase the glow curve. With this aim, the samples were bleached after irradiation during 5 minutes and the residual glow curve was obtained. In figure 8(a) the thermal bleaching of the undoped sample is shown, it can be observed that there are four peaks located at 156 °C, 169 °C, 210 °C and 219 °C. Performing a thermal bleaching of 150 °C is possible to obtain the main peak (located at about 150 °C) without the contribution of the shoulder on the left side of the glow curve and the TL intensity of the main peak remains almost the same. The thermal bleaching for Lu-doped samples is shown in figure 8(b), where five peaks can be identified at 90 °C, 170 °C, 206 °C, 230 °C and 270 °C. The best thermal bleaching was 150 °C temperature although the intensity of the main peak is decreased on 30%, similar results of bleaching were observed for the other RE-doped samples.

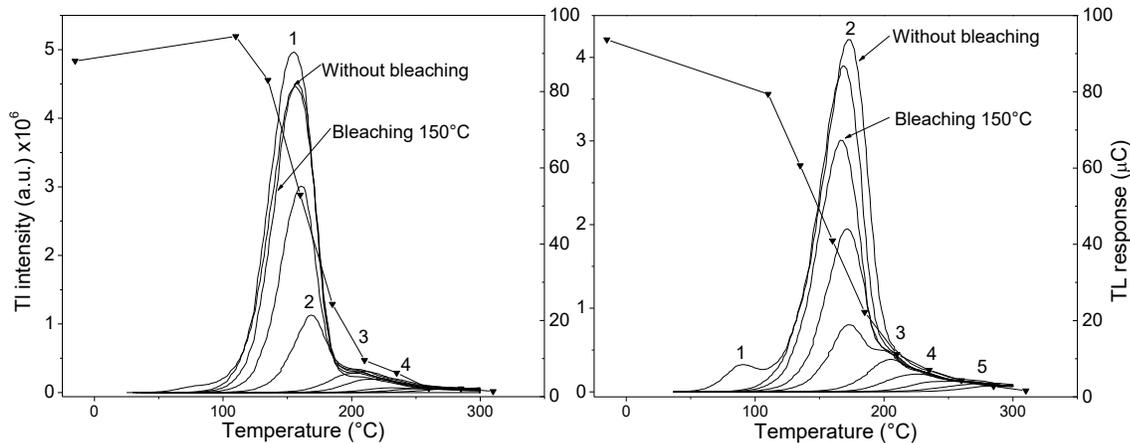


Fig. 8 Thermal

bleaching of (a) undoped LiF+NaF sample, and (b) Lu-doped sample.

Another purpose to make a thermal bleaching is to reduce the variation on the TL response because of the lower temperature peaks obtaining a more stable peak, i.e. at higher T_{max} . Thus, the TL response after several irradiation-bleaching-readout cycles was evaluated (figure 9). The undoped and Lu-doped samples were subjected to these cycles, in both cases it was observed a gradual decrease on the TL response because of a reduction on main peak TL intensity. These behavior could be due to more complex aggregation processes in which an accumulation of such defects after several reading cycles end up affecting the TL emission on a negative behavior Kitis et al. (1996), so more investigation is needed in that direction.

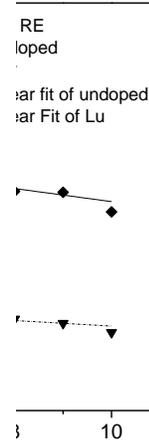


Fig. 9 TL response of undoped and Lu-doped LiF+NaF samples after several irradiation-thermal bleaching-readout cycles.

Because the thermal bleaching (figure 8) shows some peaks are compose the complex glow curves of the LiF+NaF phosphors, a glow-curve deconvolution procedure (GCD) was applied of the glow curves obtained from without and with sintering treatments of pure and RE-doped LiF+NaF samples (Table 1). Five peaks were well deconvoluted the glow curves assuming the general order kinetics Kitis et al. (1998) and the FOM were less than 2.5% that is acceptable value. The values of the order kinetics (b) were varying from the first to second order for the unsintered LiF+NaF samples. When the samples were sintered, the order kinetics were about 0.87 to 1.9. The activation energy (E) values were between 0.8 and 1.8 eV. The behavior of b and E parameters may be ascribed to the broad complex glow curves for the unsintered LiF+NaF phosphors, and the overlapped glow peaks in the whole glow curves of the sintered LiF+NaF samples.

Table 1 Kinetic parameters of unsintered and sintered of LiF-NaF phosphor. The corresponding units are E (eV), s (s^{-1}) and $Tmax$ ($^{\circ}C$).

Sample	Kinetic parameters	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	FOM (%)
LiF-NaF pure Unsintered	b	1.71	1.38	1.05	2	2	
	E	0.8	1.12	1.3	1.46	1.8	0.82
	$Tmax$	77.47	135.20	162.18	210	247	
	s	9.74E+10	2.17E+13	3.82E+14	6.37E+14	8.74E+16	
Sintered	b	1.29	1.40	1	1.53	2	
	E	0.9	1.12	1.3	1.99	2	2.02
	$Tmax$	73.43	148.03	203	229.11	267.52	
	s	4.40E+12	7.81E+12	1.68E+13	4.42E+19	1.15E+18	
LiF-NaF:Ce							
Unsintered	b	2	1.35	1	1.36	2	
	E	0.94	0.95	1	1.35	1.44	2.53
	$Tmax$	87.32	149.21	191.78	220	261	
	s	4.64E+12	5.78E+10	1.67E+10	1.89E+13	9.48E+12	
Sintered	b	2	1	1	1.62	2	
	E	0.87	0.91	1.23	1.33	1.34	1.66
	$Tmax$	90.38	155.10	190.98	212.22	253.11	
	s	3.73E+11	1.45E+10	7.13E+12	1.73E+13	1.60E+12	

LiF-NaF:Eu							
Unsintered	<i>b</i>	2	1.74	1.03	1.3	2	0.96
	<i>E</i>	1.07	1.08	1.05	1.12	1.10	
	<i>Tmax</i>	85.16	133.99	160.03	199.67	253.91	
	<i>s</i>	4.64E+14	9.40E+12	5.45E+11	2.20E+11	6.59E+09	
Sintered	<i>b</i>	1.45	1.02	1.04	1.41	1.48	1.07
	<i>E</i>	0.94	1.01	1.12	1.5	1.6	
	<i>Tmax</i>	79.55	155.75	190.19	220.65	255	
	<i>s</i>	9.89E+12	2.46E+11	4.08E+11	6.87E+15	5.28E+14	
LiF-NaF:Lu							
Unsintered	<i>b</i>	2	2	1.26	1.66	2	0.98
	<i>E</i>	1.08	1.1	1.15	1.6	1.77	
	<i>Tmax</i>	87.67	132.12	165.71	207.20	257.96	
	<i>s</i>	5.27E+14	1.50E+13	4.78E+12	2.04E+16	2.11E+16	
Sintered	<i>b</i>	1.16	1	1.21	1.04	2	1.13
	<i>E</i>	0.89	0.93	1.5	1.6	1.94	
	<i>Tmax</i>	84.51	163.22	201.30	229.62	259.51	
	<i>s</i>	1.18E+12	1.80E+10	2.83E+15	3.47E+15	8.33E+17	
LiF-NaF:Tl							
Unsintered	<i>b</i>	2	1.5	1.13	1.38	2	1.65
	<i>E</i>	0.89	1.08	1.5	1.55	1.6	
	<i>Tmax</i>	93.57	140.16	190	219.92	260	
	<i>s</i>	5.35E+11	4.55E+12	7.24E+15	2.37E+15	3.63E+14	
Sintered	<i>b</i>	2	1.10	1	2	2	1.32
	<i>E</i>	0.97	0.98	1.1	1.6	1.8	
	<i>Tmax</i>	91.15	143.75	178.02	210.72	245.75	
	<i>s</i>	8.86E+12	2.47E+11	5.38E+11	1.49E+16	9.67E+16	

4. CONCLUSIONS

The undoped and rare earth-doped LiF+NaF phosphor powder was synthesized by solid state reaction, both phases for all samples were identified by the XRD analysis. Samples as synthesized, i.e., without sintering treatment was found insensitive to pre-irradiation annealing, while the sintering samples (300, 350, 400 or 500 °C) the thermoluminescent (TL) response was dependent on the annealing temperature (100-400 °C). The thermal effect of the annealing on the sintered samples gives enough sensitivity to gamma radiation obtaining good TL response. The glow peak located below 100 °C was erased with thermal bleaching at 150 °C and it improved the TL signal reproducibility up to four times. The main glow peak for all rare earth (Ce³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺ or Tl¹⁺, at 0.5 mol%) in the LiF+NaF samples was located at about 150 °C, that may be useful as dosimetric peak for dosimetry purpose. All samples showed complex glow curves compose by several glow peaks. The glow curves of the LiF+NaF phosphor were well deconvoluted by five peaks assuming the general order kinetics. The variation of the values of the kinetics order (*b*) and the activation energy (*E*) parameters may related to the broad complex glow curves for the unsintered LiF+NaF phosphors, and the overlapped glow peaks present in the glow curves. Finally, from the observed glow curves and TL characteristics of the LiF+NaF:RE phosphors make attractive to be useful in dosimetry at low doses (<50Gy). Further work is needed to identify the nature of the defects involved in the sintering samples, which modify the intensity and the shape of the glow curves.

Acknowledgments

We are gratefully to DGAPA-UNAM Mexico for support the project IN115814 - PAPIIT. Authors E. Gómez-Chayres, L.Pérez Cruz, and M.I. Gil Tolano (postdoctoral position) also acknowledge the support from CONACYT, and Programa de Posgrado en Ciencias Químicas UNAM and the Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. The authors are grateful to Benjamin Leal Acevedo and Francisco García Flores for their assistance in irradiation samples.

5. BIBLIOGRAPHY

Bonfigli F., Almaguira, S., Cedola, A., Franzini, I., Lagomarsino, S., Pelliccia, D., Montecali, R. (2010) Visible emitting color centers in lithium fluoride for X-ray imaging applications. *Radiation Measurements*, 45, 599-601.

Bos, A., Vijverberg, R., Piters, T., McKeever, S. (1992) Effects of cooling and heating rate on trapping parameters in LiF:Mg, Ti crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, 1249-1257.

García-Haro, A., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Kitis, G., Orante-Barrón, V., Castaño, V. (2013) Thermoluminescence of NaF:Eu³⁺ phosphor exposed to beta particle irradiation. *Physica Status Solidi C*, 10(2), 176-179.

Kitis, G. & Tuyn, J. (1997) Sensitivity of LiF:Mg, Tu thermoluminescence detectors after various annealing procedures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 132, 639-646.

Kitis, G., Gomez-Ros, J. & Tuyn, J. (1998).. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31, 2636-2641.

Kitis, G., Tzima, A., Cai, G., Furetta, C. (1996) Low-temperature (80-240 °C) annealing characteristics of LiF:Mg, Cu, P. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29, 1601-1612 .

Mariani, D. and Alvarez, J. (1978) Thermoluminescence in KI, KBr, NaCl and NaF crystals irradiated at room temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11, 3499-3509.

McKeever, S. (1984) Optical absorption and luminescence in lithium fluoride TLD-100. *Journal of Applied Physics*, 56, 2883-2889.

Montecali, R. (2002) Point defects in thin insulating films of lithium fluoride for optical microsystems. In: Nalwa, H.S. (Ed.), *Handbook of Thin Film Materials. Ferroelectric and Dielectric Thin Films* (pp.). CITY:AcademicPress.

Nahum, J., Wiegand, D. (1967) Optical properties of some F-aggregate centers in LiF. *Physical Review*, 154, 817-830.

Sharma, J. (1956). Thermoluminescence properties of some alkali halides. *Physical Review* 101(4), 1295-1297.

Tomita, A., Takeyasu, T, Fukuda, Y. (1996) Thermally stimulated exoelectron emission and thermoluminescence in NaF single crystals. *Radiation Protection Dosimetry*, 65, 405-408.

Yuan, X. & McKeever, S. (1988) Impurity clustering effects in magnesium-doped lithium fluoride. *Physica Status Solidi A*, 108, 545-551

Referencias

- Abdel-Kader, A., Farag, H., & Tolba, A. (1991). Thermoluminescence and storage stability of TLD-100 dosimeter irradiated with ^{60}Co -gamma rays. *Journal of Materials Science*, 26(8), 2240-2244.
- Adirovitch, E. (1956). La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallin. *Journal de Physique et le Radium*, 17, 705-707.
- ANSI. (July de 1977). Regulatory Guide 4.13. *Performance, testing and procedural specifications for thermoluminescence dosimetry: environmental applications, Revision 1*. Washington D.C., Unites States of America: Office of Standards Development.
- Ausín, V., & Álvarez-Rivas, J. (1972). Thermoluminescence and annealing of F centres in KCl gamma-irradiated at room temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5, 82-96.
- Azorín, J. (2014). Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: an overview. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, 187-191.
- Benes, O., Van der Meer, J., & Konings, R. (2007). Modelling and calculation of the phase diagrams of the LiF-NaF-RbF-LaF₃ system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31, 209-216.
- Bergman, A., & Dergunov, A. (1941). General phase diagram for the KF-LiF-NaF system. *Comp. Rend. Acad. Sci.*, 31.
- Bonfigli, F., Almaviva, S., Cedola, A., Franzini, I., Lagomarsino, S., Pelliccia, D., & Montereali, R. (2010). Visible emitting color centers in lithium fluoride for X-ray imaging applications. *Radiation Measurements*, 45, 599-601.
- Bräunlich, P. (1979). Basic Principles. En P. Bräunlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids* (págs. 1-33). Berlín: Springer-Verlag.
- Bube, R. (1960). *Photoconductivity of solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Burns, J. (1965). Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds. *Inorganic Chemistry*, 4(6), 881-886.
- Chandra, B., Lakshmanan, A., & Bhatt, R. (1982). Dependence of thermoluminescence sensitivity on temperature of irradiation in LiF (TLD-100) phosphor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 15(9), 1803-1816.
- Chandra, B., Verma, R., Bajumdar, D., & Bhatt, V. (1984). Dependence of mechanoluminescence on the microhardness and dislocation density in crystals. *Physica Status Solidi*, 83, K19-K22.
- Comins, J., & Carragher, B. (1980). First stage F-centre production in irradiated alkali halides. *Journal de Physique*, 41(C6), 166-169.
- Cruz-Zaragoza, E., Furetta, C., Marcazzó, J., Santiago, M., Guarneros, C., Pacio, M., & Palomino, R. (2016). Beta radiation induced luminescence of polycrystalline Cu-doped Li₂B₄O₇. *Journal of Luminescence*, 179, 260-264.
- Cruz-Zaragoza, E., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M., & Píters, T. (2002). Thermoluminescence properties of KCl_{1-x}KBr_x:Pb²⁺. *Radiation Protection Dosimetry*, 100(1-4), 455-458.

- Curie, D. (1963). *Luminescence in crystals*. London: Mathuen & Co Ltd.
- Daniels, F., Boyd, C., & Saunders, D. (1953). Thermoluminescence as a research tool. *Science*, *117*, 343.
- Deshmukh, B., & Moharil, S. (1985). Thermoluminescence of alkali halides doped with alkaline earth impurities. *Bulletin of Materials Science*, *7*(5), 427-457.
- Dorenbos, P. (2000). The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, *91*, 155-176.
- Fowler, W.B. (1968). En *Physics of color centers* (págs. 53-179). New York: Academic Press.
- Furetta, C. (2003). *Handbook of thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing.
- Furetta, C., Mendozzi, V., Sanipoli, C., Scacco, A., Leroy, C., Marullo, F., & Roy, P. (1995). Thermoluminescence of LiF:Cu²⁺ in radiation dosimetry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *28*, 1488-1494.
- Garlick, G., & Gibson, A. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Royal Society of London A*, *60*, 574-590.
- Glasstone, S., Laidler, K., & Eyring, H. (1941). *The theory of rate processes*. New York: McGraw-Hill.
- Gupta, A., & Rao, K. (1980). Colour centres and thermoluminescence in NaF single crystals irradiated with X-rays. *Physica Status Solidi*, *59*, 277-280.
- Halperin, A., & Braner, A. (1960). Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review*, *117*, 408-415.
- Hayes, W., & Stoneham, A. (1985). *Defects and defect processes in nonmetallic solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Horowitz, Y., & Yossian, D. (1995). Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*, *60*(1), 1-114.
- Jain, V., Kathuria, S., & Ganguly, A. (1975). Radiation damage in thermoluminescent LiF TLD phosphor. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *8*, 2191-2197.
- Johnson, W. (1941). The self-diffusion of silver. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, *143*, 107-112.
- Kamada, K., Hishinuma, K., Kurosawa, S., Yamahi, A., Shoji, Y., Pejchal, J., Yoshikawa, A. (2015). Growth and scintillation properties of Eu doped BaCl₂/LiF eutectic. *Optical Materials*, *50*, 76-80.
- Kása, I. (1990). Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Dy on grain size and activator concentration. *Radiation Protection Dosimetry*, *33*(1-4), 299-302.
- Kitis, G., & Tuyn, J. (1997). Sensitivity of LiF:Mg, Ti thermoluminescence detectors after various annealing procedures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, *132*, 639-646.
- Kitis, G., Gómez-Ros, J., & J., T. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *31*, 2636-2641.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. New Jersey: John Wiley & Sons .
- Lilley, E., & Newkirk, J. (1967). Precipitation in LiF crystals doped with MgF₂. *Journal of Material Science*, *2*, 567-582.

- Marcazzó, J., Cruz-Zaragoza, E., & Moreno, E. (2011). Development of a customized OSL reader for the characterization of irradiated foodstuff. *Book of abstracts ISSSD, XII International Symposium on Solid State Dosimetry*, 39.
- May, C., & Partridge, J. (1964). Thermoluminescence kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *Journal of Chemical Physics*, 40, 1401-1409.
- Mayhugh, M. (1970). Color centers and the thermoluminescence mechanism in LiF. *Journal of Applied Physics*, 41, 4776-4782.
- McKeever, S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge, USA: Cambridge University Press. doi:<https://doi.org/10.1017/CBO9780511564994>
- McKeever, S., & Chen, R. (1997). Luminescence models. *Radiation Measurements*, 27, 625-661.
- McKinley, A. (1981). *Thermoluminescence dosimetry. Medical physics Handbook 5*. Bristol: Adam Hilger Ltd.
- Moharil, S., & Deshmukh, B. (1979). The nature of the defects in NaF:LiF. *Radiation Effects*, 40, 157-160.
- Monteali, R. (1977). Green-red photoluminescence from colored LiF films for integrated active devices. *Journal of Luminescence*, 72-74, 4-6.
- Monteali, R. (2002). Point defects in thin insulating films of lithium fluoride for optical microsystems. En H. Nalwa, *Handbook of Thin Film Materials, Ferroelectric and Dielectric Thin Films* (págs. 399-431). San Diego: Academic Press.
- Nafsin, N., & Castro, R. (2017). Direct measurements of quasi-zero grain boundary energies in ceramics. *Journal of Material Research*, 32(1), 166-173.
- Nahum, J., & Wiegand, D. (1967). Optical properties of some F-aggregates centers in LiF. *Physical Review*, 154, 817-830.
- Pagonis, V., Kitis, G., & Furetta, C. (2010). *Numerical and practical exercises in thermoluminescence*. Singapore: World Scientific.
- Puppalwar, S., Dhoble, S., Lochab, S., & Kumar, A. (2012). Luminescence characteristics of Eu and Ti doped LiNaF₂ phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 285, 6-10.
- Randall, J., & Wilkins, M. (1945). Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society of London*, 184, 390-407.
- Randall, J., & Wilkins, M. (1945). Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London*, 184, 366-389.
- Sagastibelza, F., & Álvarez-Rivas, J. (1981). Thermoluminescence in LiF (TLD-100) and LiF crystals irradiated at room temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(981), 1873-1889.
- Sangster, J., & Pelton, A. (1985). Phase diagram and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halides systems having common ions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(3), 509-561.
- Schulman, J., & Compton, D. (1962). *Color Centers in Solids*. New York: Pergamon Press.
- Seth, P., Aggarwal, S., Garg, L., Bahl, S., & Rao, S. (2012). Role of Mg in the thermoluminescence of LiF crystals grown by edge defined film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 278, 46-49.

- Smakula, A., Maynard, N., & Repucci, A. (1963). Color Centers in Mixed Crystals of Alkali Halides. *Physical Review*, 130(1), 113-119.
- Smith, W., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (4ta ed.). Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana.
- Somma, F., Montereali, R., Santucci, L., Lozzi, L., Passacantando, M., Cremona, M., Nunes, R. (1997). Structural and optical properties of alkali halide multilayer LiF:NaF films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3), 1750-1754.
- Sunta, C. (2015). *Unraveling thermoluminescence*. New Delhi: Springer.
- Townsend, P. (1982). Electron and photon sputtering of alkali halides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 198(1), 9-15.
- Wachter, W., Vana, N., & Aiginger, H. (1980). The influence of hydroxyl ions on the thermoluminescence properties of LiF:Mg,Ti. *Nuclear Instruments and Methods*, 175(1), 21-23.
- Wells, A. (1984). *Structural Inorganic Chemistry* (5ta ed.). Oxford: Clarendon Press.
- Wiedemann, E., & Schmidt, G. (1895). *Annalen der Physik und Chemie Neue Folge*, 604.
- Yamazaki, A., Watanabe, K., Uratani, A., Iguchi, T., Kawaguchi, N., Yanagida, T., Yoshikawa, A. (2011). LiF/CaF₂/LiBaF₃ ternary fluoride eutectic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods A*, 652, 435.
- Zakaria, D., Mahiou, R., Avignant, D., & Zahir, M. (1997). Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of beta-NaEuF₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 257, 65-68.