



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

SÍNTESIS Y PROPIEDAD DE LUMINISCENCIA DEL METABORATO DE ZINC $Zn(BO_2)_2$ DOPADO CON IONES DE TIERRAS RARAS EXPUESTOS A RADIACIÓN IONIZANTE

EXAMEN DE GRADO
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. en C. GUILLERMINA CEDILLO DEL ROSARIO

TUTOR PRINCIPAL
DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD UNIVERSITARIA CD. MX. NOVIEMBRE DE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

Como dice el refrán sufí, la gratitud es la felicidad que el corazón siente cuando la bondad le es secundada.

Dedico este trabajo con cariño y agradecimiento profundo a Dios, a mi familia, a todas las personas y doctores que me apoyaron para poder concluir mis estudios de doctorado.

A la memoria de mi padre, por ser un gran apoyo en mis primeros años de licenciatura y mi maestro para llegar a esta etapa de mi vida.

A mi madre, la mujer que me inculcó valores, me educó y forjó mi carácter. Gracias señora hermosa por los consejos, el amor incondicional y su capacidad para comprenderme y apoyarme cuando lo necesito. Gracias por mostrarme que la perseverancia y una buena actitud siempre se imponen ante las situaciones más difíciles y complicadas; así se trate de un carcinoma en la cara.

A mi familia: hermanos y hermana, sobrinas, sobrinos, amigas, amigos gracias por alegrar mis días.

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyarme con una beca (202043) durante mis estudios de doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM-UNAM).

Gracias al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) UNAM por los recursos adicionales para la obtención de material de laboratorio y viáticos e inscripción a un congreso de la especialidad (ISSSD-2015).

Este proyecto de tesis también fue financiado parcialmente con apoyo del PAPIIT-DAGAPA UNAM a través de los proyectos IN115814 e IN112617. Así también gracias al CONACYT por haber financiado la adquisición del Gammacell-3000 de Cesio-137 mediante un proyecto del Dr. Epifanio Cruz en 2015 y que permitió también las irradiaciones de muestras de esta tesis.

Agradezco especialmente a mi hermano Marcelino Cruz Cedillo Del Rosario por el valioso apoyo económico que me dió en préstamo.

Quiero expresar una profunda gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM); particularmente agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) por darme la oportunidad de pertenecer a esta máxima casa de estudios y por la educación de calidad que recibí a través de los investigadores y técnicos académicos del Instituto de Ciencia e Ingeniería de los Materiales (IIM), Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) e Instituto de Física (IF) que contribuyeron con su ayuda sincera y desinteresada a mi formación como doctora.

Así mismo agradezco, al laboratorio de materiales nanoestructurados del IIM-UNAM, a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica - laboratorio de Luminiscencia y Dosimetría del ICN-UNAM, también al laboratorio de Propiedades Ópticas - Luminiscencia del IF-UNAM, gracias por permitirme utilizar sus instalaciones para la síntesis del material, irradiación y medidas experimentales necesarias para el desarrollo de este trabajo.

Aprovecho estas líneas para expresar mi gratitud a mis mentores: al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza (ICN-UNAM) por aceptar ser mi asesor, sugerir el tema de este proyecto de investigación doctoral y las discusiones largas durante el desarrollo de este trabajo. Al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez (IF-UNAM) y Dr. José Manuel Hernández Alcántara (IF-UNAM) por integrar el comité tutorial de mis estudios de doctorado, gracias por compartirme de su experiencia y conocimientos, y por la infinita paciencia que tuvieron conmigo. Espero no defraudarlos.

Agradezco al Dr. Enrique Camarillo García (IF-UNAM) los comentarios adicionales y atinados en

las exposiciones orales presentadas durante el doctorado y su gran paciencia durante la revisión del manuscrito de esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Manuel García Hipólito por su apoyo incondicional en la síntesis del material y brindarme las facilidades para hacer posible la caracterización de las muestras mediante DRX y SEM/EDS, pero sobre todo por su amistad sincera.

Agradezco a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (IIM-UNAM), Técnica Académica del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por el excelente trabajo y apoyo en la caracterización con rayos-X. Gracias también por el adiestramiento en el uso del Difractómetro Bruker D8 Advance.

Muchas gracias, al Dr. Omar Novelo Peralta y Fis. Josué Esaú Romero Ibarra, del (IIM-UNAM), por su invaluable ayuda, excelente trabajo en la caracterización de las muestras con Microscopía Electrónica de Barrido y EDS.

Expreso mi agradecimiento al M. en C. Benjamín Leal Acevedo y al Fís. Francisco García Flores (ICN-UNAM) por su invaluable ayuda en las irradiaciones de las muestras, cuyo apoyo fue muy valioso durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

Doy las gracias al M. en C. Jorge Barreto Rentería (IF-UNAM), Técnico Académico del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica por el gran apoyo e instrucción en el uso del equipo de Rayos X para la irradiación de las pastillas.

Mi gratitud y agradecimiento a la M. en C. María Cristina Flores Jiménez por su valioso apoyo en las medidas de absorción de las muestras y por instruirme en el uso del Espectrómetro Cary 5000 UV-Vis.

Agradezco al Dr. Jesús Román López así como al Dr. Julián Marcazzo su apoyo en las medidas de radioluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.

Muchas gracias al Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero (FQ-UNAM), Dr. Epifanio Cruz Zaragoza (ICN-UNAM), Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcuza (ICN-UNAM), Dr. Enrique Camarillo García (IF-UNAM) y Dr. Juan Azorín Nieto (UAM-Iztapalapa) por aceptar el nombramiento de jurado para mi examen de grado y los comentarios durante la revisión de esta tesis.

Quiero agradecer profundamente a todos aquellos que me apoyaron cuando las cosas se pusieron difíciles para mí: a Elín Alejandro Reza Reyes (consejero universitario), Dra. Lioudmila Fomina, Dra. Maria Elena Villafuerte Castrejón, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Enrique Geffroy Aguilar, Dr. Luis Felipe Del Castillo Dávila, y a los integrantes del comité académico que me dieron la gran oportunidad de continuar con mi doctorado, infinitas gracias.

Gracias también a todos aquellos que han hecho algo bueno por mí y que tal vez he olvidado mencionarlos: a los que me dieron aliento para continuar en este proyecto de estudio que ya culminó, y a todos aquellos que estaban ahí cuando más los necesité. Muchas gracias por todo.

Índice

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Motivación	7
1.4. Objetivos	7
1.5. Marco de la tesis	8
1.6. Importancia del proyecto	9
1.7. Logros de la investigación y posible aplicación del proyecto	10
2. CONCEPTOS BÁSICOS	12
2.1. El boro y algunos de sus compuestos	12
2.2. Metaborato de zinc	13
2.3. Crecimiento de cristales	15
2.4. Defectos en sólidos cristalinos	16
2.4.1. Centros de color	18
2.5. Teoría de bandas y el fenómeno de luminiscencia	20
2.6. Termoluminiscencia (TL)	22
2.7. Modelo de cinética de orden general para la TL	24
2.8. Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)	27
2.9. Radioluminiscencia (RL)	30
3. MATERIALES Y MÉTODOS	34
3.1. Síntesis del metaborato de zinc	34
3.1.1. Reactivos	34
3.1.2. Preparación de la disolución para el metaborato de zinc no dopado y dopado, y métodos de la síntesis del material	34
3.1.3. Método de Evaporación del Solvente	36
3.1.4. Método de Coprecipitación	37

3.2. Análisis de la muestra	39
3.3. Protocolo para las medidas de TL	40
3.4. Fuentes de radiación	41
3.5. Medidas de termoluminiscencia y radioluminiscencia	42
3.6. Espectroscopía óptica	43
3.7. Equipo para las medidas de luminiscencia ópticamente estimulada y Radioluminiscencia	44
3.8. Equipo de rayos-X para exponer las pastillas $Zn(BO_2)_2$ dopado con iones Tb^{3+} y Ce^{3+}	46
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. Efecto de la temperatura de la síntesis y fases del metaborato de zinc	48
4.2. Selección del templado térmico:	51
4.2.1. $Zn(BO_2)_2$	51
4.2.2. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	53
4.2.3. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	54
4.3. Análisis DRX, caracterización SEM/EDS, distribución del tamaño de partículas y curva de brillo TL:	56
4.3.1. $Zn(BO_2)_2$	56
4.3.2. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	66
4.3.3. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	69
4.4. Comparación de las curvas de brillo para el metaborato de zinc no dopado y dopado con iones Tb^{3+} y Ce^{3+}	72
4.5. Difractogramas de la síntesis reproducida de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %]	75
4.6. Dosis-Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	77
4.7. Reproducibilidad TL:	80
4.7.1. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	80
4.7.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]	81
4.8. Blanqueo térmico:	83
4.8.1. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	83
4.8.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]	85

4.9. Fading o decaimiento de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	86
4.10. Reproducibilidad TL con blanqueo térmico para $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]	89
4.11. Dosis-respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] irradiados con ^{60}Co , e índice de superlinealidad:	89
4.11.1. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]	89
4.11.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]	95
4.12. Dosis-respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiados con $^{90}Sr/^{90}Y$ y cálculo del índice de superlinealidad	100
4.13. Dosis-respuesta $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiados con radiación gamma y beta	103
4.14. La respuesta termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2mol %] irradiado con ^{60}Co con y sin blanqueo térmico	107
4.15. Dependencia de la respuesta termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con el tamaño de partículas	108
4.16. Absorción óptica de $Zn(BO_2)_2$ dopado con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+}	111
4.17. Blanqueo óptico del metaborato de zinc dopado con iones de Tb^{3+} [0.5 mol %] . . .	114
4.18. Selección de la mejor respuesta de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	115
4.19. Dosis-respuesta de OSL para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]	116
4.20. Reproducibilidad de la OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]	119
4.21. Medidas de fading de la OSL para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]	120
4.22. Correlación entre la señal TL y la OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]	121
4.23. Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2$ dopado con diferentes concentraciones de Tb^{3+} y Ce^{3+} , irradiadas con rayos-X (^{55}Fe)	123
4.24. Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ a la concentración de 2 mol %, irradiadas en un equipo de rayos-X.	124
4.25. Deconvolución o ajuste de la curva de brillo TL	128
4.26. Espectros de emisión radioluminiscencia de $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-2 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 y 2 mol %].	131

5. CONCLUSIONES

135

APÉNDICES:	139
A. GLOSARIO	139
B. ACRÓNIMOS	143
C. RESPUESTA TL DEL $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] PREPARADO POR CO- PRECIPITACIÓN.	144
D. TABLAS DE DATOS EDS	145
E. ESTADÍSTICA DE LAS MEDIDAS: TL, OSL Y RL	150
F. CURVAS DE BRILLO DE $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol%] OBTENIDAS CON DIFE- RENTES FUENTES	152
G. ALGORITMO COMPUTACIONAL	153
H. ARTICULOS	I

Índice de figuras

1.	Red entrelazada: (a) borato de litio, (b) tetraborato de litio.	13
2.	Iones: (a) catión zinc (Zn^{2+}), (b) anión metaborato o grupo $(BO_2)_2^{2-}$, (c) Red iónica del metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$	14
3.	Defectos puntuales: par Schottky e intersticio Frenkel.	17
4.	Centros de color. Figura modificada [Henderson, 1972].	19
5.	Representación del modelo simplificado de bandas de energía (Vij, 1998).	20
6.	Esquema de las transiciones de absorción óptica en un aislante para el fenómeno de la OSL (McKeever, 2001). (1) Transición banda banda de los electrones de valencia; (2) formación del excitón; (3) ionización de los defectos; (4) ionización de las trampas que corresponden a impurezas; (5) transiciones intrabanda.	28
7.	Fenómenos de RL, TL y OSL (Marcazzó et al, 2012). En el diagrama, las líneas horizontales representan los niveles de energía dentro de la banda prohibida y las flechas son las transiciones que experimentan las cargas involucradas en los procesos. P_R es la probabilidad de recombinación de los electrones con los huecos libres. El centro de recombinación es CR. La concentración de electrones y huecos se representa por e y h respectivamente. n_1 y n_2 representan las concentraciones de electrones en las trampas interactivas #1 y #2, respectivamente. Las probabilidades de que el electrón de la BC sea atrapado por la trampa #1 y #2 se representa por β_1 y β_2 . P_1 y P_2 son las probabilidades de que los electrones sean liberados térmicamente de sus respectivas trampas.	31
8.	Estructuras de Lewis de los reactivos de partida cuyos nombres son aceptados por la IUPAC.	35
9.	Esquema general de la onda electromagnética incidente, de intensidad (I_o), que interacciona con el sólido. El haz se atenúa en su trayectoria dentro de la muestra y una fracción de I_o es reflejada (I_R), emitida (I_E), absorbida (I_A), dispersada (I_S) o transmitida (I_T).	44
10.	Montaje experimental para medir RL y OSL. (a) Lector OSL/RL, (b) panel de control.	45
11.	(a) Posición de las muestras dentro del capuchón. (b) Montaje experimental para irradiar pastillas con fotones-X.	46

12.	Efecto del templado térmico desde (250 a 500 °C; durante 30 min) y del tamaño de partículas sobre la propiedad termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2$, sintetizado en el intervalo de temperaturas desde (750 a 950 °C). Respuesta TL: (a) y (c); curvas de brillo: (b) y (d) para las muestras con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 a 420 μm	52
13.	Respuesta TL ((a), (c)) y curvas de brillo ((b), (d)) para la selección del tratamiento térmico idóneo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-8mol %].	54
14.	Selección de templado térmico para el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2-2 mol %]. Respuesta TL ((a), (c)) y curvas de brillo ((b), (d))	55
15.	Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a 750 °C. (a) Patrón de difracción de rayos-X que exhibe las fases $Zn(BO_2)_2$ y ZnB_4O_7 formadas en el material y (b) son los índices de miller de la red BCC. (c) Micrografía SEM que exhibe polvos de $Zn(BO_2)_2$ en forma de campanilla con superficie porosa, y (d) es el histograma del tamaño de partículas cuya mayor distribución en la muestra corresponde a las partículas con diámetro de 0.1 μm . (e) La curva de brillo TL presenta cuatro máximos en 97, 171, 264 y 334 °C.	58
16.	Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a 800 °C. (a) DRX muestra que el grado de cristalinidad relativa de ZnB_4O_7 disminuyó a 9.1 % (comparado con el 12 % de la Figura 15 (a)) y el $Zn(BO_2)_2$ sigue presente en mayor proporción; (b) índices de Miller de la BCC. (c) SEM, micrografía que presenta polvos de forma granular, irregular y menor presencia de poros; (d) la mayor distribución de tamaño de partículas presentan diámetros de 0.1 μm cuya frecuencia se incrementó hasta en un 82 % comparado con la Figura 15 (d)). (e) La señal TL presenta un pico principal en 95 °C, dos picos más en 160 y 250 °C.	59
17.	Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a 900 °C. (a) Patrón de difracción de rayos-X que indica la presencia de las fases de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn_4O(BO_2)_6$; (b) índices de Miller del metaborato de zinc. (c) La Micrografía SEM que muestra polvos granulares, irregulares y de tamaño variable, (d) histograma del tamaño de partículas, cuya distribución es mayor para las partículas con diámetros de 0.25 μm . (e) La curva de brillo TL presenta tres picos en 78, 150 y 200 °C.	62

18. Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $950\text{ }^\circ C$ durante 16 h (L2). (a) Difractograma que indica la presencia de una sola fase cristalina; el $Zn(BO_2)_2$, (b) índices de Miller de $Zn(BO_2)_2$. (c) Imagen SEM de la muestra en polvos cuya forma es más simétrica y (d) el histograma del tamaño de las partículas que presenta la mayor distribución para granos con diámetros de $0.5\ \mu m$. (e) La curva de brillo TL que presenta tres picos en: 75, 145, $240\text{ }^\circ C$. Con base en este análisis realizado se encontró que los polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $950\text{ }^\circ C$ presentan una sola fase cristalina. 63
19. Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $950\text{ }^\circ C$ durante 16 h (L4). (a) Difractograma que indica la presencia de la fase $Zn_4O(BO_2)_6$, (b) índices de Miller de $Zn_4O(BO_2)_6$. (c) Imagen SEM donde se observan pequeñas partículas granulares y enormes partículas con cara plana, (d) el histograma del tamaño de partículas muestra que la mayor distribución corresponde a las partículas con diámetros de $1\ \mu m$. (e) La curva de brillo presentó que la intensidad de la señal TL fue 10 unidades mayor comparada con la de la Figura 18 (e) que exhibe el pico de brillo principal en $153\text{ }^\circ C$ 64
20. Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] sintetizados a $900\text{ }^\circ C$ durante 16 h. (a) Las líneas de difracción de rayos-X indican la presencia de la fase $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, (b) los números son los índices de Miller. (c) Caracterización SEM, la micrografía muestra un material con partículas cúbicas, ortorrombicas y con forma poligonal irregular; (d) es la distribución del tamaño de partículas, donde el valor mayor corresponde a las partículas dimensionadas con un diámetro de $0.5\ \mu m$. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] muestra que el pico de brillo principal está en $151\text{ }^\circ C$ 67
21. Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] sintetizados a $900\text{ }^\circ C$ durante 16h. (a) Difractogramas que muestra la fase de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, (b) índices de miller de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$. (c) La imagen del área barrida con SEM muestra polvos con aglomerados de partículas porosas con cara plana y superficie rugosa, (d) histograma donde la mayor frecuencia corresponde a las partículas sólidas dimensionadas con un diámetro de $0.25\ \mu m$. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] muestra un pico principal en $156\text{ }^\circ C$ 68

22.	Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] sintetizados a 900 °C durante 16 h. (a) Las líneas de difracción de rayos-X muestran la fase de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, (b) difractograma que indica los respectivos índices de Miller. (c) Micrografía SEM que muestra partículas de diferentes tamaños, con caras planas; (d) histograma de la estimación de la distribución del tamaño de partículas donde se observa que el dato que tiene mayor frecuencia corresponde a partículas con un diámetro de 0.25 μm . (e) En la curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] se observó que el pico principal se localiza a 140 °C.	70
23.	Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] sintetizados a 900 °C durante 16 h. (a) El patrón de difracción de rayos-X muestra la fase de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, (b) difractograma indexado, los números son los índices de Miller. (c) Micrografía SEM evidencia partículas con geometría poligonal irregular. (d) El histograma del tamaño de partículas con diámetros de 0.1 μm indica el mayor porcentaje. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] presentó el pico principal en ~ 140 °C. .	71
24.	Comparación de las curvas de brillo: (a) $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y (b) de 74 a 420 μm ; (c) $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y (d) de 74 a 420 μm	73
25.	Patrones de difracción de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %]. Los lotes del material sintetizados por primera y segunda vez fueron etiquetados como ZBL11 y ZBL22, respectivamente. La síntesis fue reproducida en el mismo laboratorio.	75
26.	Difractogramas DRX de la reproducibilidad de la síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %].	76
27.	Curvas de brillo y área integrada (respuesta TL) de los polvos $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], irradiados a diferentes dosis (0.025-50 Gy) de ^{60}Co con partículas $\leq 74 \mu m$ (a), (b); de 74 a 420 μm (c), (d).	78
28.	Curvas de brillo y área integrada (respuesta TL) de los polvos $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %], irradiados a diferentes dosis (0.025-50 Gy) de ^{60}Co . (a) y (b) Con partículas $\leq 74 \mu m$; (c) y (d) de 74 a 420 μm	79

29.	Reproducibilidad TL. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-1 mol %] para: partículas $\leq 74 \mu m$ (a), (c) y (e); con tamaño 74-420 μm (b), (d) y (f). La dosis dada fue de 5 Gy (^{60}Co del Gammacell-200).	81
30.	Reproducibilidad TL. Curvas de brillo para: (a) $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %], (b) $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] y (c) comparación de la respuesta TL.	82
31.	Blanqueo térmico. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], (a) y (b) para tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. Las figuras (c) y (d) para las muestras con partículas entre 74 - 420 μm , respectivamente.	84
32.	Blanqueo térmico. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %], (a) y (b) para tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. Las figuras (c) y (d) para las muestras con partículas entre 74 - 420 μm , respectivamente.	85
33.	Blanqueo térmico. Curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$: (a)[0.2 mol %], (b) [0.5 mol %]. (c) Comparación respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].	86
34.	Resultados de la medida de fading, o decaimiento TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-1 mol %] durante un intervalo de tiempo de almacenamiento de las muestras irradiadas a razón de dosis de 0.166 Gy/min. Curvas de brillo: (a), (b) Tb^{3+} [0.5 mol %]; (c), (d) Tb^{3+} [1 mol %]. Comparación de la respuesta TL: (e), (f) para $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] respectivamente.	88
35.	Reproducibilidad de la señal TL con blanqueo térmico (120°C por 5 min) de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$. Curvas de brillo: (a) [0.2 mol %], (b) [0.5 mol %]. (c) Comparación y ajuste para la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]	90
36.	Dosis-Respuesta de la señal TL con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-1 mol %]. Curvas de brillo para policristales: (a) y (c) $\leq 74 \mu m$, (b) y (d) 74 - 420 μm . Las figuras (e) y (f) muestran la comparación de la dosis - respuesta TL del metaborato con dos diferentes concentraciones de Tb^{3+} . Las muestras fueron expuestas a ^{60}Co del Gammacell-200.	91
37.	Índice $g(D)$ de la dosis-respuesta con blanqueo de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]: (a) $\leq 74 \mu m$, (b) 74 - 420 μm	93
38.	Factor $1/F_c$ de la dosis-respuesta con blanqueo térmico de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]: $\leq 74 \mu m$ y 74 - 420 μm	94

39. Señales TL con blanqueo térmico de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %]. Curvas de brillo para policristales: (a) $\leq 74 \mu m$, (c) 74 - 420 μm con sus respectivas dosis - respuestas TL: (b) y (d).	96
40. Señales TL con blanqueo térmico de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %]. Curvas de brillo para policristales: (a) $\leq 74 \mu m$, (c) 74 - 420 μm con sus respectivas respuestas TL en (b) y (d).	97
41. Índice $g(D)$ de la dosis-respuesta con blanqueo de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y entre 74 - 420 μm en (a) [0.2 mol %] y (b) [0.5 mol %].	98
42. Factor $1/F_c$ de la dosis-respuesta con blanqueo térmico de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74 - 420 μm . En (a)[0.2 mol %] y (b) [0.5 mol %].	99
43. (a) y (b) Curvas de brillo y respuesta TL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} [0.5 y 1 mol %]. (c) Comparación de las curvas de Brillo para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiados a 0.015Gy. El tamaño de partículas fue 74-420 μm . Se utilizó una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$ de 1 mCi.	101
44. Índices $g(D)$ de la dosis-respuesta con blanqueo de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %], 74-420 μm ; irradiado con radiación beta ($^{90}Sr/^{90}Y$). 103	
45. Dosis-respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %]. Curvas de brillo: (a) $\leq 74 \mu m$ y (b) 74 - 420 μm . (c) Comparación de la respuesta TL del metaborato de zinc dopado con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74 - 420 μm . Se utilizó una fuente de ^{60}Co . 105	
46. Señal TL del $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] con todos los tamaños de partículas. (a) Curvas de brillo y (b) dosis-respuesta TL. Se utilizó una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$ 105	
47. Comparación de las curvas de brillo (sin blanqueo parcial térmico) de las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %]: (a) $\leq 74 \mu m$ y (b) entre 74-420 μm , y (c) $Zn(BO_2)_2$ con partículas entre 74-420 μm . Los polvos fueron irradiados con fotones de ^{60}Co y radiación beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ 107	
48. Comparación curvas brillo con y sin blanqueo parcial térmico. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2mol %] (a) $\leq 74 \mu m$, (b) entre 74-420 μm y (c) $Zn(BO_2)_2$, 74-420 μm 108	
49. Curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], de la señal TL en función del tamaño de partículas 109	

50.	Absorción óptica: (a) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 a 8 mol %], (b) $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5-2 mol %], (c) comparación de las bandas de absorción en la pastilla y los polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] y (d) zoom de la figura (c) en el intervalo de longitudes de onda (480-640 nm)	112
51.	Blanqueo óptico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. (a) Curvas de brillo, (b) respuesta TL.	114
52.	Curvas de brillo OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-8 mol %] con partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74-420 μm ; estimulado mediante LED: (a) y (b) azul; (c) y (d) verde.	116
53.	Dosis-respuesta OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] estimulado mediante luz azul. Curvas de brillo OSL para: (a) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 mol %] y (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %]. (c) Dosis-respuesta OSL integrada.	117
54.	Reproducibilidad OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ estimulado mediante LED azul. Curvas OSL: (a)[4 mol %], (b)[8 mol %]. Respuesta OSL: (c) [4 mol %] y (d) [8 mol %] . . .	119
55.	Medidas del fading de la señal OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ estimulado mediante LED azul (467.5 nm). Señal OSL: (a) [4 mol %] y (b)[8 mol %]. Comparación de la respuesta OSL $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] (c)	120
56.	Comparación de las curvas TL, antes y después del decaimiento OSL. Para ello, las muestras fueron estimuladas con LED azul, previamente irradiadas a 10 Gy (^{137}Cs): (a) y (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 mol %], (c) y (d) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %].	122
57.	Señal TL de $Zn(BO_2)_2$ dopado con Tb^{3+} y Ce^{3+} irradiado con rayos-X de ^{55}Fe : (a) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [0-2 mol %], (b) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol %], (c) $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ [0-2 mol %], (d) $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ [2 mol %]. (f) Comparación $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ para una concentración [2 mol %]. Todas las muestras fueron irradiadas durante 13 y 48 h.	124
58.	Curvas de brillo TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %]; pastillas irradiadas con rayos-X: (a) 20-40 kV, (b) 30 kV. (c) Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] a rayos-X.	126
59.	Curvas de brillo TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %]; pastillas irradiadas con rayos-X: (a) 20-40 kV, (b) 30 kV. (c) Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] a rayos-X.	127

60.	Comparación de los espectros de emisión RL: (a) $Zn(BO_2)_2$, 74-420 μm ; (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %], 74-420 μm ; (c) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-2 mol %], \leq 74 μm ; (d) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 y 2 mol %], 74-420 μm	132
61.	Espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ comparados en función de la concentración [2, 4 y 8 mol %] de Tb^{3+} , muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Polvos sin selección de tamaño de partículas \leq 74 μm ; irradiados a radiación β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	133
62.	Comparación de los espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 y 2 mol %]. Polvos con tamaño de partículas; irradiados con radiación β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	134
63.	Curvas de brillo TL para la muestra $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, preparada mediante coprecipitación.	144
64.	Comparación de las curvas de brillo TL para: a) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiado con ^{60}Co , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y rayos-X, respectivamente; b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] irradiado con ^{60}Co y ^{137}Cs , respectivamente.	152
65.	Diagrama de flujo del programa utilizado para la deconvolución de las curvas de brillo TL (Furetta, 2003; Pagonis et al., 2006; Rasheedy, 1993).	153

Índice de tablas

1.	Aniones inorgánicos del boro.	13
2.	Composición elemental y masa molar del $Zn(BO_2)_2$ o ZnB_2O_4 (fórmula de Hill). . .	14
3.	Fuentes de radiación usadas para irradiar las muestras de metaborato de zinc. . . .	42
4.	Muestras de polvos policristalinos de metaboratos no dopadas; y dopadas con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} . Sintetizados en un crisol de porcelana (*) o de alta alúmina (**). R-Síntesis Repetida.	49
5.	Tamaño de la cristalita para la síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] reproducidos.	77
6.	Índice g(D) de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120 °C durante 5 min.	93
7.	Inverso del factor de calibración, F_c , de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120 °C durante 5 min.	94
8.	Índice g(D) de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120°C durante 5 min.	98
9.	Factor $1/F_c$, de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120°C durante 5 min.	99
10.	Valores del índice g(D) para los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con partículas entre 74-420 μm ; para dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120°C durante 5 min. Usando radiación β de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$	103
11.	Respuesta TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] expuesta a Rayos-X. . . .	126
12.	Respuesta TL de la pastilla de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %].	127
13.	Parámetros cinéticos del borato de zinc con Tb^{3+} [0.5 mol %] e irradiados con 5 Gy de (^{60}Co), obtenidos con el programa de deconvolución CGCD suponiendo el modelo cinético de orden general (GOK).	129

14.	Parámetros cinéticos del borato de zinc luminiscente, dopado con Ce^{3+} [2 mol %], obtenidos con el programa de deconvolución CGCD suponiendo el modelo GOK.	130
15.	Análisis SEM/EDS del metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, no dopado y dopado con iones de Tb^{3+} [0.5 a 8 mol %] y Ce^{3+} [0.2 y 0.5 mol %] a la temperatura de sinterizado ($T_S= 800$ y 900 °C) y tiempo de sinterizado (t desde 16 a 18 h).	145
16.	Estadística de los datos experimentales promedio, para la reproducibilidad TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].	150
17.	Estadística de los datos experimentales promedio, para la reproducibilidad TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].	150
18.	Cálculos estadísticos de los datos experimentales, para el blanqueo térmico de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].	150
19.	Cálculos estadísticos de los datos experimentales, para el blanqueo térmico de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].	151
20.	Análisis estadístico de los datos experimentales promedio, para el decaimiento de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].	151
21.	Cálculo de datos estadísticos para las medidas experimentales de la reproducibilidad TL con blanqueo térmico parcial de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].	151

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. Introducción

En la naturaleza las sustancias se encuentran en diferentes estados de agregación: sólido, líquido y gas. Generalmente, esta clasificación viene en el sentido de la cantidad de átomos contenidos por unidad de volumen.

Los sólidos, se sabe que tienen una densidad aproximada de 10^{23} átomos/cm³ que ocupa posiciones regular y periódicamente distribuidas y separadas entre átomos próximos, por una distancia de $\sim 2 - 4 \text{ \AA}$. Los portadores de carga que interactúan con fuerzas atractivas y repulsivas (Ruiz Mejía, 1987), dan lugar a que la materia en estado sólido tenga algunas propiedades específicas que se pueden deducir a partir de la solución a la ecuación de Schödinger (Ashcroft y Mermin, 1976).

Para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas o mecánicas es importante tomar en cuenta que los sólidos se clasifican en amorfos o cristalinos por tener una estructura que se repite con un patrón regular de corto o de largo alcance, respectivamente. De acuerdo a su resistividad, el material cristalino se comporta como conductor, semiconductor o aislante (Askeland y Phulé, 2004). En términos de sus propiedades pueden ser transparentes u opacos a la luz visible; o bien duros o suaves; frágiles o dúctiles.

Materiales en estado sólido como la sal común, la calcita, los boratos y algunos compuestos sintetizados en el laboratorio, presentan composición química cuya complejidad depende del anión o grupos aniónicos del compuesto. En conjunto con su sistema cristalino permiten que el material tenga propiedades físicas y químicas que los clasifican dentro de los materiales luminiscentes (Blasse, 1994; Vij, 1998) en el visible.

En general, un material luminiscente es un sistema que emite luz cuando es excitado por alguna forma de energía como radiación ionizante, luz, calor, presión, u otra (García et al., 2005). Estos materiales se llaman “fósforos”. El Metaborato de zinc $-\text{Zn}(\text{BO}_2)_2-$, un fósforo nanocristalino (Shim et al., 2015), polimorfo, dieléctrico, transparente a la luz; tiene propiedades luminiscentes y dosimétricas sensibles a ciertos parámetros que se requieren para satisfacer aplicaciones específicas. En particular, un dosímetro termoluminiscente (o TLD, por su acrónimo en Inglés) es aquel material que tiene una dosis-respuesta TL lineal, además la señal TL emitida es proporcional a la energía de radiación ionizante que irradió a la muestra y tiene un insignificante decaimiento de la señal TL a temperatura ambiente, o fading (Cameron et al., 1968; McKinlay, 1981).

Desde la selección del método de sinterización se controlan parámetros como la temperatura y el tiempo de la síntesis. Adicionalmente, cuando se trabaja con disoluciones, la presión y concentración de impurezas también se deben tomar en cuenta porque el punto de ebullición se ve directamente afectado por la presión, mientras que el punto de fusión es afectado por el contenido de impurezas. De esta manera las sustancias con menor pureza tienden a un punto de fusión más alto.

Este proyecto comienza con la síntesis del compuesto metaborato de zinc no dopado y dopados por separado con iones de terbio y cerio. Las muestras de estudio se analizaron mediante dos métodos de caracterización DRX y SEM con detector de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). El trabajo de investigación se enfoca en el estudio de las propiedades de radioluminiscencia (RL), termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (por sus siglas en Inglés, OSL) de $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ (0.5 - 8 mol %) y $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ (0.2 - 2 mol %) y con la finalidad de proponer que el metaborato de zinc con las síntesis referidas en este trabajo, sea también utilizado como dosímetro TL y de OSL.

1.2. Antecedentes

Desde la propuesta presentada por Schulman et al (1967) sobre el tetraborato de litio, $Li_2B_4O_7 : Mn$, este compuesto fue aceptado como dosímetro termoluminiscente para la radiación ionizante, por sus propiedades TL.

En la actualidad, los materiales más populares que exhiben TL son: el fluoruro de litio (LiF), el tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$), el sulfato de calcio ($CaSO_4$) y el fluoruro de calcio (CaF_2).

Estos y otros materiales TL se siguen estudiando y sintetizando, como el $BaSO_4 : Dy$ (González et al., 2007), $CaSO_4 : Dy$ (Azorín et al., 1984), LiF:Mg,Ti (Budd et al., 1979; Cruz-Zaragoza et al., 2011(10)), NaCl y KCl-KBr co-dopados (Ortiz Morales et al., 2006; Cruz-Zaragoza et al., 2011(2); Cruz-Zaragoza et al., 2009; Cruz-Zaragoza et al., 2006) o, los tetraboratos dopados con diferentes iones de alcalinos o alcalinotérreos (Li, Mg, Ca, Sr, Ba). Los compuestos mencionados anteriormente, presentan propiedades termoluminiscentes y propiedades dosimétricas que se han investigado poniendo énfasis para utilizarlos en dosimetría de la radiación ionizante (Schulman et al., 1967; Paun et al., 1977; Takenaga et al., 1980; Sabharwal y Sangeeta, 1998; Soramasu y Yasuno, 1996; Furetta et al., 2000; Santiago et al., 2001; Guarneros-Aguilar et al., 2013). Las características que se identifican son: curva de brillo de la respuesta TL, reproducibilidad de la señal, reutilización

del material, linealidad de la dosis-respuesta, decaimiento de la señal TL con el tiempo (fading), blanqueo (parcial o total) térmico, sensibilidad a la radiación gamma, beta, rayos X, etc.

Otra característica importante en un material útil para la dosimetría termoluminiscente, es el número atómico efectivo (Z_{eff}) (Furetta, 2003). Particularmente, si el objetivo es realizar una estimación de la dosis absorbida en tejidos humanos es importante que el Z_{eff} sea de 7.4, es decir, semejante al tejido humano (Bos, 2001; Annalakshmi et al., 2011). En este sentido, el Z_{eff} también es apropiado para evitar la sub o sobreestimación de la dosis medida en los servicios de radiodiagnóstico o radioterapia, ya que de no ser considerado puede ocasionar una exposición poco razonable o una medida de la dosis difícil de justificar.

La otra propiedad importante es la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) que se utiliza como método para determinar la dosis absorbida en materiales, después de su exposición a la radiación ionizante (McKeever, 2001). La OSL se pone de manifiesto en los aislantes eléctricos o semiconductores tales como las perovskitas y algunos óxidos dopados con metales alcalinotérreos (Mg, Ti, Mn) o con iones de tierras raras (Dy, Tb, Ce, Eu), así como en el ZnO o el Al_2O_3 (Bøtter-Jensen et al., 2003). Esta respuesta del material se debe a la activación óptica de algunas trampas o estados meta-estables sensibles a la luz.

Estas propiedades se pueden estudiar gracias a defectos existentes en el cristal, como las vacancias, las mismas que pueden ser incrementadas mediante un tratamiento térmico, como el templado. Dicho templado consiste en someter el cristal a una temperatura de 400 °C durante 30 min y después enfriarlo súbitamente a temperatura ambiente. Seguidamente, el cristal es irradiado y posteriormente se mide la respuesta TL.

De acuerdo con la Teoría de Bandas de los sólidos, una radiación de alta energía, como la radiación ionizante produce transiciones electrónicas desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) generando electrones y huecos libres. Los electrones y huecos son portadores de carga que viajan en la BC y BV, respectivamente, hasta que se recombinan entre sí y dan lugar a la TL u OSL, o son atrapados en los estados metaestables que se caracterizan por ser estados de mínima energía y que corresponden a estados de equilibrio termodinámico presentes en la banda prohibida (gap) del sólido cristalino. Las trampas ocurren por los defectos puntuales tales como defectos (Schottky o Frenkel) o son generados por los iones impureza introducidos en el sólido, desde la síntesis. Además, si la muestra sólida es irradiada con un haz de radiación ionizante; las partículas o fotones interactúan con la muestra, la penetran e interactúan con sus electrones,

átomos o defectos mediante diferentes procesos físicos como: efecto fotoeléctrico, efecto Compton o producción de pares. El efecto predominante de estos fenómenos físicos se puede apreciar durante el proceso de atenuación, que está en función de la energía del haz de radiación y el Z_{eff} del sistema irradiado.

El óxido de zinc (ZnO) tiene un Z_{eff} de 21.60 (Kurudirek et al., 2015) y gap muy amplio de 3.3 eV (Srikant et al., 1998) a temperatura ambiente y gracias a la presencia de defectos intrínsecos y extrínsecos tiene la propiedad de luminiscencia en el visible. Recientemente en el fenómeno de Luminiscencia se ha observado que la emisión depende en gran medida del método de síntesis del material, y en consecuencia de la morfología, el tamaño de la partícula, el comportamiento estructural o tipo de defectos generados y la concentración de las impurezas dopantes en la matriz del material (Cruz-Zaragoza et al., 2009; Pal et al., 2006). De resultados preliminares en ZnO expuesto a radiación ionizante, se ha observado que las emisiones TL dependen de las propiedades físicas, como el tamaño de la cristalita. Que el tamaño de grano sea del orden de micras o nanos, hace referencia específicamente a los micro y nanomateriales (Norton et al., 2004; McKeever et al., 1995). El ZnO, es uno de los materiales que fue inicialmente estudiado por sus propiedades de conductividad (Collins et al., 1958) y recientemente ha llamado de nuevo la atención y está siendo analizado ampliamente por sus aplicaciones (Özgür et al., 2005) tales como: en optoelectrónica, nanodispositivos, sensores, transductores, diodos emisores UV altamente flexibles considerados en proyectos en desarrollo de tecnología óptica del Gobierno Alemán, celdas solares altamente estructuradas y aplicaciones biomédicas.

Los tetraboratos son nano fósforos y entre sus propiedades se ha encontrado que tienen un número atómico efectivo muy cercano a las de los tejidos blandos ($Z_{eff} = 7.4$), presentan una buena sensibilidad TL en función de la energía del fotón gamma, X o partícula beta de la radiación incidente, además su dosis-respuesta tiene un comportamiento casi lineal. Estas características hacen del tetraborato, un fósforo interesante que ofrece la posibilidad de investigar los mecanismos de su luminiscencia térmica y ópticamente estimulada (TL y OSL). La eficiencia de estas propiedades valida al fósforo como un material ideal para la dosimetría de la radiación en general. Desafortunadamente, un grupo de investigadores ha observado una variabilidad en las características TL, linealidad de la dosis respuesta e intensidad TL (Driscoll et al., 1981, Driscoll et al., 1986). Sin embargo, otros investigadores han trabajado en el incremento de la sensibilidad de los tetraboratos y encontraron que la propiedad TL del compuesto, se ve influenciada mediante dopantes o

co-dopantes que pueden actuar como centros luminiscentes (Takenaga et al., 1980; Lorrain et al., 1986; Prokic', 2000).

En el tetraborato de litio (Prokic', 2001) para incrementar la intensidad TL, se han utilizado, con éxito, iones de cobre como dopantes del material. De manera similar, en el tetraborato de magnesio dopado con Mn, Dy y Tm se mejoró la sensibilidad co-dopándolo con Li (Prokic', 2000; Furetta et al., 2000).

Actualmente algunos autores han reportado que el metaborato de zinc sintetizado mediante diferentes métodos (Li et al., 2007; Annalakshmi et al., 2014; Kucuk et al., 2013; Kucuk et al., 2015) y sujeto a diferentes procesos de recocido mejoró el grado cristalino del material. Es importante mencionar que el recocido o annealing, el cual es un proceso que consiste en dar un tratamiento térmico desde cero hasta una temperatura fija, durante un intervalo de tiempo y después enfriarlo lentamente. Mediante los procesos térmicos eficaces se intenta prolongar la vida de los materiales para utilizarlos durante un mayor periodo de tiempo. La reutilización es otra condición para que un material pueda ser propuesto como dosímetro TL.

Un sistema interesante es el metaborato de zinc dopado con tulio (Tm) (Annalakshmi et al., 2014) en el cual la curva de brillo exhibe el pico principal dosimétrico con un máximo en ~ 300 °C y de intensidad veinte veces más que la del LiF:Mg,Ti, el cual es un dosímetro comercial.

Cuando el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ fue expuesto a radiación beta; el pico principal tiene un máximo en aproximadamente 230 °C cuya intensidad aumenta a medida que se incrementa la dosis (Kucuk et al., 2015). En el caso del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} la TL está asociada con las transiciones electrónicas 4f-5d y 4f-4f de los iones de Tb^{3+} cuyas bandas de emisión están en aproximadamente 490, 543, 584 y 620 nm (Li et al., 2007). Afortunadamente, el metaborato tiene una ventaja importante sobre el fluoruro de litio (LiF:Mg,Ti) ya que este último presenta una estructura compleja en su curva de brillo y requiere la aplicación de tratamientos térmicos complicados (varios annealing), necesarios para su reutilización.

Hay relativamente pocos fósforos orgánicos o materiales naturales que se utilizan como TLD, por ejemplo, el CaF natural que se usa en la India como dosímetro nacional debido a su gran riqueza mineral. Entre los materiales sintéticos, los más utilizados, por su equivalencia con el tejido ($Z_{eff} = 7.4$) son fluoruro de litio (LiF), óxido de berilio (BeO), tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$) y el borato de magnesio ($MgO \times nB_2O_3$). Por su Z_{eff} grande (>7.4) y su alta sensibilidad a las radiaciones ionizantes podemos mencionar al fluoruro de magnesio (MgF₂), la alúmina (Al_2O_3),

pirofosfato de sodio ($Na_4P_2O_7$), ortosilicato de magnesio (Mg_2SiO_4), la familia de las perovskitas (ABX_3), la fluorapatita ($Ca_5F(PO_4)_3$), la familia de los sulfatos fosfatos (Por ejemplo, como el $Na_5(PO_4)SO_4 : Ce$), el fluoruro de calcio (CaF_2), la familia de los dihalogenuros (AXY) (Furetta, 2003; Azorín et al., 1993).

En general, los compuestos mencionados anteriormente, también son llamados materiales centelleadores porque emiten fotones de luz mientras absorben la energía de la radiación ionizante (α , β , γ) que incide en ellos. Esta emisión de fotones de luz es el fenómeno conocido como Radioluminiscencia (RL); que tiene lugar durante la irradiación, es proporcional a la razón de dosis dada al material y es una propiedad que sirve como método de datación (Santiago et al., 1998; Krbetschek y Trautmann., 2000; Santiago et al., 2001). Adicionalmente, la radioluminiscencia se ha utilizado en señalización y relojería; también se han propuesto algunos materiales naturales y sintéticos como sistemas para la medida de la RL para la dosimetría y protección contra las radiaciones (Petó y Kelemen, 1996; Aznar, 2005).

El método de la RL se ha venido usando cada vez mas en dosimetría de la radiación porque tiene una gran ventaja, en el fenómeno de la radioluminiscencia las medidas se realizan en tiempo real. Con estos antecedentes, se propone sintetizar y caracterizar el metaborato de Zinc $Zn(BO_2)_2$ y estudiar sus propiedades TL, RL y de OSL. Este material es de sumo interés en el uso para dosimetría de la radiación mediante el uso de los fenómenos TL y OSL. La bibliografía científica en propiedades de dosimetría termoluminiscente y óptica de los sólidos dopados con impurezas de una y doble valencia y sobretodo los resultados preliminares en ZnO fueron muy motivantes para proponer este proyecto donde se ha estudiado a profundidad las propiedades de luminiscencia del $Zn(BO_2)_2$ sin dopar y dopados por separado con los iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} . Se confía en obtener buenos resultados en la síntesis del material si se prepara con un método convencional como es el método evaporación del solvente, con un flujo de aire moderado y a una temperatura menor a 1000 °C. La síntesis a alta temperatura (1000 °C) ofrece obtener productos con buen grado cristalino y tamaños nano y micrométrico, que mejoran las respuestas y propiedades TL y OSL para dosimetría de radiación ionizante. También se espera que el material logre ser un buen detector y ofrezca buena información dosimétrica personal en campos de radiación donde se utilizan isótopos ya sea en irradiadores o ante fuentes relativamente pequeñas; como en los irradiadores industriales que procesan alimentos para sanitización o en ambientes de dosis bajas como en plantas nucleares o bien en dosimetría ambiental y en control de dosis en depósitos de materiales radiactivos en donde

las dosis pueden ser elevadas o bajas. Dado que se hará una preparación y estudio sistemático del material, puede ofrecer también aplicaciones de dosimetría en radioterapia (<2 Gy) y en determinación de dosis bajas menores a 100 Gy.

También se estudiará la propiedad del compuesto metaborato de zinc $Zn(BO_2)_2$ para investigar si es posible lograr alta eficiencia TL y OSL. En este trabajo de tesis se determinó y se siguió un método protocolario en la preparación del material así como un proceso de análisis para la caracterización de las muestras.

También se realizó dosimetría con la solución de Fricke para determinar la razón de dosis de las fuentes radiactivas, sobretodo las de alto campo de radiación que se utilizaron para la irradiación de las muestras en este estudio.

1.3. Motivación

Las motivaciones principales para este proyecto de investigación fueron: estudiar el metaborato de zinc por sus potenciales aplicaciones en dosimetría de radiación ionizante en un intervalo de dosis (0.5 - 50 Gy) y la búsqueda de las curvas de brillo de las propiedades de: termoluminiscencia, radioluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada; características imprescindibles para un material termoluminiscente. El estudio de las propiedades dosimétricas del metaborato de zinc también es parte importante del desarrollo del proyecto sobre materiales luminiscentes y dosimétricos que se desarrollan en el Instituto de Ciencias Nucleares, en la Universidad Nacional Autónoma de México.

1.4. Objetivos

La parte principal de este proyecto de investigación fue sintetizar polvos policristalinos del compuesto metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, sin dopar y dopados, por separado, con diferentes concentraciones de iones de cloruro de terbio (III), $TbCl_3$ (0.5 – 8 mol %) y cloruro de cerio (III), $CeCl_3$ (0.2 – 2 mol %) mediante el método evaporación del solvente. Buscar que las partículas del material posean características cristalinas, presenten fase homogénea cristalina, de tamaño nano y que al adicionar la tierra rara en la matriz policristalina exhiba propiedades luminiscentes de alta intensidad.

Realizar un estudio sistemático de estos materiales mediante una caracterización general con microscopía electrónica de barrido (SEM) con un sistema de espectroscopia de energía dispersiva

(EDS), y difracción de rayos-X (DRX) por el método de polvos. Todo esto para el conocimiento de las propiedades estructurales, visualizar la morfología superficial, identificar la composición química elemental, identificar las fases cristalinas y mejorar el grado cristalino resultante de la síntesis del metaborato. También se busca estimar la distribución de tamaño de partículas con el software ImageJ; investigar y evaluar las propiedades TL, RL y OSL del compuesto $Zn(BO_2)_2$, sin impurificar e impurificado con Tb^{3+} y/o Ce^{3+} para su posible utilización en dosimetría de la radiación ionizante. Como objetivos particulares se estudiaron y evaluaron las siguientes propiedades dosimétricas del material:

1. Dosis umbral mínima detectable y Respuesta TL y OSL como función de la dosis gamma.
2. Índices de linealidad y no-linealidad de las señales TL y OSL como función de las dosis.
3. Reproducibilidad de las señales TL y OSL.
4. Desvanecimiento o fading de las señales TL y OSL como función del tiempo.
5. Respuesta TL (fotones de ^{60}Co , R-X y partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$), y de OSL como función de la energía de irradiación con fotones de ^{137}Cs .
6. Blanqueo térmico y óptico para las emisiones TL.
7. Emisión RL con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$. Así también se analiza la estructura de las curvas de brillo asociadas a las trampas del material $Zn(BO_2)_2$ sin dopar y dopado que permitan la discusión más clara sobre el fenómeno básico TL y de OSL.

1.5. Marco de la tesis

Este proyecto de tesis doctoral se enmarca dentro de los temas de investigación de la orientación del área de materiales electrónicos en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, y principalmente se tiene interés en estudiar las propiedades de luminiscencia y dosimétricas.

Recientemente, los materiales nano como el $Zn(BO_2)_2$ se siguen estudiando porque presentan propiedades de termoluminiscencia, luminiscencia estimulada ópticamente y radioluminiscencia; propiedades que son de interés de los grupos del ICN-UNAM y del IFUNAM. En los fenómenos de luminiscencia mencionados anteriormente se controló el tiempo y la temperatura de la síntesis, el tamaño de las partículas, la concentración de dopante, la cantidad de dosis impartida al material

y el tipo de estimulación térmica u óptica que proporciona la señal luminiscente. La finalidad es estudiar la propiedad de luminiscencia estimulada y dado que los materiales son sensibles a su historia térmica, es importante establecer un protocolo para el metaborato de zinc dopado y buscar su posible aplicación en dosimetría de dosis relativamente bajas desde 2 a 50 Gy.

Esto motiva el desarrollo de trabajos futuros, con líneas de investigación a seguir en:

- Estudios de materiales con Z_{eff} (7.4 – 22.55), para dosis bajas (0.002 - 50 Gy) y altas (>100 Gy) enfatizando sus propiedades termoluminiscentes y dosimétricas en materiales aislantes principalmente como detectores de radiación y dosímetros TL.
- Investigación de nuevos materiales semiconductores, en forma de polvos, pastillas y películas delgadas, estudiando sus propiedades termoluminiscentes, dosimétricas y ópticas.
- Simulación de las propiedades físicas y dosimétricas de nuevos materiales.
- Mediante simulación y experimentación se pueden diseñar y controlar la calidad de los materiales para fines de dosimetría en estado sólido.

1.6. Importancia del proyecto

Este proyecto tiene su importancia en que el estudio básico a través de la estructura de las curvas de brillo y sus parámetros cinéticos (energía de activación, factores de frecuencia, orden de la cinética de la recombinación) y la relación entre la TL-OSL del material propuesto. Se aclarará algunas dudas de la investigación sobre los mecanismos de los iones impurezas y las vacancias en el compuesto $Zn(BO_2)_2$, para la generación de las emisiones TL y de OSL cuando las muestras sean expuestas a la radiación. En esto estriba también la relevancia y originalidad del trabajo que se propuso desarrollar como este proyecto de tesis.

La investigación que se realiza para estudiar el mecanismo básico de la generación de la luminiscencia estimulada TL, RL y OSL, incidirá en que pueden lograrse aplicaciones importantes en dosimetría, es decir, en determinación de dosis en campos de radiación relativamente bajos y altos, como los mencionados en la sección de antecedentes. Además, del conocimiento que se genere, tanto en el estudio básico y de aplicación, puede dar indicios para desarrollar más adelante otro proyecto con aplicación tecnológica. Por mencionar un ejemplo, en la Ciudad de México y en el país es una necesidad apremiante que se debe ir resolviendo, pues los materiales dosimétricos que se utilizan hasta ahora para calibrar los equipos de diagnóstico y tratamiento médico para el cáncer,

no siempre son calibrados adecuadamente lo cual puede incidir directamente en la dosis impartida a un paciente para su tratamiento. Además, en otros países se han documentado los decesos y daño al paciente por equivocaciones frecuentes al impartir la dosis de tratamiento o de diagnóstico. Otro problema presente hoy, es que los materiales como el LiF:Mg,Ti conocido comercialmente como TLD-100, tienen limitaciones debido a la dependencia de su respuesta TL con las razones de dosis, es decir, responde distinto al irradiarse con altas o bajas razones de dosis y para diferentes tipos de radiación (Farag et al., 2017).

1.7. Logros de la investigación y posible aplicación del proyecto

Para lograr los objetivos propuestos para el proyecto, se alcanzaron las siguientes metas:

- 1) Se obtuvo la matriz del metaborato, $Zn(BO_2)_2$, y se dopó para lograr alta señal TL y de OSL. También se logró un protocolo en la preparación del material de buena calidad y se realizó un proceso de análisis DRX y SEM/EDS para la caracterización de las muestras de interés.
- 2) En la investigación básica, se obtuvieron datos mediante las medidas de TL, RL y OSL. En las medidas TL se utilizó el modelo de cinética de orden general (GOK), y los datos indican que el material es buen candidato como material TL y de OSL. Para la dosis-respuesta TL se identificaron las regiones sublineal, lineal y de saturación de la señal TL en función de la dosis dada al material. Se ideó un experimento que involucra la medida de la OSL seguida de la TL, para identificar las trampas del metaborato de zinc participantes en ambos fenómenos luminiscentes.
- 3) Se utilizó el modelo (GOK) o de orden general con el fin de tratar de explicar el mecanismo de recombinación o reatrapamiento de defectos cuando son excitados de sus trampas que los retienen.
- 4) Se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos (energía de activación, factor de frecuencia, orden de la cinética, y población de defectos), para relacionarlos con la estabilidad de las señales TL en el tiempo y analizar la influencia y discusión del llenado de trampas sobre las emisiones luminiscentes.
- 5) Como producto de este proyecto de investigación se publicaron dos artículos (ver Apéndice H).

6) Se logró sentar las bases para proseguir esta línea de investigación enmarcada en el grupo de materiales nanocristalinos para la detección de la radiación ionizante, cuya importancia radica en el beneficio de la salud social y posiblemente para uso comercial. Mediante algunas pruebas más puede ser catalogado dentro de los dosímetros termoluminiscentes y de OSL.

2. CONCEPTOS BÁSICOS

2.1. El boro y algunos de sus compuestos

El boro (B) pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica, de número atómico ($Z = 5$), configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$. Tiene 14 isótopos radiactivos: ${}^6B, {}^7B, {}^8B, {}^9B, {}^{10}B, {}^{11}B, {}^{12}B, {}^{13}B, {}^{14}B, {}^{15}B, {}^{16}B, {}^{17}B, {}^{18}B, {}^{19}B$; pero sólo el ${}^{10}B$ y ${}^{11}B$ son estables; con abundancia natural del (18.83 %) y (81.17 %) (Nöth and Wrackmeyer, 1978), respectivamente. Este elemento químico muestra propiedades de metales y no metales. Nunca ha sido encontrado libre en la naturaleza. Se ha encontrado boro en la gran mayoría de las plantas pero en muy pequeñas cantidades, ya que en grandes concentraciones resulta tóxico para la vegetación. Es un constituyente esencial de algunos minerales, principalmente silicatos como: turmalina, datolita y axinita. En la corteza terrestre constituye el 0.001 %; contenido en grandes depósitos minerales, en el agua de mar distribuido en unas cuantas partes por millón (ppm) o en localidades de origen volcánico. México es un país que tiene reservas ricas en boro y boratos, repartidos en los estados de Sonora y Michoacán. Con el boro se pueden preparar diferentes compuestos, entre ellos algunos óxidos, silicatos, oxácidos, ácidos (ácido bórico), boranos y sales de borato (metaborato, perborato).

En general, por sus características químicas, los óxidos de los semimetales se comportan como ácidos -el óxido de boro no es la excepción-. Específicamente, cuando el Trióxido de Boro (B_2O_3) se hidrata, forma el ácido bórico, H_3BO_3 , un ácido débil; donde el boro se comporta como un aceptor de electrones, que al reaccionar con el carbonato de litio ($Li_2CO_3(s)$), forma como producto un tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$); y si reacciona en disolución acuosa con el acetato de zinc, $((CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O)$ forma la matriz del compuesto metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$. A los boratos se les antepone el prefijo “orto, meta, piro, tetra, penta” dependiendo del número de moléculas de agua con las cuales se han hidratado. Los aniones inorgánicos del boro se resumen en la Tabla 1.

Los compuestos químicos de boro como las sales, incluye diferentes boratos, formados por la unión de un metal y algún grupo aniónico del ácido ortobórico (BH_3O_3). Los boratos tiene una estructura cristalina conformada por cadenas iónicas cíclicas o lineales infinitas. Si la cadena iónica del borato tiende a hidratarse, entonces se dice que el borato es higroscópico, es decir, que los enlaces, por fuerzas electrostáticas presentes en la estructura cristalina de los boratos, se

Tabla 1: Aniones inorgánicos del boro.

H_2O	Anión	Prefijo
0	$(BO_3)^{3-}$	borato u ortoborato
1	$(BO_2)^-, (BO_2)_2^{2-}, (BO_2)_3^{3-}, \dots, (BO_2)_n^{n-}$	metaborato
2	$(B_2O_5)^{4-}$	piroborato o diborato
3	$(B_3O_7)^{5-}, (B_3O_2)^{6-}$	triborato
4	$(B_4O_7)^{2-}, (B_4O_6)^{9-}$	tetraborato
5	$(B_5O_9)^{2-}$	pentaborato

rompen de manera relativamente fácil al entrar en contacto con la humedad ambiental, debido a que la cadena iónica tiende a asociarse con las moléculas de agua.

Otra característica distintiva de la estructura cristalina de los boratos, es que posee la forma de una red entrelazada, como la que se describe en particular para el borato y tetraborato de litio (Figura 1).

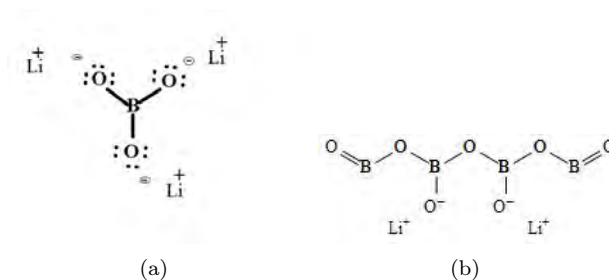


Figura 1: Red entrelazada: (a) borato de litio, (b) tetraborato de litio.

2.2. Metaborato de zinc

En general, un metaborato se describe como un compuesto anhidro de la forma $M_x(BO_2)_y$; esta combinación química contiene, M^{n+} y $(BO_2)_n^{n-}$, cationes y aniones dispuestos en una red lineal infinita ¹; como en el metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$.

El $Zn(BO_2)_2$ es un fósforo sintético anhidro que en estado casi puro se presenta como un compuesto policristalino, nanométrico, inhomogéneo, polimorfo, dieléctrico y transparente a la luz. El prefijo “Meta” se utiliza para referirse al anión, $(BO_2)_2^{2-}$, que se origina durante una reacción química cuando el boro se añade a una molécula de agua y posteriormente se une al zinc de valencia 2+ para formar el metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$ (Figura 2). Idealmente, este compuesto inorgánico tiene

¹Estos compuestos químicos originalmente contenían el ion $B(OH)_4^-$, por esta razón, también fueron llamados compuestos hidratados; como el metaborato de sodio tetrahidratado, $NaBO_2 \cdot 4H_2O$.

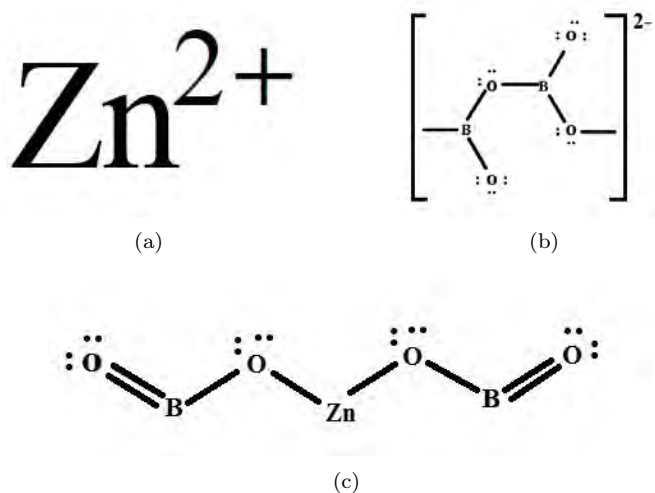


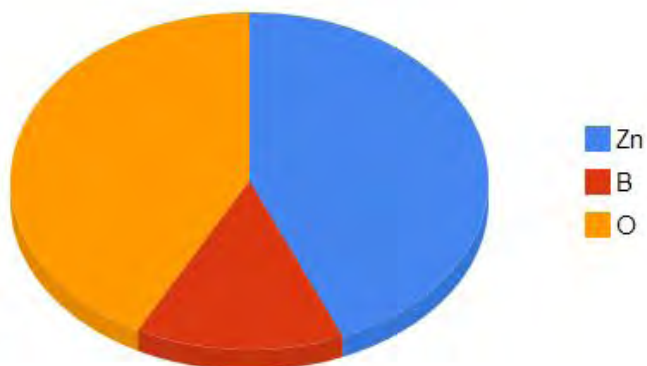
Figura 2: Iones: (a) catión zinc (Zn^{2+}), (b) anión metaborato o grupo $(BO_2)_2^{2-}$, (c) Red iónica del metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$.

la composición elemental que se muestra en la Tabla 2 (<http://es.webqc.org/chemicalsearch.php>, 11/16/2017).

El metaborato de zinc es una sal aparentemente estable a presión atmosférica, insoluble en etanol,

Tabla 2: Composición elemental y masa molar del $Zn(BO_2)_2$ o ZnB_2O_4 (fórmula de Hill).

Nombre	Símbolo	Átomos	Peso atómico (M=[g/mol])	Valencia	Porcentaje en masa [%]
Zinc	Zn	1	65.38	2	43.30
Boro	B	2	10.81	3	14.32
Oxígeno	O	4	16	-2	42.38
Metaborato de Zinc	$Zn(BO_2)_2$	7	151	neutra	



soluble en agua; además es ligeramente higroscópica.

En particular, estudios de este compuesto están enfocados en su propiedad de emitir luz ante una estimulación térmica, óptica o de otra índole. Esta y otras propiedades del metaborato de zinc se relacionan directamente con defectos de la estructura cristalina del material. Se espera que la incorporación de la tierra rara en la matriz anfitriona, mejore el proceso de luminiscencia y que mediante la impureza funcione como centro de recombinación, trampa o ambos. En la red cristalina del metaborato, los iones impurezas (como el Tb^{3+} o Ce^{3+}) ocupan el lugar del zinc y al tomar esa posición dentro de la red; por diferencia de carga, el cristal queda cargado negativamente y se forma una vacante. Si el ion impureza que sustituye al Zn^{2+} fuera divalente, entonces la red cristalina quedaría eléctricamente neutra. Los defectos que se forman de manera sustitucional, son importantes para la captura de electrones y huecos libres cuya recombinación da lugar a los procesos de emisión luminiscente; radiativos y no radiativos. Del estudio del metaborato de zinc se puede desarrollar una serie de aplicaciones, entre las que más destaca es su capacidad de luminiscencia para medir la radiación ionizante a través de la evaluación indirecta que se realiza de las medidas de la luz visible que emite el compuesto dopado con la estimulación de calor o luz (TL y OSL).

2.3. Crecimiento de cristales

En este trabajo, la preparación del policristal de metaborato de zinc se consigue a partir de acetato de zinc, ácido bórico y tricloruro de terbio o cerio disueltos en agua desionizada. La solución acuosa obtenida se somete, bajo condiciones especificadas de temperatura y tiempo, a tratamientos térmicos para evaporar el exceso de agua, la solución se sobresatura y el volumen disminuye.

En el proceso de sobresaturación, se inicia la formación de los primeros cristales por nucleación sobre superficies externas de interacción con el cristal; como las paredes del contenedor o la interacción con otras partículas. La nucleación es el proceso del crecimiento del material que indica el inicio de la formación de una fase a partir de otra, es decir, está asociada con las transiciones de fase (Askeland and Phulé, 2004) hasta formar un núcleo estable y finalmente el sólido.

La nucleación se divide en: homogénea y heterogénea. En la transición de fase líquido - sólido se origina la nucleación homogénea. Cuando un vapor se condensa en un líquido, las gotas de líquido aparecen cuando comienza la condensación; las gotitas de agua se nuclean en el vapor de agua. Los aglomerados de átomos que se forman en el líquido se llaman embriones; son partículas diminutas de sólido que experimentan transiciones de fase. Un embrión es termodinámicamente inestable,

puede crecer, formar un núcleo estable o redisolverse. Cuando se forma el sólido, se origina una interfaz sólido - líquido. Si el sólido tiene un radio menor al radio crítico el sólido se funde. El radio crítico es el tamaño mínimo de un cristal que forman los átomos que se agrupan en el líquido. Si en el proceso de formación de los embriones se forma una de esas partículas con tamaño mayor que el radio crítico, entonces, la partícula es estable, comienza su crecimiento y ahora se llama núcleo. El crecimiento del cristal y formación del sólido comienza cuando el líquido se enfría justo abajo de su temperatura termodinámica de solidificación. Si la temperatura continúa decreciendo, se considera que el líquido está subenfriado (Podmaniczky et al., 2017). El subenfriamiento es la diferencia entre la temperatura de equilibrio de solidificación y la temperatura real del líquido. Al incrementar el subenfriamiento, la energía libre por unidad de volumen que impulsa la solidificación rebasa la resistencia a la creación de una interfaz sólido - líquido. Cuando el subenfriamiento es lo suficientemente grande para formar un núcleo estable se dice que tiene lugar la nucleación homogénea.

En el proceso de nucleación heterogénea se requiere un subenfriamiento mucho menor para alcanzar el tamaño crítico. Este proceso se presenta con mayor facilidad en las superficies preexistentes. La superficie sobre la que se puede formar el sólido es proporcionada por las impurezas que están en contacto con las paredes del contenedor o suspendidas en el líquido. Esta superficie entre el sólido y el líquido es muy pequeña y con un radio de curvatura mayor que el radio crítico. De esta manera, sólo deben agruparse unos pocos átomos para producir una partícula sólida con el radio de curvatura necesario. La nucleación heterogénea depende del ángulo de contacto entre la fase que nuclea y la superficie donde ocurre la nucleación que sirve como semilla de crecimiento para el sólido.

2.4. Defectos en sólidos cristalinos

Los sólidos cristalinos son conjuntos de átomos o moléculas ordenados de manera regular. Los cristales al estar ordenados presentan formas geométricas regulares; en las que los iones se colocan a la distancia donde se alcanza un mínimo de energía. Esta característica puede ser asociada a la idea equivocada de que los cristales son perfectos. Ciertamente, un cristal ideal es infinito, pero el cristal real es finito y está limitado por superficies libres; el primer tipo de defecto que presenta la red cristalina. Se le considera un defecto porque los átomos en la superficie no experimentan las mismas fuerzas que los átomos en el interior del cristal (“bulk”). Otros defectos de superficie son:

las fallas de apilamiento y la frontera de grano; la superficie libre que separa a los cristales de los granos adyacentes. Aunque el monocristal se podría decir que es perfecto porque no tiene defectos en el interior, ni fallas de apilamiento, ni fronteras de grano. Esta idea tampoco es del todo cierta, porque el monocristal es una entidad definida.

A diferencia de los monocristales, en los sólidos policristalinos además de los defectos planares o de superficie, también existen defectos puntuales y lineales que se clasifican en tres grupos:

1. Defectos intrínsecos o nativos (Figura 3).

Vacancias o Par Schottky. Es el defecto más común en los materiales cerámicos, caracterizado por un par de vacancias o la ausencia de un catión y un anión. A través de la creación de defectos térmicamente activados por pares de iones de diferente signo en la red cristalina se espera que el material mantenga su neutralidad eléctrica (Henderson B., 1972).

Intersticial o Defecto Frenkel. Es una vacancia que se forma cuando un ion se desplaza a una posición intersticial.

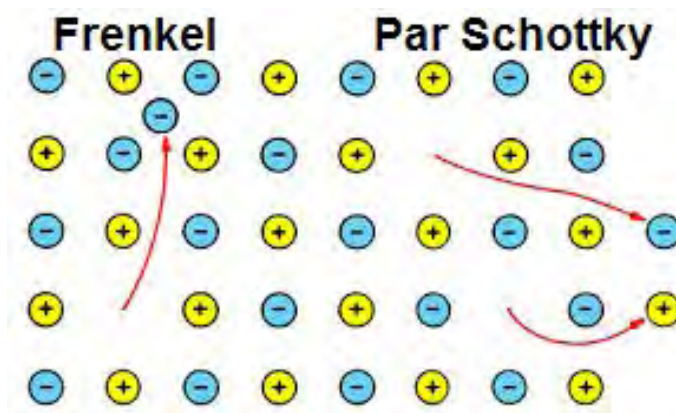


Figura 3: Defectos puntuales: par Schottky e intersticio Frenkel.

2. Impurezas

Son elementos químicos distintos a la red cristalina y son añadidos durante la preparación o síntesis del material. Las impurezas pueden ocupar los lugares regulares de los átomos originales, por esta razón se les llama átomos **sustitucionales**.

También pueden ocupar posiciones **intersticiales** en el material mediante procesos térmicos.

3. Defectos electrónicos producidos por radiación ionizante o excitación por luz UV.

Centros de color. Éstos defectos se producen durante un proceso de absorción de la radiación ionizante o luz UV. Cuando el material iónico es irradiado, algunos de los iones reciben la energía suficiente para salir de su sitio dejando una vacante en su lugar el cual a su vez puede atrapar electrones o huecos. Así, en un sentido general las impurezas pueden producir centros de color que asociado a un hueco autoatrapado pueden generar la luminiscencia.

2.4.1. Centros de color

En la Figura 4, se muestra una representación gráfica de algunos defectos puntuales.

Centro F. Es un electrón atrapado por una vacancia aniónica.

Centro F^+ . Se llama así a un hueco, trampa para hueco o vacancia sin electrón.

Centro F^- . Son dos electrones atrapados en una vacancia aniónica.

Centro F_A . Centro F, donde uno de sus seis vecinos catiónicos más cercanos es diferente a los otros vecinos.

Centro V. Corresponde a elementos electronegativos ionizados.

Centro X_2^- . Este defecto puntual corresponde a un hueco autoatrapado en un cristal de halogenuros alcalinos.

Centro H. Es aquel defecto formado por un par de centros F y un centro X_2^- a primeros vecinos.

Centro R. Ocurre en haluros alcalinos; cuando tres primeros vecinos de centros F están localizados sobre el plano (111).

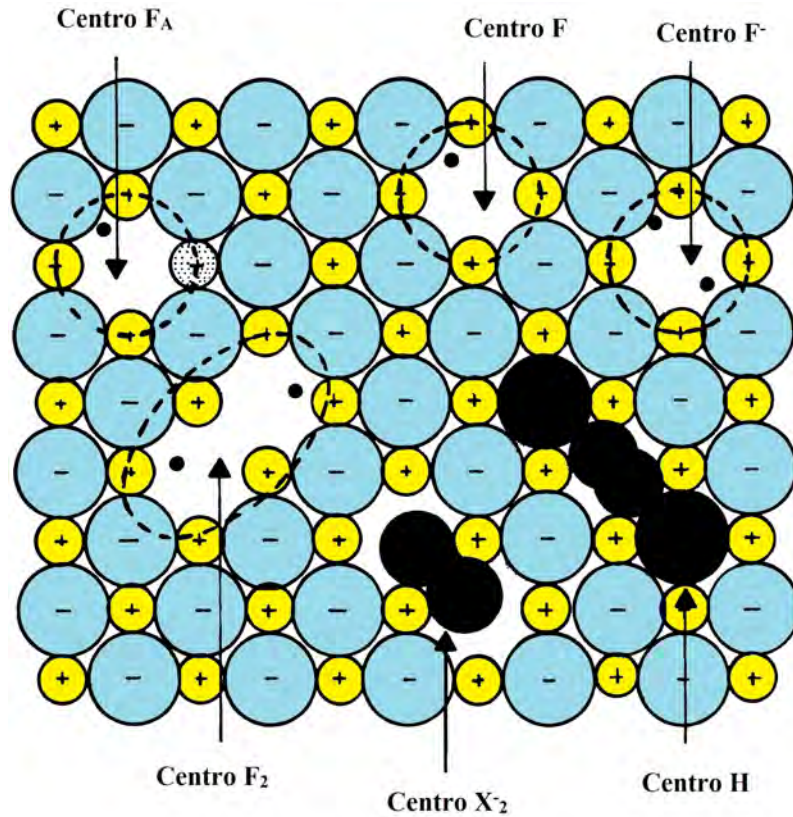


Figura 4: Centros de color. Figura modificada [Henderson, 1972].

En los sólidos, las impurezas generan vacancias pero también existe otro tipo de imperfecciones como las vibraciones de la red ², asociadas a las partículas portadoras de carga. Algunas de ellas se mencionan a continuación:

Excitón. Se llama así al par electrón-hueco.

Fonón. Representa la vibración de la red cristalina, puede ser óptica o acústica.

Polarón. Es una distorsión de la red asociada a un electrón, hueco o excitón. Existen polarones grandes, pequeños, bipolarones o excitones polarónicos.

Magnón. Es la excitación colectiva de los espines de los electrones.

Solitón. Onda solitaria que se propaga sin deformación aparente en un medio no lineal: solitón óptico temporal, solitón óptico espacial, solitón de Davydov ³.

²La información de las vibraciones de la red puede ser colectada con una resonancia magnética nuclear.

³Onda solitaria que se activa por las resonancias de la amida-I en la hélice- α de las proteínas debido a la no linealidad de las fuerzas atómicas del enlace peptídico C=O.

Se sabe que éstas cuasipartículas contribuyen a las propiedades de la materia sólida.

2.5. Teoría de bandas y el fenómeno de luminiscencia

En general se habla de una teoría de bandas en los materiales (Kittel Charles, 1996; Askeland y Phulé, 2004). El origen de las bandas en un sólido de 10^{23} átomos se debe a la periodicidad y la interacción de los orbitales moleculares que permiten que exista un traslape y se abran brechas de energía, algunas de las cuales no son permitidas en el orden de la zona de Brillouin (Sutton, 1993). Estas brechas de energía se conocen como banda de valencia, banda de conducción, y en medio de ellas la banda prohibida (gap) (Figura 5) cuyo parámetro es la energía de Fermi. La banda de valencia se encuentra poblada por los electrones en cambio la banda de conducción no está poblada. El gap está en la densidad de estados en función de la energía de Fermi. La energía de Fermi es el nivel de energía más alto ocupado a cero Kelvin.

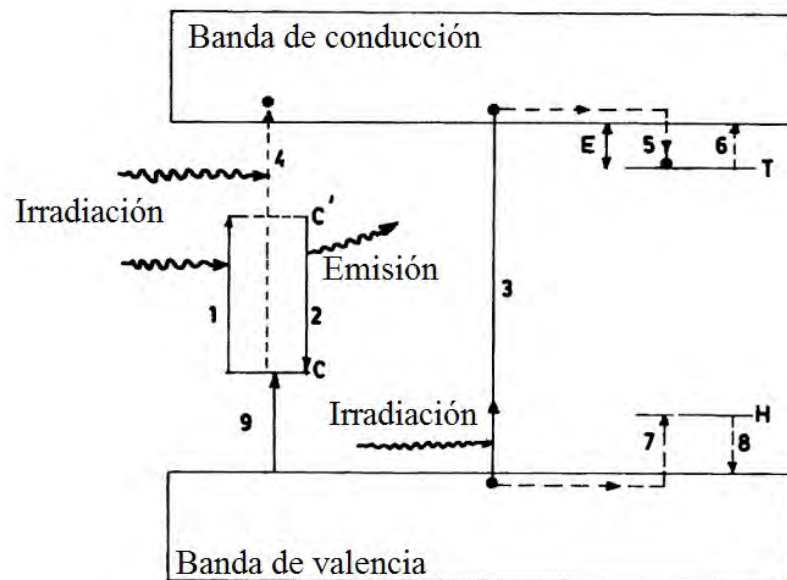


Figura 5: Representación del modelo simplificado de bandas de energía (Vij, 1998).

La teoría de bandas es una extensión de la teoría de los orbitales moleculares, explica propiedades como la conductividad eléctrica de metales, aislantes y semiconductores. Entre otras propiedades, también permite entender los fenómenos relacionados con la luminiscencia en dieléctricos y semiconductores.

Este modelo de bandas explica el porqué algunos sólidos absorben energía de la radiación ionizante

y posteriormente la transforman, mediante un estímulo, en emisión de radiación electromagnética. La explicación viene desde la consideración de que los sólidos están hechos de átomos. Cuando la radiación ionizante interacciona con el sólido y tiene la energía suficiente para arrancar electrones de la corteza atómica; la acción de la radiación provoca como efecto que los electrones ganen energía y pasen de un estado de baja energía a un estado excitado. Es decir, experimentan transiciones electrónicas y se produce la formación del par electrón - hueco.

En el modelo (Figura 5), los puntos negros representan los electrones. Las flechas curvilíneas indican la interacción de la radiación ionizante y la emisión de la radiación electromagnética. Mientras que las flechas sólidas y punteadas, enumeradas del (1-9) señalan las transiciones que experimentan los electrones y huecos libres.

En la red de la matriz del material, dentro de la banda prohibida de energía, las impurezas y los defectos responsables de la luminiscencia pueden pensarse como niveles de energías discretos. Mientras que los sitios de red vacante u otros defectos estructurales son planteados como trampas porque pueden retener cargas antes de su recombinación con los centros luminiscentes, que se representan con la letra C. En la representación esquemática (Figura 5), C' es el respectivo estado excitado de C, cuya desexcitación (transición 2) emitirá fluorescencia. Se originan por los defectos del cristal durante su procesamiento, dopaje, molienda, irradiación y tratamiento térmico del cristal. Cuando el electrón es llevado desde el centro C o desde la banda de valencia a la banda de conducción (transiciones 3 y 4), el electrón se mueve libremente existiendo la posibilidad de ser atrapado por el estado de atrapamiento T (transición 5) durante un periodo de tiempo τ , después es liberado en la banda de conducción (transición 6). La liberación puede ocurrir por estimulación con calor o luz. Posteriormente el electrón se recombina con el centro C exhibiendo fosforescencia. Algo similar ocurre con los huecos que son atrapados en estados de atrapamiento H (transición 7) localizados por encima de la banda de valencia. Posteriormente, los huecos son liberados (transición 8) en la banda de valencia y recombinados radiativamente en los centros de recombinación (transición 9). Particularmente, en las trampas poco profundas pueden ocurrir desatrapamiento y recombinación a temperatura ambiente, dando lugar a la fosforescencia desde temperatura ambiente (Vij, 1998). La fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia son algunos ejemplos de la luminiscencia que pueden presentar los sólidos cristalinos.

Los sólidos absorben energía al ser irradiados con radiación ionizante y la reservan dentro de sí en forma de defectos electrónicos, después mediante un estímulo externo en forma de: calor, foto-

nes, corrientes eléctricas, radiación ionizante, luz ultravioleta, visible o de otra índole; liberan la energía reservada como la recombinación de los defectos o el relajamiento de la red emitiendo luz que tendrá menor energía que la absorbida. Esta propiedad se conoce como luminiscencia que aquí interesa.

Existen varios tipos de luminiscencia, particularmente, en esta tesis se estudiará la luminiscencia estimulada mediante calor, ópticamente y con radiación ionizante, es decir:

- Termoluminiscencia (TL)

- Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) y

- Radioluminiscencia (RL).

Estas emisiones luminiscentes están relacionadas con los defectos puntuales y los átomos impureza contenidos en el material. Particularmente, en los cristales iónicos los defectos puntuales funcionan como activadores. Mientras que las impurezas introducidas durante el proceso de dopaje, pueden actuar como emisores o centros luminiscentes.

Aunque la TL requiere solo de irradiación y emisión estimulada (temperatura), para el estudio sistemático se requiere de varios pasos enlistados más adelante.

2.6. Termoluminiscencia (TL)

Los experimentos para estudiar el fenómeno de TL involucran varios aspectos: tratamiento térmico pre-irradiación, absorción de energía de una fuente de radiación ionizante, tratamiento térmico post-irradiación del sistema estudiado y medida de la TL (Furetta et al., 2003).

- a) En primer lugar, se requiere la elección adecuada del tratamiento térmico pre-irradiación, para producir y estabilizar las vacancias que funcionarán como trampas para electrón o hueco.

- b) En el fenómeno de TL queda establecido, en segundo lugar, el proceso de irradiación. Durante esta etapa, el material dieléctrico absorbe la energía de una fuente de radiación ionizante, produciendo la proliferación de electrones y huecos libres. Posteriormente estas cargas eléctricas son atrapadas dentro de los defectos del material. Después de remover el material de la fuente radiactiva, esas cargas se mantienen en estado de atrapamiento durante un lapso de tiempo en forma latente hasta que el calor, como agente estimulante, produce la liberación de la trampa (McKeever et al., 1995; McKeever, 2001).
- c) Después de la irradiación, se procede a realizar el tratamiento térmico. Cuando el sistema es estimulado mediante calor, se provoca la liberación de cargas positivas y negativas desde sus estados de atrapamiento hacia la banda de valencia y de conducción, respectivamente. Después se recombinan con las de signo contrario en los centros de recombinación (impurezas o defectos puntuales); si la recombinación es radiativa, la termoluminiscencia es emitida. La termoluminiscencia es la emisión de luz visible que ocurre durante el calentamiento de un sólido (Vij, 1998). Como resultado se obtiene una curva de brillo que muestra la relación entre la intensidad termoluminiscente y la temperatura establecida en el equipo para la medida de la TL del material. Experimentalmente, en el equipo lector Harshaw modelo 3500 TLD se establecen parámetros como la velocidad de calentamiento (β) y el intervalo de temperatura, a fin de realizar las medidas TL.
- d) El metaborato de zinc, como se verá más adelante, presenta una curva de brillo con picos localizados a temperaturas menores a 150 °C. Estos picos corresponden a trampas poco profundas e inestables, en cuyo sitio los electrones y huecos pueden desatraparse y recombinarse a temperatura ambiente dando lugar a la fosforescencia. Este fenómeno puede influir en la intensidad de la termoluminiscencia, por esta razón se realiza un tratamiento térmico parcial. Esta etapa es conocida como blanqueo parcial y se efectúa después de la irradiación, pero antes del tratamiento térmico post-irradiación para las medidas TL.

Estos procesos son realizados para cada medida TL para la obtención de las curvas de brillo. Cuando las curvas de brillo son complejas, es decir, aparecen varios picos TL debido a la distribución de trampas en el gap, puede asumirse un modelo de orden general (GOK) para explicar el proceso de la TL. La curva de brillo puede deconvolucionarse para determinar los picos que están por

debajo de la envolvente de la curva compleja. Del ajuste de la curva de brillo o deconvolución se obtienen los parámetros cinéticos asociados con las concentraciones de electrones atrapados y la dependencia con la temperatura (Furetta y Weng, 1998). Se obtiene información sobre la energía de activación o profundidad de las trampas. También se calcula el factor de frecuencia, suponiendo que existen los centros de recombinación y las secciones transversales de captura de electrones. Toda la información acerca de los procesos involucrados en el reatrapamiento y recombinación de electrones y huecos en el material ya está implícito dentro del modelo que se utiliza para el ajuste de la curva experimental, dependiendo del orden de la cinética.

2.7. Modelo de cinética de orden general para la TL

Los procesos físicos inducidos por la radiación y el calor, son los responsables de generar la respuesta termoluminiscente. Estos procesos pueden ser explicados ajustándolos a un modelo particular. El más simple de los modelos, propone el esquema de dos niveles; una trampa y un centro de recombinación (Randall-Wilkins, 1940; Garlick-Gibson, 1947; May-Patrick, 1964; Marcazzó et al., 2012; González et al., 2016).

Si los electrones se recombinan rápidamente con los huecos, la curva de brillo experimental presenta una intensidad TL que se incrementa a medida que se eleva la temperatura. La intensidad de la emisión TL alcanza un máximo y comienza a disminuir hasta reducirse a cero a medida que la población de trampas se vacían de las cargas atrapadas. Los picos o máximos de la curva de brillo pueden aproximar por la expresión:

$$I(t) = s \exp(-E/kT)n(t) \quad (1)$$

donde s (s^{-1}) es el factor de frecuencia, E (eV) es la energía de activación, k la constante de Boltzmann y T (K) la temperatura absoluta, $n(t)$ es la concentración total de electrones atrapados. En este caso se refiere a la cinética de primer orden.

La expresión matemática para $n(t)$ es:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (2)$$

donde n_0 es la concentración inicial de cargas atrapadas en el tiempo $t = 0$ y p es la probabilidad de que se produzca la liberación de un electrón que se encuentra en un estado de atrapamiento. La

profundidad de la trampa es E a la temperatura T . De esta manera, $n(t)$ decae exponencialmente durante el tiempo de la estimulación con calor. Esto indica que cada pico TL, se caracteriza por tres parámetros: la energía de activación E , la temperatura T_m e intensidad I_m del máximo. Si la intensidad $I(t)$ tiene una expresión del tipo:

$$I(t) = s' \exp(-E/kT) n_1^2(t) \quad (3)$$

en este caso se dice que el proceso TL presenta una cinética de segundo orden. Los fósforos que contienen la misma población de trampas que de centros de recombinación son susceptibles a exhibir la cinética de segundo orden. La curva TL de segundo orden se comporta de manera similar que la curva TL de primer orden, salvo que el ancho medio de la curva de segundo orden es mayor. El caso límite entre las cinéticas de primer y segundo orden se conoce como cinética de orden general. Para la deconvolución, en este trabajo se consideró una cinética de orden general (GOK) (McKinlay, 1981; Furetta, 2003) cuya ecuación fue planteada por primera vez por May-Patrick (1964):

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -S'' n^b \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

donde: n es el número de electrones o huecos presentes en un nivel de energía, S'' es el factor pre-exponencial; expresado en unidades de $cm^3(b-1)s^{-1}$. Con b se denota el orden de la cinética. E (eV) representa la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T (K) indica la temperatura absoluta.

Si el material se calienta uniformemente, la velocidad de calentamiento viene dada por una relación lineal (McKinlay, 1981; Furetta y Weng, 1998):

$$\beta = \frac{dT'}{dt} \quad (5)$$

Entonces:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT'} \cdot \frac{dT'}{dt} = \beta \cdot \frac{dn}{dT'} \quad (6)$$

Comparando término a término la ecuación (4) con la (6) para que se cumpla la igualdad en ambas ecuaciones, $T = T'$. Reacomodando la ecuación, se tiene

$$\frac{dn}{n^b} = -\frac{S''}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (7)$$

Considerando que n_0 es el número de electrones atrapados en el tiempo t_0 , que serán liberados a medida que la temperatura se incrementa de T_0 a T , entonces las integrales definidas quedan de la siguiente manera:

$$\int_{n_0}^n n^{-b} \cdot dn = - \int_{T_0}^T \frac{S''}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) \cdot dT' \quad (8)$$

Integrando la ecuación (8) se obtiene:

$$\frac{n^{1-b} - n_0^{1-b}}{1-b} = -\frac{S''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (9)$$

Reacomodando términos, factorizando n_0^{1-b} y extrayendo la “raíz $(1-b)$ -ésima” se obtiene

$$n = n_0 \left[1 + \frac{S''(b-1)n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (10)$$

y si asumimos:

$$S = S'' n_0^{b-1} \quad (11)$$

donde $S = S[s^{-1}]$, y la ecuación (10) será de la siguiente forma

$$n = n_0 \left[1 + \frac{S(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (12)$$

Utilizando la ecuación (4) y (11) y puesto que la intensidad TL a cualquier temperatura, es proporcional a la razón de desatrapamiento, entonces:

$$I(T) = CSn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \frac{S(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \Big]^{\frac{b}{1-b}} \quad (13)$$

La solución numérica de la integral de la ecuación 13, ha sido resuelta por algunos investigadores (Kitis et al., 1998; Pagonis et al., 2006). La intensidad de la señal TL es de la siguiente forma:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (14)$$

Donde:

$$\Delta = \frac{2kT}{E}$$

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E} \text{ y}$$

$$Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$$

La termoluminiscencia es un fenómeno físico de emisión de luz estimulado con temperatura. La TL proporciona información muy importante, de gran utilidad en la detección y dosimetría de la radiación ionizante. La propiedad TL se ha utilizado también como método de datación en paleontología (Strebler et al., 2017).

La ecuación (14) describe la cinética de orden general (May y Partridge, 1964) una expresión para la intensidad de la señal TL en función principalmente de la temperatura. Esta expresión, normalmente se codifica en un programa de cómputo, y a partir de lorentzianas o gaussianas se ajusta a la curva de brillo experimental. De las diferencias entre la curva termoluminiscente experimental y las gaussianas propuestas, se obtiene los factores de corrección correspondientes. Se usa también programas como Mathcad para visualizar las curvas debajo de la envolvente.

Para el análisis de las medidas de ajuste se utilizó como criterio el FOM (Figure of Merit, por su acrónimo en Inglés), expresado como:

$$FOM = \sum_{j_i}^{j_f} \left(\frac{100|y_j - y(x_j)|}{A} \right) \quad (15)$$

donde los términos j_i, j_f son los canales inicial y final que indican la región de interés de la temperatura que será ajustada.

Mientras que y_j y $y(x_j)$ representan la intensidad de la emisión TL experimental y la función que ajusta la curva de brillo en el canal j-ésimo.

A es la integral o área bajo la curva de brillo TL, medida experimentalmente.

Si el valor del FOM $< 5\%$ (Furetta, 2003; Kitis et al., 1998) significa que la curva de brillo TL teórica presentó un ajuste aceptable a la curva TL experimental.

2.8. Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)

Es importante mencionar que en este trabajo se buscó correlacionar las emisiones estimuladas TL y OSL.

Después del proceso de irradiación, la OSL es el fenómeno de emisión luminiscente que produce un aislante o semiconductor durante su estimulación con luz (Bøtter-Jensen et al., 2003).

En la actualidad, la OSL encuentra su utilización más generalizada en la dosimetría ambiental como el procedimiento para datar materiales arqueológicos o geológicos (McKeever, 2001). En años recientes, también se está utilizando en la dosimetría personal y clínica, pero con uso poco

extendido. Estas investigaciones vienen a complementar la información obtenida, años atrás, con el estudio de la TL. Como se mencionó en la sección 2.4, las muestras utilizadas para estudiar la TL o la OSL presentan varios defectos intrínsecos en su estructura cristalina, que resultan por el procedimiento de síntesis, durante la irradiación o por tratamientos térmicos post-irradiación; algunos de esos defectos pueden participar en ambos fenómenos.

El fenómeno de la OSL inicia con el tratamiento térmico pre-irradiación y la irradiación del sólido seguido del blanqueo óptico del material irradiado. Esto provoca que los electrones atrapados absorban energía y experimentan transiciones desde la trampa localizada a la banda de conducción. La recombinación de los electrones libres con los huecos localizados produce la emisión radiativa y la luminiscencia.

Para los experimentos de la OSL, los materiales irradiados son expuestos a fuentes de luz (UV, visible o infrarroja) en lugar del calor. Los aspectos físicos que explican la OSL son muy similares a los utilizados para la comprensión del fenómeno TL.

Esencialmente, la intensidad de la OSL emitida durante un periodo de estimulación con luz también está en función de la dosis de radiación ionizante dada al material.

En la Figura 6, considerando la Teoría de Bandas, se representan las posibles transiciones de absorción óptica que dan lugar al fenómeno de la OSL.

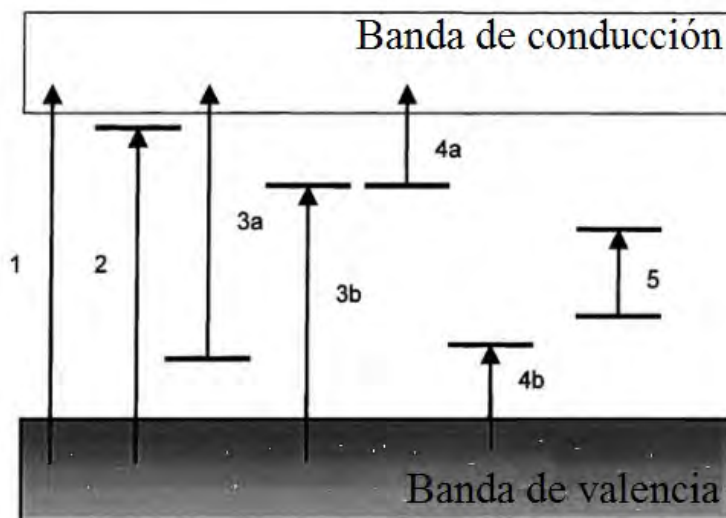


Figura 6: Esquema de las transiciones de absorción óptica en un aislante para el fenómeno de la OSL (McKeever, 2001). (1) Transición banda banda de los electrones de valencia; (2) formación del excitón; (3) ionización de los defectos; (4) ionización de las trampas que corresponden a impurezas; (5) transiciones intrabanda.

Durante la irradiación de las muestras, los electrones de valencia se excitan y se producen las transiciones banda - banda; flecha identificada con el número (1). Durante estas transiciones, el electrón es llevado de la banda de valencia a la banda de conducción produciendo el par electrón - hueco. Las transiciones banda - banda en aislantes de gap amplio, no son utilizadas en dosimetría pero son importantes en semiconductores que tienen un gap pequeño.

En la etapa de la irradiación del sólido, ocurren entre otras posibilidades, que el cristal absorba un fotón. Esta situación provoca la formación del excitón, identificada por la transición (2). Como ya se mencionó anteriormente (ver sección 2.4), un excitón es un par electrón - hueco que están juntos por la interacción de Coulomb atractiva y que además se pueden mover por el cristal. Las transiciones (2) ocurren en el ultravioleta y aunque usualmente no se utilizan en dosimetría porque son inestables. Sin embargo, estas transiciones pueden llevar al fenómeno de la TL.

Otros fenómenos que también ocurren durante la irradiación del material, son la excitación de los defectos y las trampas. Las transiciones del tipo 3, son ejemplos de la ionización de los defectos pre-existentes dentro del material inorgánicos. En particular, el $Al_2O_3 : C$ al absorber un fotón de ~ 6.05 eV es capaz de inducir una transición electrónica desde el estado base.

Las impurezas en un cristal iónico pueden ionizarse durante la irradiación de la muestra. Los iones generados pueden actuar como trampas y están representados por las transiciones de tipo 4. Con estas transiciones se representa la ionización de las trampas que provocan la OSL al usarse un láser. Los primeros experimentos de la OSL se realizaron sobre cuarzos y feldespatos utilizando un láser de ión de argón para fines de datación. Sin embargo, el desarrollo de sistemas de estimulación más económicos como lámparas filtradas y diodos emisores de luz (LEDs), ha permitido que en las medidas OSL las muestras irradiadas sean expuestas a estas fuentes constantes de luz, de longitud e intensidad apropiada. Este método es conocido como OSL de onda continua (CW-OSL). Las transiciones del tipo (4) también pueden producir los efectos de fototransferencia llamados TL fototransferida (PTTL) usando el blanqueo óptico. Cabe mencionar que el mecanismo de la recombinación de defectos y el fenómeno de transferencia de cargas entre los niveles en el gap que producen la TL no son necesariamente los mismos que participan en la OSL. Lo que si tienen en común ambos fenómenos, TL y OSL, es que las cargas se recombinan radiativamente con cargas de signo opuesto en los centros de recombinación.

En general, las transiciones del tipo 5 son transiciones intrabanda asociadas únicamente a las transiciones a través del gap responsable de la fotoluminiscencia (PL). Estas transiciones son im-

portantes en ciertos procesos ópticamente estimulados involucrados en la dosimetría de minerales. Pero, vale la pena señalar que la fotoluminiscencia y la OSL son dos fenómenos diferentes. La OSL es un fenómeno de relajación estimulada. En la realización de las medidas OSL, normalmente se mide la intensidad de la luminiscencia (recombinación de los defectos) en función del tiempo, y como resultado se obtiene una curva de decaimiento característica de intensidad contra tiempo. La integral de esta curva está relacionada con la concentración de carga atrapada (metaestable), la cual debiera ser, proporcional a la dosis de la radiación absorbida; esta es la base para el uso de la OSL en la dosimetría de la radiación. La curva de la OSL no siempre tiene decaimiento exponencial y la deconvolución es diferente por los modelos de ajuste, así que puede ser propuesto como un trabajo a futuro.

2.9. Radioluminiscencia (RL)

También se realizaron medidas de la radioluminiscencia con el fin de estudiar la influencia de la matriz y la concentración del dopante sobre las bandas de emisión RL del metaborato de zinc. La radioluminiscencia (RL) es el fenómeno físico que tiene lugar cuando un material emite luz en tiempo real al ser estimulado in situ con radiación ionizante. Es decir, que la irradiación del sólido y la emisión luminiscente ocurren al mismo tiempo. El hecho es muy significativo porque durante el registro de la curva de la RL su forma no cambia. Así que la evaluación de la dosis depositada en el material se esperaría que fuera proporcional.

La emisión RL se utiliza en dosimetría, y radiodiagnóstico o diagnóstico por imagen médica (Sun et al., 2011), también es usada en arqueología para datación (Krbetschek and Trautmann, 2000). El espectro de emisión luminiscente RL se mide en función de la longitud de onda (Chithambo and Niyonzima, 2017). También la intensidad RL depende del ion impureza, concentración de dopante y tiempo de irradiación por lo que un material candidato a dosímetro debe ser sensible y reproducible a la dosis de radiación.

El Tb^{3+} y Ce^{3+} son potencialmente formadores de centros luminiscentes dentro de la matriz anfitriona, estos iones introducen niveles de energía profundos en la banda prohibida (Jacobsohn et al., 2017; Bos et al., 2008) del material. Esto significa que las tierras raras además de funcionar como centros luminiscentes, también actúan como trampas para huecos y pueden ser utilizadas para entender el fenómeno luminiscente.

Los tres fenómenos de emisión de luz visible -estudiados en esta tesis-, ocurren durante el calen-

tamiento (TL), la exposición a radiación ionizante (RL) o al estimular el sólido con una fuente de luz de longitud de onda e intensidad apropiada (OSL). Estos fenómenos fueron estudiados, bajo un tratamiento térmico pre-irradiación fijo, irradiación a temperatura ambiente, y cuyas emisiones fueron previamente estimuladas por calor o luz. En la emisión RL, la estimulación es la misma radiación ionizante, de allí que se conoce como radioluminiscencia.

Los procesos físicos de la RL son explicados por diferentes modelos, entre ellos el Modelo de Bandas, modelo de la transición localizada (Trautmann et al., 2000) y deslocalizadas (Marcazzó et al., 2012). El modelo propuesto por Marcazzó et al., considera los tres fenómenos de la TL, RL y OSL. El modelo asume la existencia de dos tipos de trampa interactiva (#1 y #2), un tipo de centro de recombinación (CR) y una trampa desvinculada térmicamente y ópticamente. Los niveles de energía y las transferencias de carga que se producen entre los defectos del material, se representan esquemáticamente en la Figura 7.

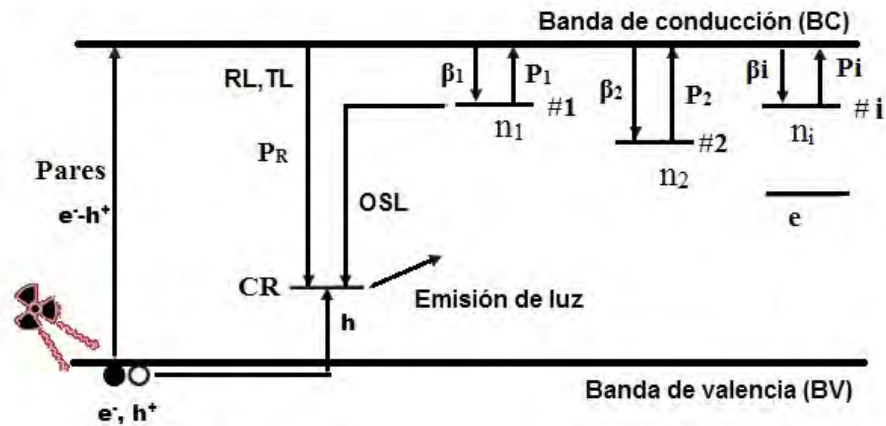


Figura 7: Fenómenos de RL, TL y OSL (Marcazzó et al, 2012). En el diagrama, las líneas horizontales representan los niveles de energía dentro de la banda prohibida y las flechas son las transiciones que experimentan las cargas involucradas en los procesos. P_R es la probabilidad de recombinación de los electrones con los huecos libres. El centro de recombinación es CR. La concentración de electrones y huecos se representa por e y h respectivamente. n_1 y n_2 representan las concentraciones de electrones en las trampas interactivas #1 y #2, respectivamente. Las probabilidades de que el electrón de la BC sea atrapado por la trampa #1 y #2 se representa por β_1 y β_2 . P_1 y P_2 son las probabilidades de que los electrones sean liberados térmicamente de sus respectivas trampas.

Cuando el cristal es irradiado, el sistema absorbe energía y se inducen varios procesos físicos dentro del sólido.

Durante la exposición del material a la radiación ionizante, se producen en él, pares de electrones y huecos libres que se representan por un círculo negro y blanco (o por e^- y h^+ , respectivamente). Los

electrones experimentan transiciones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) (Figura 7). Estos electrones se mueven en la BC y tienen la probabilidad (P_R) de ser transferidos a la posición localizada como centro de recombinación (CR), se recombinan con un hueco y se emite la RL o la TL. Bajo irradiación constante, los electrones se mantienen en la banda de conducción y se pueden recombinar con los centros de combinación (CRs) que continuamente están siendo rellenados por los huecos de la banda de valencia. La luminiscencia resultante es conocida como radioluminiscencia (Bøtter-Jensen et al., 2003). Los CRs pueden ser niveles discretos de los iones impureza cercanos a los iones que conforman la red, y permiten la recombinación para la emisión luminiscente. Por esta razón también se les llama centros luminescentes. En particular, las tierras raras pueden atrapar huecos o electrones libres durante la irradiación o participar como centros de recombinación (Bos et al, 2008; Bos et al., 2011).

En este modelo, también existe la probabilidad ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$) de que los electrones de la BC sean atrapados en la trampa #1, #2, ..., #i, respectivamente. De manera similar los huecos que se mueven en la BV pueden ser atrapados por algún CR.

Cuando finaliza la etapa de la irradiación, los electrones de la BC pueden ser atrapados en las trampas profundas. Las trampas profundas son estados o niveles localizados en la banda prohibida del material, pero situados lejos de las BC y BV, respectivamente. Las trampas profundas son sensibles a la luz o al calor (trampa #1) o bien están desvinculadas térmica y ópticamente (trampa #2). Por relajación viene una etapa de vaciado de las trampas que se localizan por debajo del borde de la banda de conducción. Si la muestra se excita mediante iluminación se produce un vaciado de las trampas. El efecto del vaciado de las trampas del tipo #1, se produce al menos bajo dos condiciones:

- 1) Los electrones liberados son reatrapados en el CR, se recombinan con los huecos y se emite la OSL.
- 2) Otra posibilidad es que los electrones que no fueron liberados ópticamente tienen la probabilidad de ser liberados térmicamente.

La probabilidad de que un electrón sea liberado térmicamente, de su respectiva trampa, viene dada por la expresión:

$$P_i = s_i \exp(-E_i/kT) \quad (16)$$

donde P_i es la probabilidad, s_i el factor de frecuencia, E_i la energía de activación de la trampa i-

ésima, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Se asume que la temperatura se incrementa linealmente desde la temperatura ambiente.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis del metaborato de zinc se realizó en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM). Las irradiaciones y medidas de luminiscencia estimulada fueron llevadas a cabo en el Laboratorio de Luminiscencia y Dosimetría del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

3.1. Síntesis del metaborato de zinc

Se sintetizaron muestras de polvos policristalinos de metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, no dopadas y dopadas, por separado, con iones de terbio (III) [0.5 a 8 mol %] y Cerio (III) [0.2 a 2 mol %] mediante el método Evaporación del Solvente.

3.1.1. Reactivos

Los reactivos -en forma sólida- que se mezclan para producir las reacciones químicas de las que se obtiene como producto el metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, no dopado, fueron: diacetato de zinc dihidrato ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$) con grado de pureza $\geq 98\%$ y ácido bórico (BH_3O_3) de alta pureza 99.9995 %. Las soluciones para la síntesis de la matriz del $Zn(BO_2)_2$ no dopado, se prepararon disolviendo en 35 mL de agua desionizada los reactivos de partida: acetato de zinc y ácido bórico, en la proporción estequiométrica (1:2), respectivamente.

Las muestras de metaborato de zinc dopadas, se prepararon a diferentes concentraciones con iones de Tb y Ce, por separado. En la preparación del $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 a 8 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 a 2 mol %], los dopantes se añaden de manera separada en forma de cloruro de terbio (III) hexahidratado ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) o cloruro de cerio (III) hidratado ($CeCl_3 \cdot xH_2O$); ambos en fase sólida y con grado de pureza del 99.9 % (ver Figura 8 (a)-(d)).

3.1.2. Preparación de la disolución para el metaborato de zinc no dopado y dopado, y métodos de la síntesis del material

a) En un vaso de precipitados con capacidad para 150 ml, se depositan 5.5 g de acetato de zinc ($(CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O$) y 3.1 g de ácido bórico (BH_3O_3), después se añade 35 ml de agua desionizada. Las proporciones se disuelven en agua desionizada dentro del

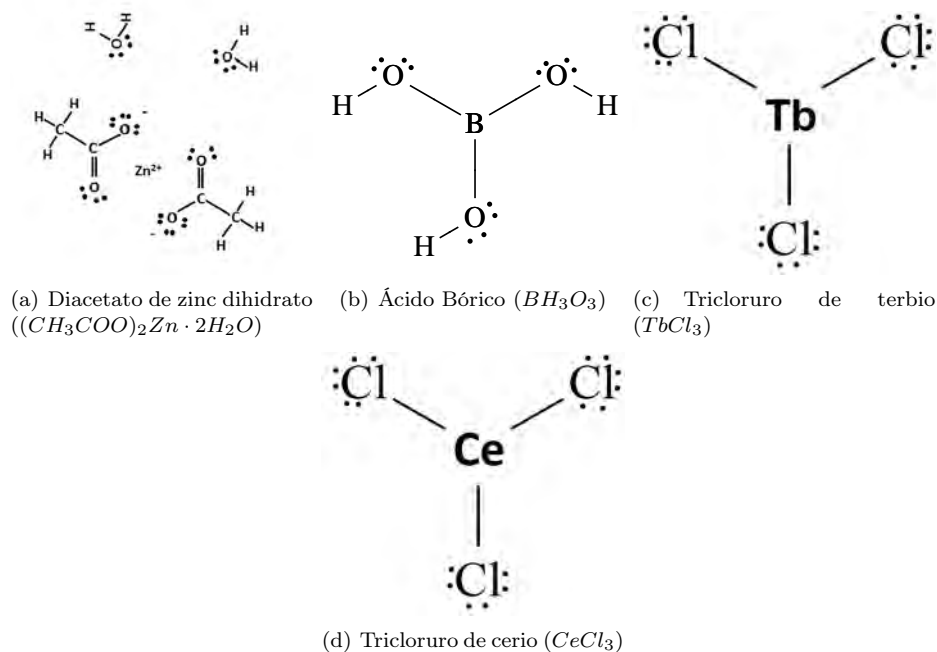


Figura 8: Estructuras de Lewis de los reactivos de partida cuyos nombres son aceptados por la IUPAC.

vaso de precipitados. Primero con ayuda de una espátula cuchara-plana cóncava de acero inoxidable. Después, mediante agitación magnética. Para ello, sobre una parrilla calefactora con agitación magnética se coloca el vaso de precipitados con la mezcla y provisto con una barra magnética de agitación para producir un vórtice en la disolución y conseguir que los reactivos se disuelvan en el agua desionizada por un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos. Pasado este tiempo, la mezcla agitada se calienta, evaporando el exceso de solvente para formar la matriz del metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, sin dopar.

- b) Para preparar el metaborato de zinc dopado con la impureza trivalente de Tb, la disolución se hace de manera similar a la solución acuosa utilizada para sintetizar el $Zn(BO_2)_2$ no dopado. Es decir, en un segundo vaso de precipitados, después de vertir 35 ml de agua desionizada, se añade $((CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O)$ y BH_3O_3 , también se adiciona $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ como dopante. El dopaje se realizó a diferentes concentraciones que van desde [0.5 a 8 mol %]. A continuación, la disolución se mezcla siguiendo los mismos pasos que en la síntesis del material sin dopar.
- c) El metaborato de zinc dopado con la impureza trivalente Ce fue preparado de manera similar.

Se repite una vez más el mismo procedimiento para preparar la disolución. En un tercer vaso de precipitados, se depositan 35 ml de agua desionizada y los reactivos utilizados en la síntesis del metaborato no dopado, y se adiciona $CeCl_3 \cdot xH_2O$. El dopaje se realiza a diferentes concentraciones que van desde [0.2 hasta 2 mol %]. Después se procede como se indicó en el inciso a).

Posteriormente, el vaso de precipitados que contiene la disolución se cubre con un vidrio de reloj y se coloca sobre la cama de estaño líquido a temperatura constante para evaporar el exceso del solvente.

3.1.3. Método de Evaporación del Solvente

Este método de síntesis es de los más simples (Rudolph, 2014; Sattler, 2010; Willmott y Daly, 1993). Consiste en colocar una disolución a temperatura constante hasta que se elimine el solvente. En la etapa, para la eliminación del exceso del solvente, se procede de la siguiente manera: la disolución contenida en el vaso de precipitados se colocó sobre una cama de estaño líquido, cuya temperatura está controlada digitalmente a través de un termopar electrónico.

La primera temperatura se programó a 250 °C durante 15 minutos; en esta primera historia térmica se obtiene una pasta densa, gas de hidrógeno, y vapor de agua entre otros.

Después se incrementó la temperatura a 400 °C y se mantuvo por un breve periodo de tiempo, quedando aproximadamente el 5 % del agua, que probablemente persiste por el remanente presente en los reactivos. En este estado de cuasi desecación, se retiró el vaso de precipitados de la cama de estaño y se dejó enfriar a temperatura ambiente sobre una rejilla metálica con centro de asbesto. Después se procedió a retirar de las paredes y del fondo del vaso de precipitados la mezcla casi seca y se depositó en un crisol de alta alúmina.

Después del proceso de desecación, la mezcla material fue depositada en un crisol de alta alúmina y llevada adentro de una mufla Barnstead/Thermolyne furnace tipo 1500 Thermo Scientific, a fin de obtener polvos policristalinos del material a una temperatura de 600, 750, 800, 900 y 950 °C, por diferentes periodos de tiempo (15-18 h).

Todo el proceso de síntesis se realizó en presencia de un flujo de aire moderado.

Después del proceso de la síntesis, los materiales fueron enfriados paulatinamente; en condiciones determinadas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, la masa granular porosa se retiró del crisol y se depositó en un mortero de ágata para su trituración y pulverización.

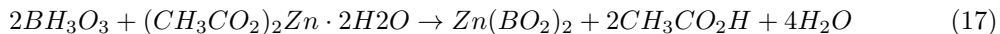
Finalmente los polvos obtenidos son tamizados para obtener muestras con un tamaño de partícula $\leq 74 \mu\text{m}$ y de $74\text{-}420 \mu\text{m}$. Particularmente, un lote de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] se tamizó; seleccionándose cinco tamaños de partículas $\leq (53, 79, 149, 250, 420 \mu\text{m})$.

Este criterio de selección es inherente a la distribución del tamaño de partícula, por lo tanto, se basa en una mera aproximación que busca establecer la relación que existe entre la respuesta TL y el tamaño de partícula; más adelante se detallará cómo un mayor tamaño de partícula produce una respuesta TL más grande.

En el siguiente capítulo se muestra una tabla que resume todas las muestras de metaborato de zinc, sintetizada en este trabajo.

En el Método Evaporación del Solvente, tienen lugar una serie de reacciones químicas que transforman la materia para dar origen a la formación del $Zn(BO_2)_2$. Estos cambios se pueden expresar de manera aproximada mediante una ecuación química.

La ecuación que describe la reacción química que da una idea de cómo los reactivos se transforman en el producto metaborato de zinc, pasa por varias etapas, que llevan a la siguiente ecuación balanceada y reordenada:



Esta reacción muestra parte de la transformación química global que se realiza a través de varias etapas hasta obtener la fase del metaborato de zinc.

En este trabajo se observó que la fase bcc del metaborato, empieza a formarse a una temperatura de 750°C . Por otro lado, se realizó la síntesis de $Zn(BO_2)_2$ por el método de coprecipitación. Esta preparación se realizó con dos propósitos: saber que tanto se reduce el tamaño de la cristalita e investigar cómo influye en la respuesta TL.

3.1.4. Método de Coprecipitación

Cuando dos compuestos iónicos como el cloruro de zinc, $ZnCl_2$ y el hidróxido de sodio (NaOH) se disuelven en agua, se forma una solución acuosa rica en aniones y cationes que pueden intercambiarse entre los compuestos para formar dos nuevas sustancias. A esta reacción química se le conoce como reacción de doble desplazamiento o No – Redox porque el número de oxidación y la carga relativa de los elementos se conserva.

El método de coprecipitación se basa en una reacción química de doble desplazamiento donde se

obtiene un precursor formado por sustancias parcialmente solubles o insolubles que se precipitan hacia el fondo del recipiente que los contiene.

Para la síntesis del $Zn(BO_2)_2$ mediante coprecipitación, los reactivos de partida fueron: cloruro de zinc, $ZnCl_2$, con grado de pureza $\geq 98\%$, hidróxido de sodio (NaOH), agua desionizada (H_2O), ácido bórico (BH_3O_3) de alta pureza 99.9995% y cloruro de terbio (III) hexahidratado $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ con una pureza de 99.9%.

En el método de coprecipitación, se procede de la siguiente forma:

- a) Primero, en un vaso de precipitados con capacidad para 500 ml se deposita 400 ml de agua desionizada y se disuelven 3.41 g de $ZnCl_2$, más 1 g de NaOH.
- b) En seguida, la disolución a temperatura ambiente se coloca en un agitador magnético para que se agite y la mezcla sea más homogénea. Los dos compuestos al entrar en contacto con el agua reaccionan químicamente mediante una reacción de doble desplazamiento. Se forman los productos en solución acuosa: cloruro de sodio (NaCl), ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de zinc $Zn(OH)_2$, este último es un compuesto que debido a su baja solubilidad ($K_{ps} 10^{-17}$, a $25^\circ C$) precipita hacia el fondo del vaso de precipitados. La reacción finalmente, puede explicarse mediante la expresión.

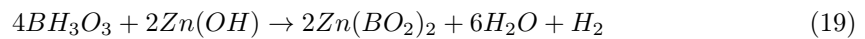


El NaCl y HCl que se forma durante la reacción no redox, son eliminados en el proceso que consiste de lavados consecutivos con agua. Es decir, después de que el $Zn(OH)_2$ ha precipitado, se tira el exceso de agua que contiene la saturación de NaCl y HCl. Se adicionan 400 ml más de agua desionizada al vaso de precipitados que contiene la mezcla anterior, con una espátula cuchara-plana cóncava de acero inoxidable se agita la disolución. A continuación, la disolución a temperatura ambiente, se mezcla de manera automatizada en un agitador magnético durante 10 minutos. Se apaga el agitador magnético y se deja que precipite el $Zn(OH)_2$.

Se repite el proceso de lavado con agua dos veces más o hasta que el solvente de la disolución se vea incoloro.

- c) Con el precipitado anterior de $Zn(OH)_2$ más agua desionizada, a 150 ml de disolución, se adiciona 3.1 g de BH_3O_3 más 0.093 g de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, mezclando todos los compuestos en el agitador magnético por 10 minutos.

d) En un vaso de precipitados con capacidad para 110 ml, verter 40 ml de la solución anterior, tapar el vaso con un vidrio de reloj, se somete a la temperatura de 250 °C durante un tiempo de 20 minutos y se repite el proceso hasta incorporar toda la disolución. A continuación el precipitado se somete a secado por segunda vez incrementando la temperatura a 400°C por 20 minutos más. El precipitado se retira del fuego y se deja que se enfríe a temperatura ambiente. La posible ecuación de la reacción química ordenada y balanceada es:



Del compuesto obtenido y secado, se muele en un mortero de ágata, se deposita en un crisol de alúmina y se le da un tratamiento de síntesis de 900 °C (máximo) durante 16 horas.

3.2. Análisis de la muestra

Para la caracterización del material obtenido por el método de evaporación del solvente, se utilizó Microscopia Electrónica de Barrido con un detector para la técnica analítica por Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (*SEM/EDS*) y se complementó el análisis mediante la técnica Espectroscopia por Difracción de rayos X por el Método de Polvos (DRX) incluyendo las muestras de coprecipitado. Con estos métodos de caracterización se encontró que el material fue logrado como nano, como se especifica en la sección 4.5 de resultados (ver Tabla 5).

El análisis semicuantitativo y cualitativo por DRX se hizo utilizando los difractómetros de polvos: Siemens D500 y Bruker-AXS D8-Advance.

El difractómetro Siemens D500 funcionó con la diferencia de potencial de 34 kV; en modo operación de haz rasante $\theta - 2\theta$ y la corriente eléctrica fue de 25 mA. El equipo tiene como aditamentos: un "grazing angle", monocromador secundario de grafito y detector de centelleo. Los patrones de difracción se obtuvieron con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.5 s.

Por otro lado, el difractómetro Bruker-AXS D8-Advance está provisto con un tubo de rayos X que emite radiación Cu-K α ; de longitud de onda $\lambda = 0.15418$ nm. El equipo funciona con la diferencia de potencial de 30 kV y la corriente eléctrica de 30 mA. Las medidas, para obtener los difractogramas, se realizaron con un tamaño y tiempo de paso de 0.02° y 0.5 s, respectivamente. Mientras los fotones X interactúan con el cristal, este se ioniza y se producen fenómenos como: dispersión Compton, dispersión Rayleigh, fluorescencia de rayos X, etc. Esta radiación electromagnética es

detectada por el detector Vantec-1, produciendo interferencia constructiva para que tenga lugar la difracción. La radiación difractada por el sólido cristalino se capta en un intervalo de ángulo doble ($10^\circ < 2\theta < 80^\circ$) y se registra en un difractograma a través del software de adquisición y análisis Diffracplus 2005.

Este equipo cuenta con la base de datos estándares PDF-2 (por su acrónimo en inglés, Powder Diffraction File) del ICDD (The International Centre for Diffraction Data). En ambos equipos, se utilizó como referencia, la tarjeta de datos de difracción de rayos X estándar 00-039-1126 preparada por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDC).

La difracción de rayos X es un método semicuantitativo que contribuye con una incertidumbre menor al 5% y da información de la estructura cristalina como el tipo de sistema cristalino, red de Bravais y parámetros de red que caracterizan a la muestra policristalina.

La superficie de las muestras del $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ fue analizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las medidas se realizaron en el IIM-UNAM con un Microscopio JEOL JSM-7600F, modelo Leica-Cambridge Stereoscan 440 equipado con un filamento de tungsteno. El haz de electrones es acelerado con un voltaje de 10.0 kV para incidir en la muestra de metaborato de zinc. El microscopio tiene detectores para: espectroscopía de energía dispersiva (EDS), electrones secundarios (SEI), y electrones retrodispersados (BEI). Con el detector EDS, modelo Pentafet ISIS link, se realizó un microanálisis en modo puntual y por mapeo de la composición química de las muestras en polvo del metaborato de zinc. Con los detectores SEI y BEI se colectó la señal de emisión de los electrones: secundarios (LEI, por su acrónimo en inglés) para la imagen 3D con mejor brillantez; y retrodispersados de ángulo bajo (LABE) para la imagen con mejor contraste. La información recogida queda registrada en una micrografía (SEI o BEI), imágenes de alta y baja resolución; de la morfología y topografía superficial del material. Las imágenes se obtuvieron desde 500X hasta 50,000X aumentos para observar la superficie del metaborato de zinc.

Algunas micrografías mostraron granos con formas cúbicas y ortorrómbicas bien definidas para aumentos de 1,000X-2,500X.

3.3. Protocolo para las medidas de TL

En los experimentos de la termoluminiscencia del metaborato de zinc, se consideró el siguiente procedimiento:

- 1) Selección del tamaño de partículas,
- 2) Medida de la masa en las muestras,
- 3) Tratamiento térmico a 400 °C durante 30 min,
- 4) Irradiación de las muestras con: ^{60}Co ; $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; ^{137}Cs o rayos X según sea el caso,
- 5) Blanqueo térmico a 120 °C por 5 min, y
- 6) Medida de la termoluminiscencia (TL).

Para las medidas de la termoluminiscencia, se prepararon muestras de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ en forma de polvos policristalinos con tamaños de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74-420 μm , y masas que van desde 0.016 hasta 0.042 (± 0.001) g; medidas en una balanza digital Mettler Toledo. La respuesta TL deberá ser corregida con la cantidad de masa.

Para la muestra $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 mol %] reproducida, con el método evaporación del solvente; se seleccionaron alícuotas con 0.008 g de masa y tamaño de partícula $\leq (53, 74, 149, 250, 420 \mu\text{m})$ con el propósito de mostrar si a mayor tamaño de partículas habría mayor respuesta termoluminiscente.

Algunas de las muestras se analizaron en forma de pastilla de 0.05 gramos, de policristales con tamaño $\leq 74 \mu\text{m}$. En el caso específico para el metaborato de zinc sintetizado por coprecipitación, se trabajó con la muestra en su forma vítrea. Esta medida sirvió para observar que las curvas de brillo tienen dos picos bien definidos en 155 y 301 °C, mientras que la muestra en polvo exhibe cuatro picos: 76, 151, 244 y 322 °C.

El tratamiento de templado y blanqueo térmico se realizó en una mufla Barnstead Thermolyne tipo Eurotherm 2116 o en una mufla cilíndrica Thermo Scientific Thermolyne.

3.4. Fuentes de radiación

Para irradiar las muestras de metaborato de zinc dopadas y no dopadas, se usó el irradiador AECL-Nordion Gammacell-200. El cual tiene un arreglo de fuentes de ^{60}Co , con una vida media de 5.27 años, una razón de dosis, 0.2119 Gy/min (al 16 mayo de 2013) y emite fotones gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV.

En otro experimento de medida TL y para la RL, se utilizó una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ que tiene

vida media de 28.2 años, razón de dosis de 0.01677 Gy/min (medida al 3 de julio de 2015) y emite radiación beta con energías de 0.54 y 2.22 MeV.

Con la finalidad de investigar si en el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ había un cambio de valencia del Tb^{3+} , se buscó mediante espectroscopía óptica si existían bandas de emisión características del Tb^{4+} . Para este experimento se utilizó un irradiador Gammabeam-651PT de alta radiación que tiene fuentes de cobalto-60 y una razón de dosis 248.69 Gy/min (al 22 junio de 2015) en el sitio de la irradiación. Para el experimento que correlaciona las trampas que participan en la TL y la OSL; se utilizó el irradiador Theratronics Gammacell-3000 (adquirido con apoyo del CONACYT), el cual posee dos fuentes de ^{137}Cs con vida media de 30.23 años, razón de dosis 9.42 Gy/min (al 10 marzo de 2015) y emite fotones gamma con energías de 0.66 MeV.

La dependencia de la respuesta TL del metaborato con la energía de la radiación ionizante se investigó también irradiando las muestras con una fuente de hierro-55 (^{55}Fe), y un equipo de rayos-X (0.25 mR/hr ó 3.65×10^{-8} Gy/min, ver Tabla 3).

Tabla 3: Fuentes de radiación usadas para irradiar las muestras de metaborato de zinc.

Irradiador	Nucleido	Vida media) $\tau_{1/2}$ (años)	Tipo de emisión	Energía (MeV)	Razón de dosis (Gy/min)
AECL-Nordion Gammacell-200	^{60}Co	5.27	fotones gamma	1.17, 1.33	0.2119 (16 mayo de 2013)
Estroncio-Itrio	$^{90}Sr/^{90}Y$	28.2	radiación beta	0.546	0.01677 (3 de julio de 2015)
Theratronics Gammacell-3000	^{137}Cs	30.23	fotones gamma	0.66	9.42 (10 marzo de 2015)
Gammabeam-651PT posición No. 14	^{60}Co	5.27	fotones gamma	1.17, 1.33	248.69 (22 junio de 2015)
Emisor de rayos-X	^{55}Fe	2.73	fotones X	0.56-6.54 keV	1.96×10^{-4} (a 0.005 m) (1 mayo de 2011)
Equipo de rayos-X	—	—	fotones X	3.4×10^{-5} en aire	3.65×10^{-8}

3.5. Medidas de termoluminiscencia y radioluminiscencia

Todas las medidas TL del metaborato de zinc se realizaron con un lector de dosimetría termoluminiscente (TLD) Harshaw modelo 3500. La curva de brillo es aquella formada por las recombinaciones de los defectos en el gap, y experimentalmente se grafica la intensidad de la luz emitida en función de la temperatura de calentamiento de la muestra a la velocidad de calentamiento cons-

tante de $2^{\circ}C s^{-1}$. Las medidas se realizaron desde la temperatura ambiente hasta $450^{\circ}C$ con una atmósfera de nitrógeno; con el propósito de evitar la interferencia o las señales espurias, las cuales pueden contribuir a las medidas de señales TL. Como se mencionó arriba, las muestras fueron irradiadas con fotones gamma de ^{60}Co en un irradiador (AECL-Nordion Gammacell-200) y con radiación beta de $^{90}Sr/^{90}Y$, respectivamente.

Todas las muestras a las que se les midió la radioluminiscencia tienen partículas en un intervalo de ($\leq 74 - 420\mu m$) y fueron irradiadas a temperatura ambiente con radiación beta de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$; durante la prueba, la luz emitida por las muestras se envió a través de una fibra óptica con un diámetro $\varphi = 1mm$, después se proyectó a través del monocromador Acton Research, modelo SP-2155, con un camino óptico de 0.150 m, y que está a la salida, acoplado al tubo fotomultiplicador (PMT) Sens-Tech P25PC-02, aclarando que el PMT es el sensor de señal luminosa a electrica. El registro es lo que resulta como longitud de onda - intensidad luminosa.

3.6. Espectroscopía óptica

Es una rama de la física que permite obtener información sobre: la estructura electrónica, localización en la red y los alrededores de los centros de absorción/emisión; presentes en un sólido. Cuando el sólido es iluminado con radiación electromagnética, de intensidad I_o ; el haz en el transcurso de toda su trayectoria se atenúa al atravesar el sólido. Los procesos que contribuyen a la atenuación son el resultado de los fenómenos físicos de: emisión, reflexión, absorción, transmisión y dispersión. Después de que el material fue iluminado surgen haces emergentes: emitidos, reflejados, absorbidos, transmitidos o dispersados; de intensidad I_E , I_R , I_A , I_T o I_S , respectivamente. En el proceso de atenuación del haz I_o parte se transforma en calor.

Estos haces emergentes ocurren por la interacción de la luz con los átomos y defectos de la muestra. A partir de la necesidad de medir esas intensidades de luz ha permitido el desarrollo de métodos basados en la medición de algunas propiedades tales como la absorbancia, transmitancia o reflectancia. Estas mediciones son muy utilizadas en la espectroscopía óptica de los sólidos. La espectroscopia óptica está relacionada con las transiciones de los electrones de valencia en intervalos de energías de 1-6 eV. Los electrones de valencia pueden ser excitados con luz ultravioleta (UV), visible (VIS) o incluso en el infrarrojo cercano (IR) en un intervalo óptico de longitudes de onda, 200-3000 nm (García et al., 2005).

Para medir la absorción óptica de las muestras de metaborato de zinc sin dopar y dopadas, se

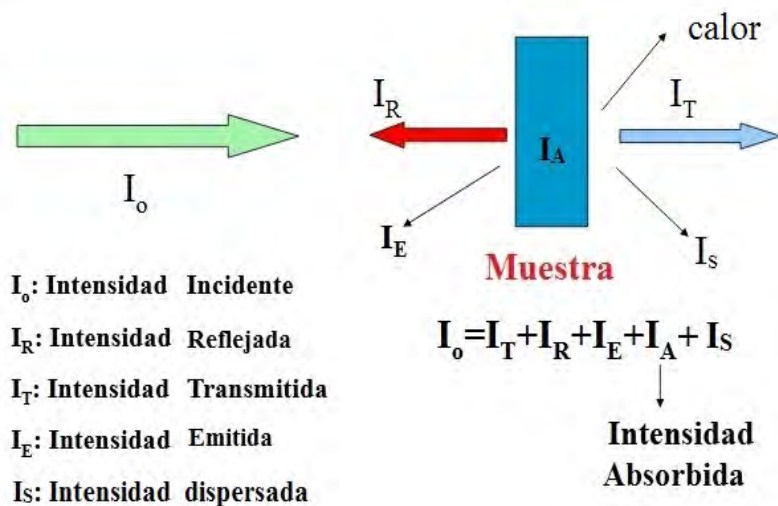


Figura 9: Esquema general de la onda electromagnética incidente, de intensidad (I_o), que interactúa con el sólido. El haz se atenúa en su trayectoria dentro de la muestra y una fracción de I_o es reflejada (I_R), emitida (I_E), absorbida (I_A), dispersada (I_S) o transmitida (I_T).

utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, Cary 5000 de doble haz. En un intervalo espectral de 200-800 nm. A una velocidad de Barrido UV-Vis 600 nm/min. Tiempo de medida UV-Vis 0.1 s.

El equipo cuenta con dos tipos de fuentes de iluminación para ultravioleta y visible. El cambio de fuente VIS está programado en 350 nm.

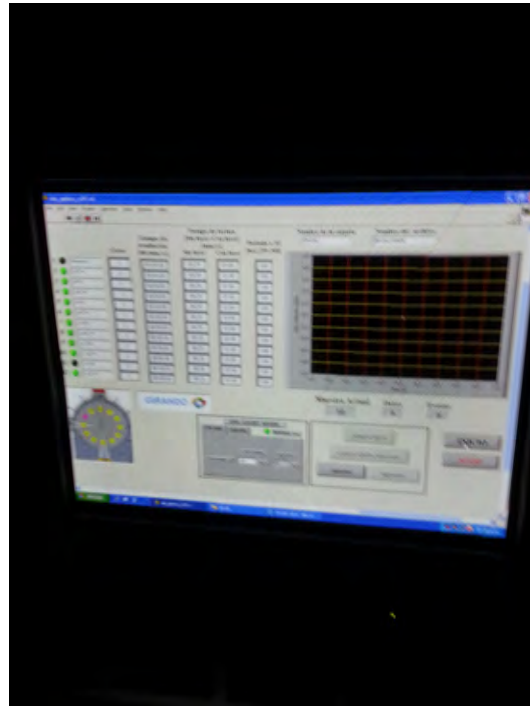
3.7. Equipo para las medidas de luminiscencia ópticamente estimulada y Radioluminiscencia

Para las medidas de la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) y radioluminiscencia (RL) de las muestras de metaborato de zinc dopadas con iones de Tb^{3+} o Ce^{3+} se utilizó un equipo lector construido en el Laboratorio de Luminiscencia y Dosimetría en el ICN-UNAM (ver Figura 10 (a)).

El arreglo experimental está provisto con un sistema mecánico con capacidad para 12 muestras (B)). El sistema de detección de la luz es un tubo fotomultiplicador (PMT, D)) equipado con dos filtros de detección: azul (HOYA B-390) y filtro de absorción visible, transmisión ultravioleta (HOYA U-340). Las fuentes de estimulación óptica del equipo OSL son diodos emisores de luz (E)), LED azul y LED verde emitiendo en 467.5 y 530 nm, respectivamente. La automatización de las medidas se llevó a cabo en el equipo de computo (A)) con un programa realizado en LabVIEW (Figura 10 (b)). El software funciona como panel de control que simula virtualmente la rueda



(a)



(b)

Figura 10: Montaje experimental para medir RL y OSL. (a) Lector OSL/RL, (b) panel de control.

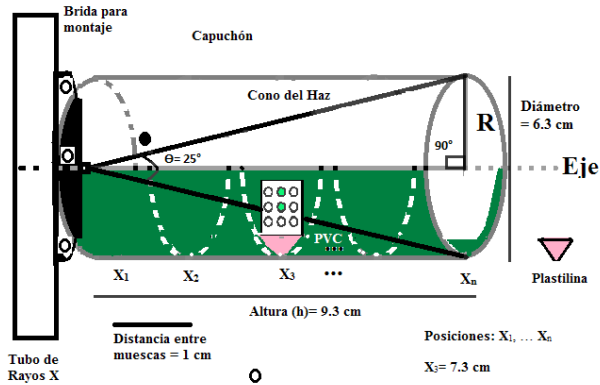
giratoria; se tiene la opción de elegir una posición particular para la colocación de las muestras. Las medidas OSL se realizaron en modo de onda continua (CW-OSL). Para la OSL, la irradiación de las muestras con gammas se realizó en un irradiador Gammacell-

3000 Elan de Cesio-137, 'ex situ' del equipo OSL. Mientras que para las medidas RL, la irradiación se realizó 'in situ' utilizando una fuente de betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (C).

3.8. Equipo de rayos-X para exponer las pastillas $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ dopado con iones Tb^{3+} y Ce^{3+} .

Para las medidas TL con fotones X, se utilizó el equipo de rayos-X de la marca OXFORD instrument (Series 5000).

En la figura 11 se observa el montaje experimental, para irradiar con fotones-X, las pastillas de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ y $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$, a la concentración de [2 mol %] de dopante.



(a)



(b)

Figura 11: (a) Posición de las muestras dentro del capuchón. (b) Montaje experimental para irradiar pastillas con fotones-X.

En la Figura 11 (a) se observa el tubo de rayos X con el capuchón, un cilindro hueco, que cubre la ventana de berilio. El tubo de rayos-X tiene una brida, sobre la cual se monta el capuchón; cuyas dimensiones son: 9.3 cm de profundidad x 6.3 cm de diámetro. En el interior del capuchón se acopló un semicilindro de PVC, de 7x0.9 cm. Se hicieron seis muescas en la cara interna del semicilindro, la distancia entre muescas es de 1 cm. Dentro del capuchón, sobre la muesca que se localiza a 7.3 cm de distancia y a 1.57 cm de altura de la ventana de berilio; se colocó y se mantiene fijo con un cordón de plastilina, el portamuestras de acrílico de 2.54 (alto) x 2.54 (ancho) x (0.6/2) (grosor) cm.

En la Figura 11 (b) se ha colocado el montaje experimental compuesto de: una fuente de alto voltaje, amperímetro, voltímetro, tubo de rayos-X con su capuchón, un ventilador como sistema de enfriamiento externo y mesa de trabajo. También se requiere una fuente de corriente continua (DC).

El tubo de rayos-X utilizado en las medidas TL del metaborato, tiene un cátodo y un ánodo del mismo material.

Por el cátodo puede circular una corriente máxima de 1.7 A y mediante emisión termoiónica emite electrones, que son acelerados por el ánodo a la diferencia de potencial entre 20-50 kV. Para las irradiaciones, la corriente suministrada al filamento o cátodo de tungsteno se fijó en 30 mA, pero a medida que se incrementa la diferencia de potencial de 20-40 kV, también se incrementa la temperatura del filamento y una mayor cantidad de electrones son acelerados hacia el blanco para producir fotones X. El haz de fotones X pasa a través de la ventana de berilio de 125 micrometros de espesor e incide sobre las pastillas de metaborato de zinc dopado. El haz de fotones X sale en forma de cono, con un ángulo de 25° , y tamaño de apertura de $70 \mu\text{m}$.

Más del 70 % (Gherase et al., 2017) de la radiación incidente en el blanco se transforma en calor, por esta razón el ánodo transfiere rápidamente el calor a una cubierta de plomo llena de aceite. El tubo de rayos-X también es auxiliado adicionalmente, con un ventilador externo.

La respuesta TL del metaborato de zinc expuesto a rayos-X se midió en un mismo equipo lector, Harsaw TLD 3500.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados de las muestras obtenidas y de las mediciones experimentales realizadas en los compuestos: $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 – 8 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 – 2 mol %]. En el dopaje del material se utilizaron iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} porque estos cationes van a sustituir las posiciones del zinc en la red de $Zn(BO_2)_2$ y forman vacancias aniónicas que influyen en la intensidad TL. El dopaje se realizó a diferentes concentraciones porque se busca que la respuesta TL sea influenciada respecto de la concentración de dopante. El punto de partida fue que la temperatura y el tiempo de la síntesis influyen sobre la estructura cristalina de las muestras de metaborato de zinc (Li et al., 2007). A partir de la forma en cómo se acomodan los átomos es posible explicar muchas de las propiedades que exhiben estos sólidos.

4.1. Efecto de la temperatura de la síntesis y fases del metaborato de zinc

Para hacer experimentos sistemáticos y establecer el protocolo sobre la influencia de la temperatura de la síntesis del metaborato de zinc en la medición de la respuesta TL, se realizó la síntesis del metaborato de zinc $Zn(BO_2)_2$ no dopado y dopado con iones de Tb^{3+} (0.5, 1, 2, 4, 8 mol %) y Ce^{3+} (0.2, 0.5, 2 mol %) mediante el método evaporación del solvente (Rudolph, 2014). Fue necesario reproducir la preparación de algunos lotes.

Después de la síntesis a 600, 750, 800, 900 y 950 °C durante diferentes periodos de tiempo (15-18 h), se obtuvieron compuestos sólidos en forma de polvos nanocristalinos. En primer lugar ha sido necesario investigar la morfología de las muestras y la identificación de las fases cristalinas mediante DRX, de los diferentes lotes.

En la Tabla 4, se presentan los metaboratos sintetizados, la concentración de dopante de Tb^{3+} o Ce^{3+} para cada lote, la temperatura y tiempo de la síntesis y la fase o combinación de fases observadas mediante Difracción de rayos-X.

Se sintetizaron siete muestras de borato de zinc no dopadas, el primer lote preparado a 600 °C durante 16 h resultó ser un material amorfo en el que se observaron trazas de la fase $Zn(BO_2)_2$. Esta fue la razón para preparar el material no dopado a temperaturas más altas. A 750 °C durante 16 h se formó un material cristalino que presentó dos fases: $Zn(BO_2)_2$ cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y tetraborato de zinc, ZnB_4O_7 , en fase ortorrómbica.

Tabla 4: Muestras de polvos policristalinos de metaboratos no dopadas; y dopadas con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} . Sintetizados en un crisol de porcelana (*) o de alta alúmina (**). R-Síntesis Repetida.

Nomenclatura de los lotes	(Tb^{3+} o Ce^{3+}) concentración [mol %]	Temperatura de síntesis [$^{\circ}C$] / Tiempo [h]	Finalmente nomenclatura de las fases sólidas
1. * $Zn(BO_2)_2$ (Amorfa)	0	600/16	Trazas de $Zn(BO_2)_2$
2. ** $Zn(BO_2)_2$	0	750/16	$Zn(BO_2)_2$, ZnB_4O_7
3. ** $Zn(BO_2)_2$	0	800/18	$Zn(BO_2)_2$, ZnB_4O_7
4. ** $Zn(BO_2)_2$	0	900/16	$Zn(BO_2)_2$, $Zn_4O(BO_2)_6$
5. * $Zn(BO_2)_2$	0	950/16	$Zn(BO_2)_2$
6. * $Zn(BO_2)_2$	0	950/16	$Zn_4O(BO_2)_6$
7. ** $Zn(BO_2)_2$ (Vitrificada)	0	950/16	$Zn(BO_2)_2$, B_6O , Al_2O_3
8. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	0.5	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$
9. R-** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	0.5	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$
10. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ (Vitrificada, Coprecipitado)	0.5	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, $Zn_3B_7O_{13}Cl$, Tb_2O_3
11. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	1	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$
12. R-** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	1	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, $TbZn(B_5O_{10})$
13. R-** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	1	900/15	$Zn_4O(BO_2)_6$, $TbZn(B_5O_{10})$, ZnO
14. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	2	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, $TbZn(B_5O_{10})$, $Zn_5B_4O_{11}/5ZnO$, $2B_2O_3$, $Zn(OH)_2$
15. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	2	800/17	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, ZnB_4O_7 , $Zn(OH)_2$
16. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	2	750/15	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, ZnB_4O_7 , $TbZn(B_5O_{10})$
17. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	4	800/16	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, ZnB_4O_7 , $Zn_5B_4O_{11}/5ZnO$, $2B_2O_3$, $Zn(OH)_2$, HBO_2
18. ** $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	8	800/17	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, $Zn_5B_4O_{11}/5ZnO$, $2B_2O_3$, $TbZn(B_5O_{10})$
19. ** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	0.2	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$
20. R-** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	0.2	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$
21. ** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	0.5	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$
22. R-** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	0.5	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, CeO_2 , Ce_4O_7
23. R-** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	0.5	900/2	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, $Zn_4O(BO_2)_6$, B_2O_3 , $Syn - CeO_2$
24. ** $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	2	900/16	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, ZnB_4O_7

Aún a temperaturas de 750 y 800 °C durante un tiempo de 16 y 18 h, respectivamente, persisten las mismas fases cristalinas. Pero, al incrementar la temperatura de la síntesis a 800 °C, la presencia de ZnB_4O_7 , de acuerdo con los patrones de difracción de rayos-X, disminuyó a 9 % en comparación con el 12 % de la misma fase presente a 750 °C. Esto indicó que a mayor temperatura de la síntesis se produce mejor homogeneidad en el material.

Cuando la temperatura se aumentó a 900 °C y se mantuvo durante 16 h, surgió la mezcla de cristales $Zn(BO_2)_2$ y metaborato de zinc anhidro, $Zn_4O(BO_2)_6$, ambos con estructura BCC. En las muestras preparadas a 800 y 900 °C, existe la presencia de dos fases cristalinas diferentes, pero en ambos casos prevalece la estructura BCC del metaborato de zinc $Zn(BO_2)_2$ con una estimación del porcentaje de cristalinidad relativa del 100 %. Por esta razón se ha considerado que una buena preparación del borato de zinc no dopado se obtuvo a 800 °C durante 18 h. Pero la mejor síntesis se consiguió a 900 °C por 16 h, pues aún cuando existe una combinación de dos fases cristalinas, ambas estructuras son BCC.

Finalmente, se utilizó la temperatura máxima de 950 °C durante 16 h para preparar polvos policristalinos de metaborato de zinc, no dopado. Para esta muestra, el análisis DRX identificó un material homogéneo formado por una sola fase, el $Zn(BO_2)_2$, coincidiendo con lo reportado por otro grupo (Li et al., 2007). Mediante la difracción de rayos se identificó la fase BCC del metaborato de zinc anhidro, $Zn_4O(BO_2)_6$, de la muestra repetida sintetizada a la misma temperatura y tiempo. Se eligió 950 °C durante 16 h como la temperatura y el tiempo de referencia para la preparación óptima del metaborato de zinc, no dopado (ver Tabla 4, muestra 5). En la síntesis de las dos muestras preparadas a 950 °C, se utilizó el mismo crisol de porcelana cuya superficie interna vidriada tiene una composición química que pudo haberse difundido en las muestras según lo encontrado con SEM/EDS; esto se indicará más adelante.

Esta fue la razón para cambiar al crisol de alta alúmina. La síntesis del metaborato no dopado, se realizó nuevamente a 950 °C durante 16 h, desafortunadamente la muestra se vitrificó. En el sólido se observaron dos zonas diferentes; la primera zona se volvió transparente muy parecida a un vidrio, mientras que la segunda fue de color gris opaco. En la zona transparente se identificaron tres fases, con su respectivo porcentaje de cristalinidad relativa: $Zn(BO_2)_2$ en un 46.78 %, subóxido de boro (B_6O) presente en un 8.34 % y 8.34 % de corindón (Al_2O_3). El 36.54 % corresponde a la fase que se formó en la zona gris opaco, pero por la dificultad de extraerla del crisol, no fue analizada con DRX. Las dos primeras fases se formaron durante la síntesis, pero la última fase se debe a que

el material no fue recuperado limpiamente de la base del crisol de alúmina.

En la síntesis de las muestras dopadas se utilizó un crisol de alta alúmina para evitar que las componentes químicas del vidriado del crisol contaminen los polvos policristalinos del metaborato de zinc. Pero, también se optó por disminuir la temperatura a 900 °C durante 16 h a fin de evitar la vitrificación del material.

La preparación óptima de polvos policristalinos dopados con iones de Tb^{3+} se encontró a 900 °C durante 16 h, para una concentración de 0.5 y 1 mol % (ver Tabla 4, muestras 8 y 11). En ambas preparaciones, DRX evidenció una sola fase, el $Zn(BO_2)_2$. La síntesis de la muestra $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] fue reproducible como lo mostró el análisis DRX.

De manera similar, a la temperatura de 900 °C durante 16 h se logró de manera óptima, la síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] (Tabla 4, muestra 19). La síntesis de esta muestra fue reproducible (ver Tabla 4, muestra 20).

Estos resultados sugieren que la temperatura y el tiempo de la síntesis influyen en la morfología cristalina del material. Facilitando la formación de partículas con diferentes tamaños y formas cúbicas y ortorrómbicas principalmente, para cada muestra sintetizada.

Se espera que las muestras del metaborato de zinc dopadas, que presentan una sola fase; influyan sobre la propiedad termoluminiscente del material.

4.2. Selección del templado térmico:

4.2.1. $Zn(BO_2)_2$

Este experimento permite la valoración del efecto de los diferentes templados térmicos realizados desde 250 hasta 500 °C, durante 30 min. Se espera que el templado térmico influya sobre la intensidad termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2$ sintetizado en el intervalo de temperaturas desde 750 a 950 °C. Para realizar este experimento, de cada lote en polvos se eligieron dos muestras, con masas en un intervalo de 0.016 a 0.042 g y tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74 - 420 μm .

El templado térmico que consiste en calentar a cierta temperatura por un tiempo y súbitamente someterlo a enfriamiento rápido se realizó a fin de generar vacancias o defectos Schottky en la estructura cristalina y conservar inalterable la fase o fases formadas durante la preparación del material. Después de cada templado térmico, las muestras fueron irradiadas con fotones gamma, de una fuente de cobalto-60, a 5 Gy y se midió la TL. Las curvas de brillo TL, de $Zn(BO_2)_2$, se obtuvieron a una velocidad de calentamiento $\beta = 2 \text{ }^\circ C/s$, las medidas se realizaron desde la

temperatura ambiente hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ con atmósfera de nitrógeno. Se encontró que la respuesta e intensidad TL dependen del templado térmico, la temperatura de la síntesis y también del tamaño de partículas (Ver Figura 12).

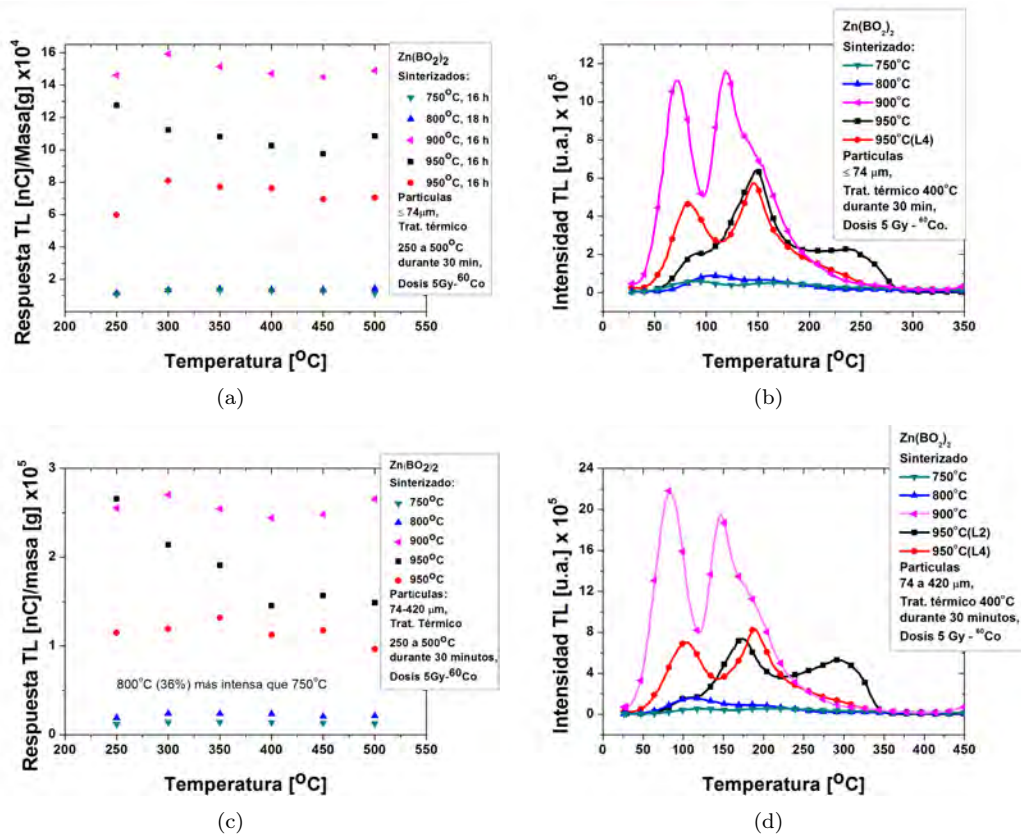


Figura 12: Efecto del templado térmico desde (250 a 500 $^{\circ}\text{C}$; durante 30 min) y del tamaño de partículas sobre la propiedad termoluminiscente de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, sintetizado en el intervalo de temperaturas desde (750 a 950 $^{\circ}\text{C}$). Respuesta TL: (a) y (c); curvas de brillo: (b) y (d) para las muestras con tamaño de partículas $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ y de 74 a 420 μm .

Se entiende por respuesta TL e intensidad TL como el promedio de todas las recombinaciones de los pares electrón - hueco y en particular la respuesta es el área bajo la curva de brillo TL, respectivamente. Sobre la respuesta TL se hizo la corrección de las masas.

Por inspección, de esta serie de medidas termoluminiscentes, Figura 12: (a) y (c) se observa que las muestras no dopadas, preparadas a 900 $^{\circ}\text{C}$, son las que corresponden a la respuesta TL más intensa del orden de $\sim 10^5$ nC. También se observa que comparando, las muestras con tamaño de partículas $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ y de 74 a 420 μm , la de mayor tamaño de partículas exhibe la respuesta TL más intensa en un orden de magnitud con respecto a las de menor tamaño. La Figura 12: (b) y (d) muestra la gráfica de las curvas de brillo de las muestras de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, tratadas térmicamente a 400 $^{\circ}\text{C}$

durante 30 minutos, con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 a $420 \mu\text{m}$. Las gráficas evidencian que la máxima intensidad TL ($\sim 22 \times 10^5$ u.a.) en función de la temperatura de la estimulación térmica corresponde al metaborato de zinc sintetizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, con tamaño de partículas de 74 a $420 \mu\text{m}$.

De aquí se concluye que los polvos policristalinos del metaborato de zinc no dopado, obtenidos mediante el método evaporación del solvente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h, irradiados a 5 Gy de ^{60}Co del Gammacell-200 y templados térmicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, presentaron la mayor respuesta termoluminiscente.

Las curvas de brillo de las muestras cristalinas sintetizadas en crisol de porcelana a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ están representadas con círculos (●) y cuadrados (■) en la Figura 12 (b) y (d). El comportamiento es ligeramente diferente, debido a que las muestras se contaminaron con las componentes químicas del vidriado del crisol de porcelana, pese al supuesto de que estos crisoles soportan temperaturas mayores a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo el análisis con SEM/EDS mostró la evidencia de trazas de aluminio y potasio en estas muestras, como se analizará más adelante.

Las intensidades de las curvas de brillo para el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, sintetizado a 750 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$ difieren hasta en 36 %, siendo la más intensa la de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2. $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$

Ahora, se procede de manera muy similar con el metaborato de zinc dopado a diferentes concentraciones, con iones de Tb^{3+} desde [0.5 a 8 mol %]; para conocer la dependencia de la respuesta termoluminiscente con el templado térmico.

Se eligieron muestras en forma de polvo de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5-8 mol %], con tamaños de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 a $420 \mu\text{m}$. Las muestras fueron templadas térmicamente desde ($250 - 500^\circ\text{C}$) durante 30 minutos. Después de cada tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente. Posteriormente, fueron expuestas a 5 Gy de fotones gamma de cobalto-60. Las curvas de brillo TL, de los $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ dopados con terbio, se obtuvieron a una velocidad de calentamiento $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, las medidas se realizaron desde la temperatura ambiente hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ver Figura 13) con atmósfera de nitrógeno.

De la Figura 13: (a) y (c), se infiere que las muestras dopadas con terbio (III), $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$, sintetizadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y tratadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, tienen a su vez una mayor repuesta TL del orden de 10^6 nC, para las concentraciones [0.5, 1 y 2 mol %] y estas medidas se corresponden con el tamaño

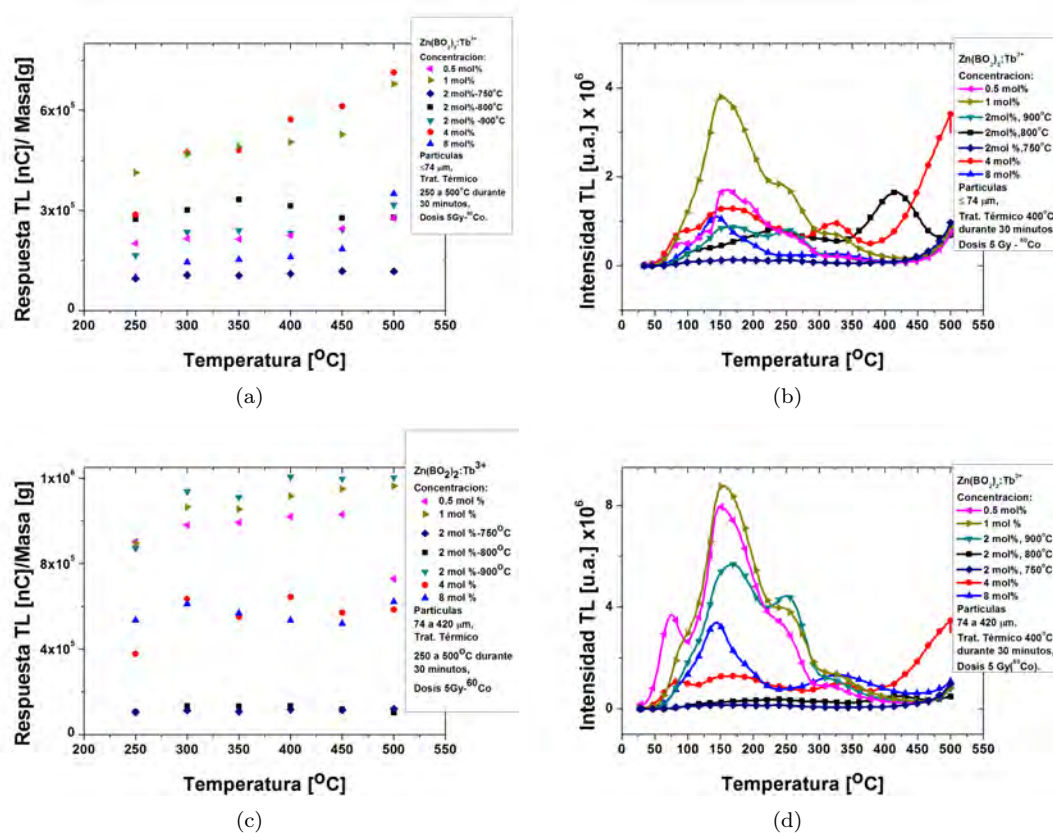


Figura 13: Respuesta TL ((a), (c)) y curvas de brillo ((b), (d)) para la selección del tratamiento térmico idóneo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-8 mol %].

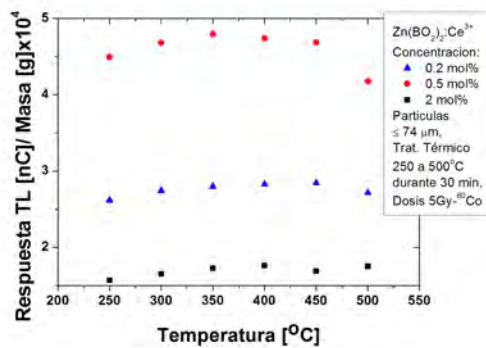
de partículas de 74 - 420 μm .

En la Figura 13: (b) y (d), se observó que las curvas de brillo más intensas, con picos cuyos máximos están casi definidos corresponden a muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5, 1 y 2 mol %], sintetizadas a 900 °C, tratadas a 400 °C y con el tamaño de partículas de 74 - 420 μm . Se encontró que la respuesta y la intensidad TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ depende de: la temperatura de la síntesis, el templado térmico, el tamaño de partículas y de la concentración menor de dopante.

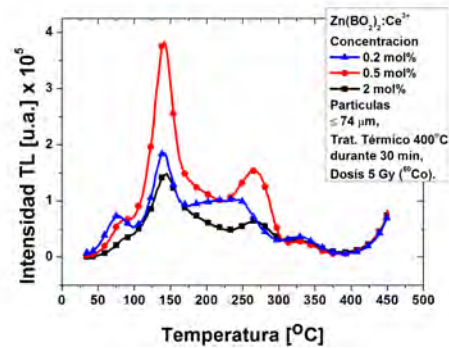
4.2.3. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$

Se repite una vez más el mismo protocolo en la selección del templado térmico para las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 - 2 mol %], preparadas a 900 °C por 16 h; mediante el método evaporación del solvente.

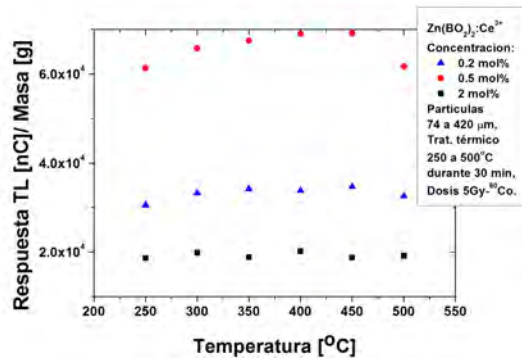
En la Figura 14: (a) y (c) se observa que el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas de 74 a 420 μm , sintetizada a 900 °C durante 16 h, mostró la mayor respuesta TL del orden



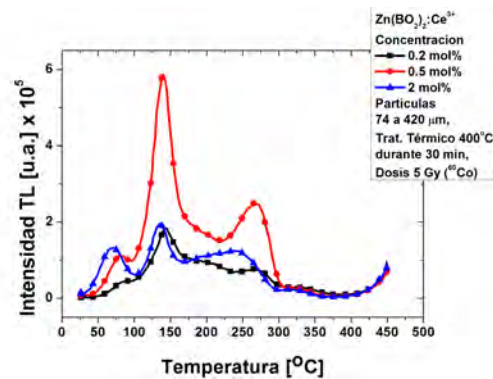
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14: Selección de templado térmico para el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2-2 mol%]. Respuesta TL ((a), (c)) y curvas de brillo ((b), (d))

de $\sim 6 \times 10^4$ nC, cuando se trató térmicamente a $400^\circ C$ por 30 minutos. También se observan en las Figuras 14: (b) y (d), las respectivas curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol%].

Estas fueron las curvas de brillo mejor definidas y tienen tres máximos; uno de ellos muy intenso, definido y estrecho a la temperatura de $\sim 150^\circ C$, lo que indica que se trata de un material homogéneo o de una sola fase. Por otro lado, en la curva de brillo para $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol%] se observa un pico muy ancho; que en realidad se compone de varios picos, de esto se discutirá en la sección de la deconvolución. Cada uno de los picos de la curva de brillo aporta información muy valiosa sobre el material. En principio, un pico muy ancho indica que se trata de un material inhomogéneo, de varias fases en la estructura cristalina como se observó con DRX.

Con las evidencias mostradas en las Figuras: 12, 13 y 14 se determinó que el metaborato de zinc dopado y no dopado, preparado mediante el método evaporación del solvente a $900^\circ C$ durante 16 h, presenta la mayor respuesta TL y la curva de brillo mejor definida y con mayor intensidad de emisión. Se puede afirmar que la respuesta TL tiene una dependencia con el tratamiento de templa-

do a 400 °C durante 30 min y el tamaño de partículas de 74 - 420 μm . En cambio, la estructura de la curva de brillo del material termoluminiscente tiene una dependencia con los defectos formados en la red cristalina durante el proceso de la síntesis. También depende de la concentración y tipo de impurezas trivalentes, presentes en la matriz del metaborato de zinc. Mientras que las impurezas funcionan como activadores, los defectos participan como sensibilizadores a los fenómenos de luminiscencia (Watts, 1975). Generalmente, las impurezas pueden funcionar como centros de recombinación y trampas para huecos o bien para los electrones libres; e influyen en la respuesta TL.

Con el templado, se busca eliminar la información remanente después de un ciclo de medidas TL y además se quiere lograr el equilibrio térmico de las trampas dentro del gap. Por esta razón, se seleccionó el proceso de tratamiento térmico a 400 °C durante 30 minutos, este dato importante se ha considerado en las medidas posteriores de: reproducibilidad, dosis-respuesta TL, dosis-respuesta TL con blanqueo térmico, fading de la respuesta TL, dosis-respuesta OSL, reproducibilidad OSL, respuesta OSL-TL, así como en algunas otras medidas que serán mostradas más adelante.

4.3. Análisis DRX, caracterización SEM/EDS, distribución del tamaño de partículas y curva de brillo TL:

En esta sección la caracterización de $Zn(BO_2)_2$ consistió en hacer la descripción cualitativa y semicuantitativa de las fases presentes en las muestras. Se estimó la distribución de las partículas y se obtuvo la forma de la curva de brillo; esto con la finalidad de seleccionar la temperatura de la síntesis a la cuál se logró la preparación adecuada de la muestra.

4.3.1. $Zn(BO_2)_2$

En las Figuras (15, 16, 17, 18 y 19) se caracteriza la red de Bravais, los parámetros de red, el grupo espacial de este sistema cristalino, el porcentaje de cristalinidad relativa, los índices de Miller, la superficie morfológica, la distribución del tamaño de partículas y la estructura de la curva de brillo de los policristales de $Zn(BO_2)_2$ preparados a 750, 800, 900 y 950 °C. Según se explica más adelante. Las fases cristalinas de $Zn(BO_2)_2$ fueron caracterizadas mediante DRX e indexadas a partir del difractograma.

En las medidas SEM/EDS, el voltaje de aceleración del haz de electrones del microscopio fue de 10.0 kV; se varió el tamaño de apertura del haz, la magnificación de la región analizada y en

consecuencia, la distancia de trabajo (WD) estas variables influyen en los resultados obtenidos con SEM (Egerton, 2005). En la preparación de las muestras, se utilizó cinta adhesiva de carbono de doble cara, sobre la cual se depositó los polvos del metaborato de zinc. Ya preparadas las muestras, se analizó la superficie del material. Las micrografías se realizaron con electrones retrodispersados de bajo ángulo (LBE) y se determinó la composición química mediante un análisis EDS. Las micrografías SEM de los polvos de $Zn(BO_2)_2$ no dopados, sintetizado a 750, 800, 900 y 950 °C se muestran en las Figuras 15, 16, 17, 18 y 19: (c). Junto a ellas, se ha colocado el histograma, (d), que muestra la distribución del tamaño promedio de las partículas. Es importante aclarar que para calcular estadísticamente el tamaño de partículas, se asumió que estas son esféricas.

A partir de la micrografía SEM, con el programa de procesamiento de imágenes -ImageJ-, se graficó el histograma de distribuciones de tamaño de partículas. Adicionalmente, se realizó el microanálisis de la composición química del material con espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

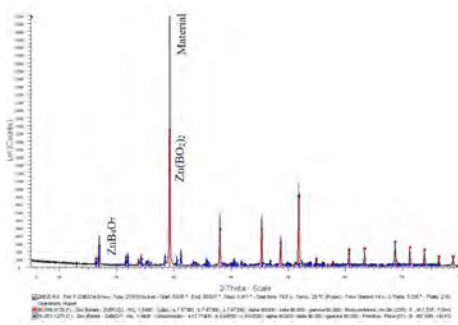
Por otro lado, para medir la curva de brillo, primero se procedió a la selección de los polvos policristalinos, haciéndolos pasar por mallas con aperturas de 74 y 420 μm . Después se tomaron muestras con masas entre 0.016 a 0.042 g, se trataron térmicamente a 400°C durante 30 min para la generación de vacancias.

A continuación las muestras fueron expuestas a 5 Gy de ^{60}Co del Gammacell-200 y fueron medidas en un lector TLD para obtener los datos para las curvas de brillo TL (Figuras 15, 16, 17, 18 y 19: (e)).

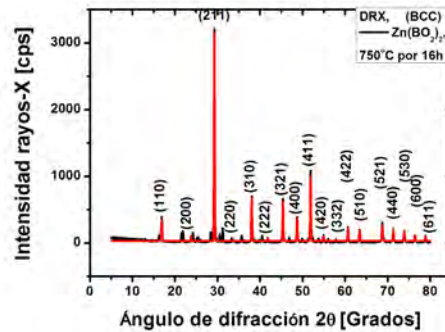
Para el metaborato de zinc no dopado sintetizado a 600 °C durante 16 h; con DRX se observó predominantemente la matriz amorfa.

Los difractogramas de rayos X para el metaborato de zinc no dopado, sintetizados a 750 y 800 °C (Figuras 15 y 16: (a)) identificaron la presencia de dos fases diferentes en el material; el metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$ mayoritariamente, y el tetraborato de zinc, ZnB_4O_7 (en una proporción de 12 y 9.1 %, en las respectivas muestras). La fase cristalina de $Zn(BO_2)_2$ (tarjeta 00-039-1126 (JCPDC)) presenta una red de Bravais con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). En los patrones de difracción también se observa radiación de rayos-X con doblete K_α cuya intensidad se relaciona con el sistema cristalino de red ortorrómbica primitiva ZnB_4O_7 comparado con la tarjeta de datos No. 01-073-1275 (JCPDC) del tetraborato de zinc.

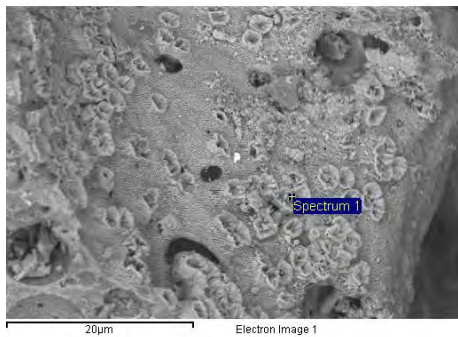
Para el metaborato de zinc que cristalizó con una estructura BCC, los parámetros de red son $a = b = c = 7.47 \text{ \AA}$, los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y grupo espacial simorfo 229 (Im-3m), m indica



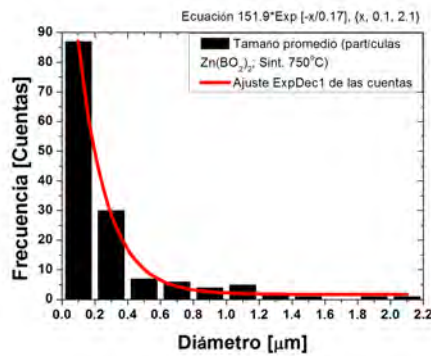
(a) Difractograma de $Zn(BO_2)_2$ (L6)



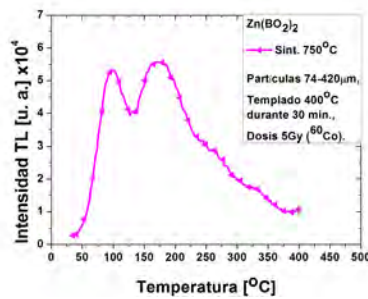
(b) Indexación de $Zn(BO_2)_2$ (BCC)



(c) Micrografía SEM



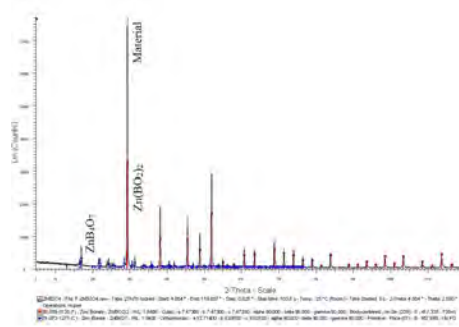
(d) Histograma del tamaño de partículas



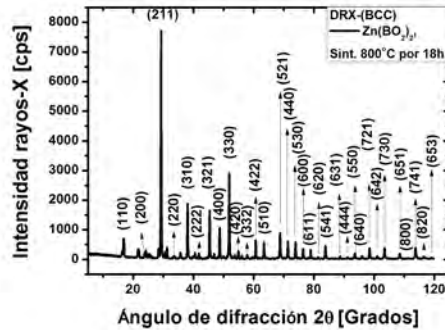
(e) Curva de brillo

Figura 15: Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $750\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Patrón de difracción de rayos-X que exhibe las fases $Zn(BO_2)_2$ y ZnB_4O_7 formadas en el material y (b) son los índices de miller de la red BCC. (c) Micrografía SEM que exhibe polvos de $Zn(BO_2)_2$ en forma de campanilla con superficie porosa, y (d) es el histograma del tamaño de partículas cuya mayor distribución en la muestra corresponde a las partículas con diámetro de $0.1\text{ }\mu\text{m}$. (e) La curva de brillo TL presenta cuatro máximos en 97 , 171 , 264 y $334\text{ }^\circ\text{C}$.

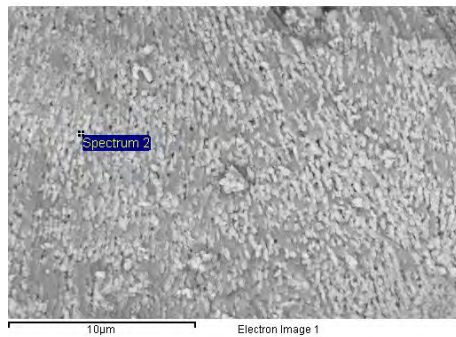
reflexión especular y el #3 un eje C_3 (rotación de 120°). En el caso del tetraborato de zinc con red ortorrómbica primitiva ZnB_4O_7 , los parámetros son: $a = 13.71$, $b = 8.09$ y $c = 8.63\text{ \AA}$; ángulos $\alpha =$



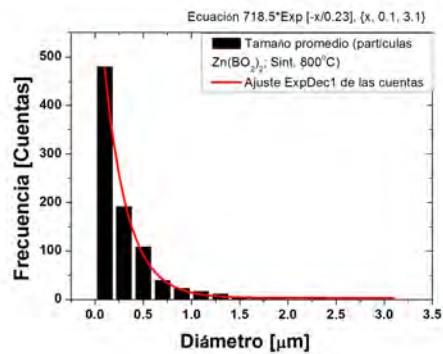
(a) Difractograma de $Zn(BO_2)_2$ (L5)



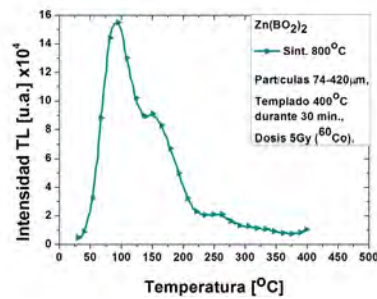
(b) Indexación de $Zn(BO_2)_2$ (BCC)



(c) Micrografía SEM



(d) Histograma del tamaño de partículas



(e) Curva de brillo

Figura 16: Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$. (a) DRX muestra que el grado de cristalinidad relativa de ZnB_4O_7 disminuyó a 9.1 % (comparado con el 12 % de la Figura 15 (a)) y el $Zn(BO_2)_2$ sigue presente en mayor proporción; (b) índices de Miller de la BCC. (c) SEM, micrografía que presenta polvos de forma granular, irregular y menor presencia de poros; (d) la mayor distribución de tamaño de partículas presentan diámetros de $0.1\text{ }\mu\text{m}$ cuya frecuencia se incrementó hasta en un 82 % comparado con la Figura 15 (d)). (e) La señal TL presenta un pico principal en $95\text{ }^\circ\text{C}$, dos picos más en 160 y $250\text{ }^\circ\text{C}$.

$\beta = \gamma = 90^\circ$ y grupo espacial no simorfo 61 (Pbca), bca son planos de deslizamiento axial, es decir, reflexiones seguidas de traslaciones paralela a los ejes cristalográficos **a**, **b**, **c**. También se encontró

que la intensidad relativa de los picos de difracción, de las fases en la muestra están asignadas mayoritariamente con fase cúbica y un 12 % fase ortorrómbica, aproximadamente; para la muestra sintetizada a 750 °C (Figura 15(a)). A su vez el patrón de difracción del material sintetizado a 800 °C refleja una intensidad relativa mayoritaria para la BCC y la ortorrombica corresponde a 9.1 % (Figura 16(a)). Al incrementar la temperatura de la síntesis se observa una disminución en la intensidad de los picos propios de ZnB_4O_7 ; lo que indica una disminución en el tamaño de estos cristales, que en volumen se estima en 3 % por esta razón, el patrón de difracción muestra estas reflexiones. Si la temperatura de la síntesis se sigue incrementando, hasta que el tetraborato esté presente sólo en unas cuantas partes por millón (ppm), la intensidad relativa en porcentaje disminuirá.

La micrografía SEM para la muestra sintetizada a 750 °C (Figura 15 (c)) fue obtenida con un tamaño de apertura del haz de 20 μm , a 2500X aumentos, con la resolución dada por una distancia de trabajo de 8.2 mm. En los polvos del material sintetizado a 750 °C se observa una morfología superficial de estructura porosa (Figura 15(c)). En el histograma se mostró que la mayor distribución de partículas tienen diámetros entre 0.1 - 2.1 μm (Figura 15(d)). El análisis SEM se complementó con el microanálisis EDS que se realizó en una región puntual; sobre una de las partículas en forma de campanilla y se encontró que éstas partículas son aglomerados de zinc (11.65 atómico %), boro (43.66 atómico %) y oxígeno (44.69 atómico %). Llamó la atención regiones porosas a la cual se determinó por mapeo que es rica en Zn, B y O.

En cambio el análisis de la micrografía de la muestra sintetizada a 800 °C (Figura 16 (c)) fue adquirida con tamaño de apertura del haz de 10 μm , a una magnificación de 5000X, la resolución viene dada por la distancia de trabajo que fue de 8.3 mm. En la imagen no se observan poros, pero si las partículas cuyos diámetros están en el intervalo de 0.1 - 3.1 μm (Figura 16 (d)). En una región puntual, los principales elementos identificados fueron: zinc (10.6 atómico %), boro (43.24 atómico %) y oxígeno (46.15 atómico %).

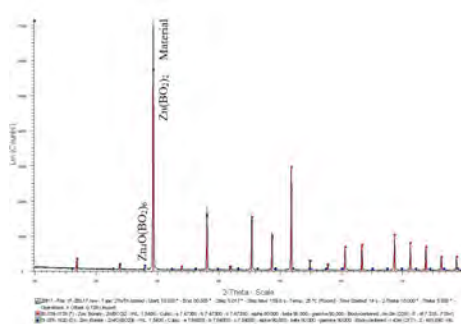
En el patrón de difracción para la muestra no dopada, sintetizada a la temperatura de 900 °C durante 16 horas (Figura 17: (a)), se observa la presencia de las fases BCC: mayoritariamente metaborato de zinc $Zn(BO_2)_2$ y metaborato de zinc anhidro $Zn_4O(BO_2)_6$ en la proporción menor al 6 %. Este último, el metaborato de zinc anhidro le corresponden los parámetros de red $a = b = c = 7.84 \text{ \AA}$, los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y grupo espacial simorfo 217 (I-43m). Para esta misma muestra, la imagen SEM (Figura 17 (c)) fue obtenida con apertura del haz a 20 μm , a 2500X au-

mentos y distancia de trabajo de 8.1 mm. La micrografía muestra planos de partículas cristalinas que se perciben como superficies con una textura granular y formas regulares. El tamaño de las partículas fue calculado y el histograma exhibe la distribución de partículas con diámetros entre 0.25 y 7.25 μm (Figura 17 (d)). Sobre la superficie del material se observa rugosidad y aglomerados de cristales, entre ellos se alcanza a distinguir la frontera de grano. La composición química fue analizada por (mapeo), es decir, se analizó la superficie del material en un mapa que permite ver los detalles de la muestra que está constituida básicamente por zinc (24.36 atómico %) y oxígeno (75.64 atómico %), aunque el boro debe estar presente no fue cuantificado.

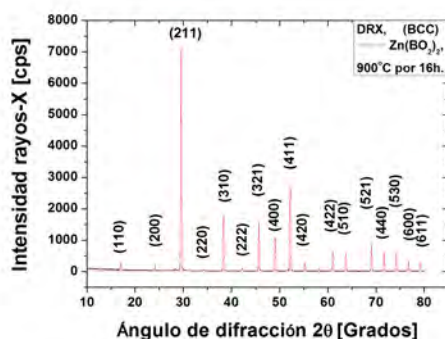
Finalmente, para las muestras sintetizadas a la temperatura de 950 $^{\circ}\text{C}$ cuando se utilizó un crisol de porcelana, el análisis DRX identificó como única fase el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ coincidiendo con lo reportado por (Li et al., 2007; Li et al., 2008) o $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$. La última fase tiene simetría del grupo espacial simorfo 217 (I-43m). De las tablas internacionales (Hahn, 2005) para la cristalografía de rayos-X se sabe que el número (217) corresponde al grupo espacial simorfo o número de orden en las tablas; I describe la red de Bravais centrada en el cuerpo o la estructura tipo BCC; el número 43m se refiere a la clase de Laue e implica la presencia de 4 operaciones de simetría o ejes C_3 , es decir giros de 120 grados (rotación ternaria) en las cuatro diagonales de la celda cúbica y m representa un plano de reflexión especular.

Para evitar la contaminación del material sintetizado a 950 $^{\circ}\text{C}$ se procedió a sintetizar otra muestra a la misma temperatura de síntesis, pero se utilizó un crisol de alúmina en la síntesis. En este último caso, la muestra se vitrifica. Rayos-X identificó tres fases con su respectivo porcentaje de cristalinidad relativa: $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ en un 46.78 %, subóxido de boro (B_6O) presente en un 8.34 % y 8.34 % de corindón (Al_2O_3). La última fase se debe a que el material no fue recuperado limpiamente de la base del crisol de alúmina.

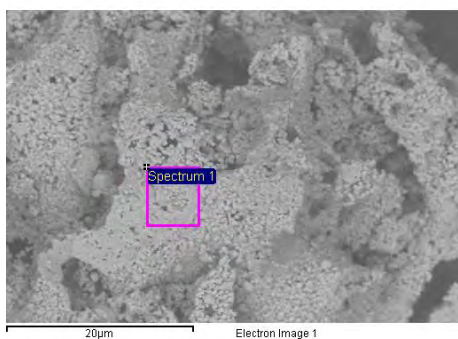
La adquisición de la micrografía SEM del metaborato sintetizado a 950 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 18 (c), L2), se realizó con una apertura de haz de 20 μm . La imagen muestra superficies rugosas y la formación de partículas cristalinas con estructuras al parecer de base cúbica. Para esta micrografía, el diámetro de las partículas se encuentra entre 0.1 - 1.6 μm (Figura 18 (d)), pero en otras se observa también que un aumento en la temperatura favorece la formación de partículas grandes. El espectro EDS obtenido por mapeo, reveló que existen trazas de potasio y aluminio en el material. La composición química está constituida básicamente por zinc (5.6 atómico %), boro (36.10 atómico %), oxígeno (37.66 atómico %), carbono (20.81 atómico %), Aluminio (0.18 atómico %) y



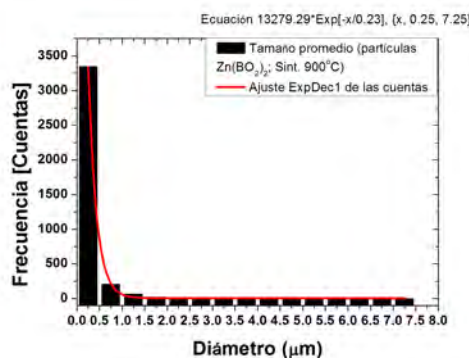
(a) Difractograma de $Zn(BO_2)_2$ (L17)



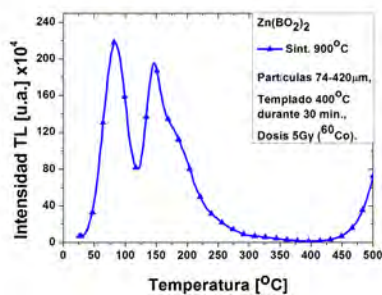
(b) Indexación de $Zn(BO_2)_2$ (BCC)



(c) Micrografía SEM



(d) Histograma del tamaño de partículas

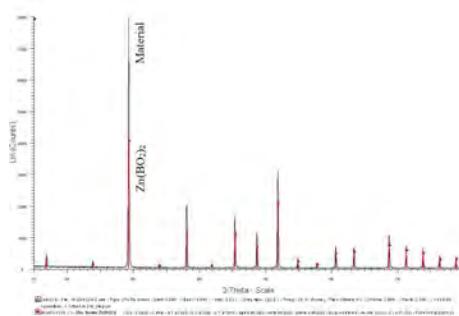


(e) Curva de brillo

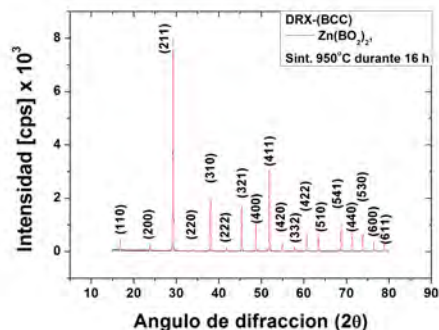
Figura 17: Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Patrón de difracción de rayos-X que indica la presencia de las fases de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn_4O(BO_2)_6$; (b) índices de Miller del metaborato de zinc. (c) La Micrografía SEM que muestra polvos granulares, irregulares y de tamaño variable, (d) histograma del tamaño de partículas, cuya distribución es mayor para las partículas con diámetros de $0.25\text{ }\mu\text{m}$. (e) La curva de brillo TL presenta tres picos en 78 , 150 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

potasio (0.19 atómico %); esta composición química es el indicativo de que es mejor no reutilizar los crisoles de porcelana en la síntesis del material para evitar que la muestra se contamine.

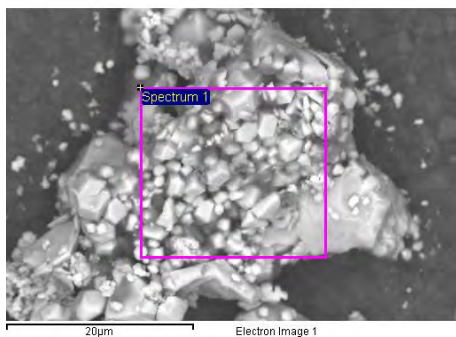
Con apertura del haz de $10\text{ }\mu\text{m}$, magnificación de $1000\times$ y distancia de trabajo de 8.3 mm se



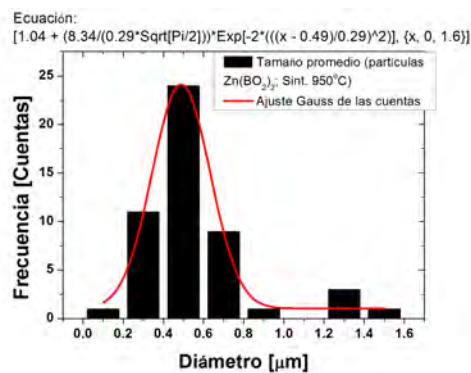
(a) Difractograma de $Zn(BO_2)_2$ (L2)



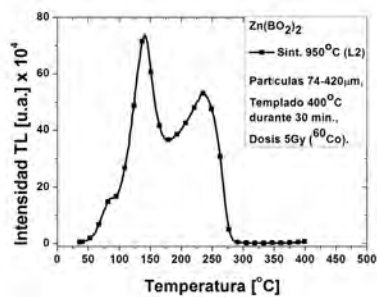
(b) Indexación BCC



(c) Micrografía SEM



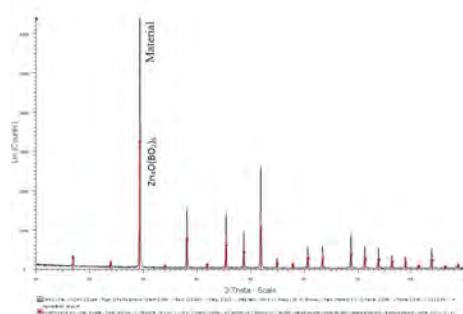
(d) Histograma del tamaño de partículas



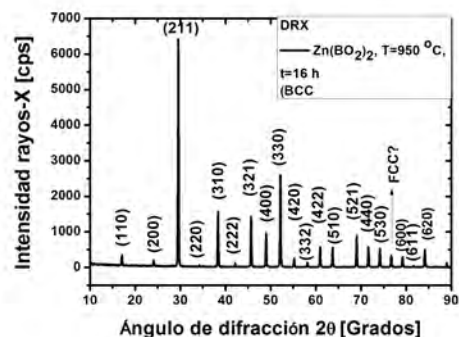
(e) Curva de brillo

Figura 18: Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a 950 °C durante 16 h (L2). (a) Difractograma que indica la presencia de una sola fase cristalina; el $Zn(BO_2)_2$, (b) índices de Miller de $Zn(BO_2)_2$. (c) Imagen SEM de la muestra en polvos cuya forma es más simétrica y (d) el histograma del tamaño de las partículas que presenta la mayor distribución para granos con diámetros de 0.5 μm . (e) La curva de brillo TL que presenta tres picos en: 75, 145, 240 °C. Con base en este análisis realizado se encontró que los polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a 950 °C presentan una sola fase cristalina.

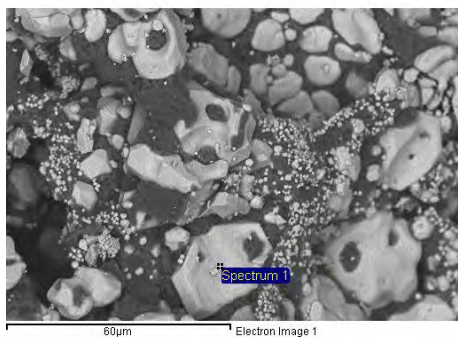
logró la adquisición de la micrografía para el metaborato de zinc no dopado, sintetizado a 950 °C (Figura 19 (c), L4). La micrografía SEM muestra zonas con superficie morfológica muy parecida



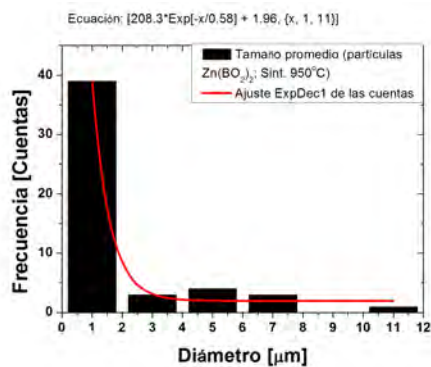
(a) Difractograma de $Zn_4O(BO_2)_6$ (L4)



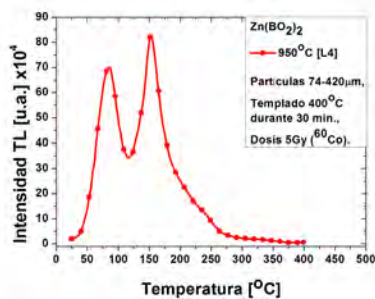
(b) Indexación de $Zn_4O(BO_2)_6$ (BCC)



(c) Micrografía SEM



(d) Histograma del tamaño de partículas



(e) Curva de brillo

Figura 19: Polvos de $Zn(BO_2)_2$ sintetizados a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h (L4). (a) Difractograma que indica la presencia de la fase $Zn_4O(BO_2)_6$, (b) índices de Miller de $Zn_4O(BO_2)_6$. (c) Imagen SEM donde se observan pequeñas partículas granulares y enormes partículas con cara plana, (d) el histograma del tamaño de partículas muestra que la mayor distribución corresponde a las partículas con diámetros de $1\text{ }\mu\text{m}$. (e) La curva de brillo presentó que la intensidad de la señal TL fue 10 unidades mayor comparada con la de la Figura 18 (e) que exhibe el pico de brillo principal en $153\text{ }^\circ\text{C}$.

a L2. En el histograma (Figura 19 (d), L4), se observa que el tamaño de partículas se distribuye entre $1 - 11\text{ }\mu\text{m}$; predominando las partículas con $1\text{ }\mu\text{m}$ en diámetro. El espectro EDS obtenido

de manera puntual identificó, en la zona brillante, los elementos químicos: zinc (8.58 atómico %), boro (44.59 atómico %), oxígeno (40.58 atómico %) y carbono (6.25 atómico %); la región gris contiene oxígeno y zinc; las zona oscura es rica en boro y oxígeno, pero no se encontraron trazas de aluminio o potasio. Es importante aclarar que el análisis elemental por EDS es cualitativo, pero no es acertado para átomos ligeros entre ellos el boro.

Por otro lado, en la intensidad TL de las curvas de brillo se hace patente la influencia del tamaño de partículas. Las Figuras 15, 16, 17, 18 y 19: (e), muestran las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2$ preparado a las temperaturas entre (750 y 950 °C). Los polvos del metaborato se tamizaron, se seleccionaron muestras con tamaño de partículas de 74 - 420 μm , enseguida fueron templadas térmicamente a 400 °C durante 30 minutos y expuestas a 5 Gy de cobalto-60. La muestra sintetizada con la temperatura de 750 °C presentó una curva de brillo con cuatro picos bien definidos, con máximos en: 97, 171, 264 y 334 °C. Se observa que el aumento de la temperatura de la síntesis hasta 900 °C, provoca que los primeros dos picos, correspondientes a 97 y 171 °C se incrementen en intensidad pero los máximos se desplazan a temperaturas menores, es decir a 78 y 150 °C. Además el cuarto pico, localizado en 334 °C ya no se observa con claridad. Para las muestras sintetizadas a 950 °C, el máximo del cuarto pico se abatió y la intensidad en la señal de los dos primeros picos también disminuyó. Probablemente, porque durante la densificación del material, el aumento en la temperatura de la síntesis produce una mayor concentración de defectos puntuales, pero durante el enfriamiento lento del cristal desde la temperatura alta de (\sim 900 K); los defectos puntuales pueden migrar a las posiciones de la red donde son aniquilados a fin de mantener el equilibrio térmico (Herderson, 1972). Por el contrario, un enfriamiento rápido o “quenching” desde la alta temperatura impide que el proceso mencionado anteriormente tenga lugar y consecuentemente existe una supersaturación de vacancias a las temperaturas más bajas. Se espera que se incremente la intensidad de los picos de brillo a temperaturas bajas.

Adicionalmente, cuando los materiales son sintetizados a temperaturas más altas (>900 K) se obtienen cristales de mayor tamaño. Esto provoca que en los cristales, el área superficial por unidad de masa disminuya; lo que favorece la dispersión de los fotones gamma y en consecuencia se produce una menor intensidad TL, por lo cual las muestras son irradiadas en equilibrio electrónico.

4.3.2. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

En esta sección, se presenta la información sobre la caracterización de las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] sintetizadas a 900 °C durante 16 h.

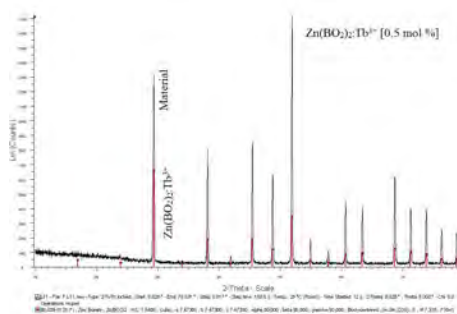
Los patrones de difracción de las Figuras 20 y 21, (a), mostraron una sola fase, de estructura cúbica BCC, de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] respectivamente. Los parámetros de red fueron $a = b = c = 7.473 \text{ \AA}$, los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El cristal presenta una simetría de grupo espacial simorfo (229) Im-3m. La presencia de una sola fase para la muestra dopada con Tb^{3+} , sintetizada a 900 °C coincide con lo encontrado por otro grupo de investigación (Annalakshmi et al., 2014). Esta característica es indicativa del grado de pureza y la homogeneidad del compuesto inorgánico. En las Figuras 20 y 21, (b), se ha colocado el patrón de difracción indexado.

La adquisición de la micrografía SEM de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] (Figura 20 (c)) se realizó con apertura del haz de 10 μm , una magnificación de 1000X, a una distancia de trabajo de 8.0 mm. La imagen presenta a la izquierda una superficie rugosa, en la parte central se observa la formación de cristales aglomerados, en la parte superior central se aprecia una estructura cúbica con su frontera de grano bien delimitada y la formación de una macla de contacto.

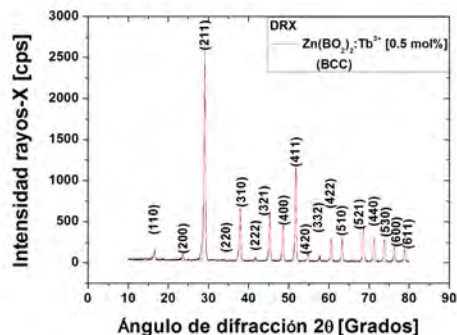
Para esta micrografía, el diámetro de las partículas se encuentra entre 0.5 y 8.5 μm (Figura 20 (d)), predominó la distribución de partículas con diámetros de 0.5 μm . El espectro EDS obtenido mediante el modo de análisis puntual, reveló que la región gris está constituida básicamente por: zinc (11.09 atómico %), boro (44.78 atómico %) y oxígeno (44.13 atómico %). La estructura cúbica contiene las componentes químicas semejantes a las anteriores. Por regiones: la oscura, en medio de los aglomerados es rica en B y (Zn u O), la región más brillante está compuesta por Zn, B, O y Tb.

Por otro lado, la imagen SEM de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] (Figura 21 (c)) fue adquirida con una apertura de haz de 10 μm , una magnificación de 2500X, a una distancia de trabajo de 8.1 mm. En la micrografía se observa la formación de aglomerados de cristales con tamaño de partículas entre 0.25 y 2.25 μm (Figura 21 (d)). El microanálisis EDS realizado de manera puntual encontró que la zona blanca, tiene una composición química de zinc (5.09 atómico %), boro (61.63 atómico %), oxígeno (24.93 atómico %), y terbio (8.35 atómico %).

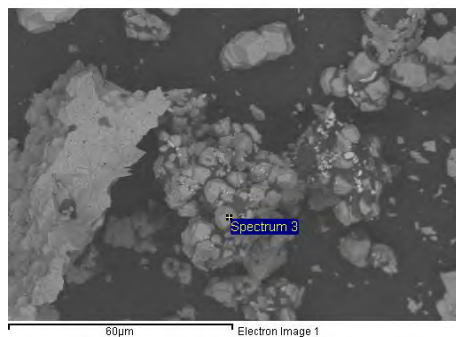
Las Figuras 20 y 21, (e), presentan las curvas de brillo del fósforo $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %], con tamaño de partículas de 74 - 420 μm . Las muestras fueron templadas a 400°C durante 30 min y expuestas a 5 Gy con radiación gamma de ^{60}Co . Las curvas de brillo exhiben cuatro



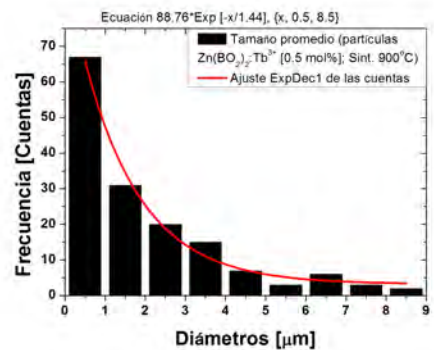
(a) DRX $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ (0.5 mol %)



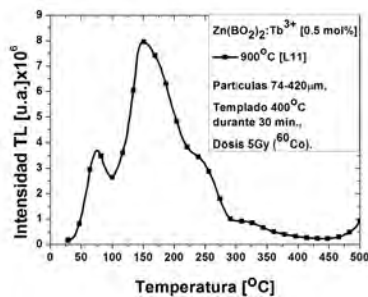
(b) Indexación $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ (0.5 mol %)



(c) Micrografía SEM



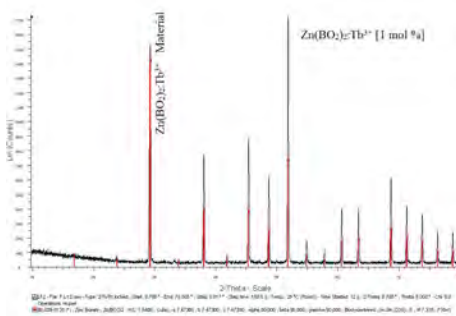
(d) Histograma del tamaño de partículas



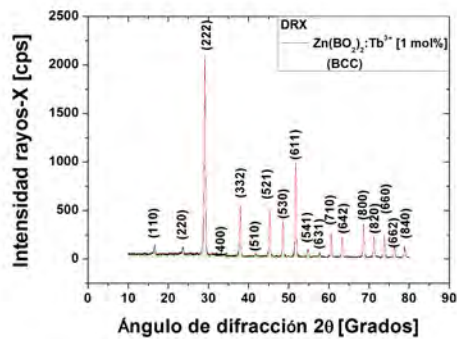
(e) Curva de brillo

Figura 20: Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] sintetizados a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h. (a) Las líneas de difracción de rayos-X indican la presencia de la fase $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, (b) los números son los índices de Miller. (c) Caracterización SEM, la micrografía muestra un material con partículas cúbicas, ortorrómbicas y con forma poligonal irregular; (d) es la distribución del tamaño de partículas, donde el valor mayor corresponde a las partículas dimensionadas con un diámetro de $0.5\text{ }\mu\text{m}$. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] muestra que el pico de brillo principal está en $151\text{ }^{\circ}\text{C}$.

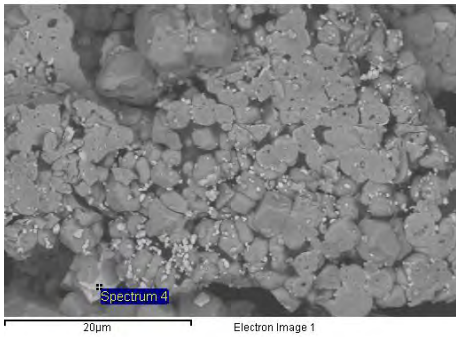
picos: (75, 151, 250 y $325\text{ }^{\circ}\text{C}$) y (85, 156, 260 y $332\text{ }^{\circ}\text{C}$) respectivamente. A una misma dosis, idealmente se espera que las curvas de brillo sean muy parecidas. Para concentraciones de Tb^{3+}



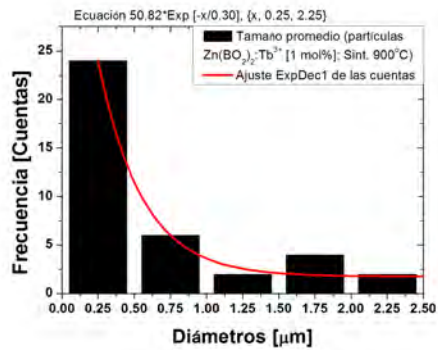
(a) DRX $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ (1 mol %)



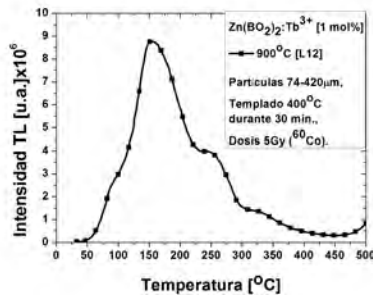
(b) Indexación $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ (1 mol %)



(c) Micrografía SEM



(d) Histograma del tamaño de partículas



(e) Curva de brillo

Figura 21: Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] sintetizados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16h. (a) Difractogramas que muestra la fase de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, (b) índices de miller de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$. (c) La imagen del área barrida con SEM muestra polvos con aglomerados de partículas porosas con cara plana y superficie rugosa, (d) histograma donde la mayor frecuencia corresponde a las partículas sólidas dimensionadas con un diámetro de $0.25\text{ }\mu\text{m}$. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] muestra un pico principal en $156\text{ }^\circ\text{C}$.

[0.5 y 1 mol %], las curvas de brillo casi se parecen, pero se observa que los máximos de los picos de brillo fluctúan en función de la concentración de dopante. A mayor concentración de impurezas

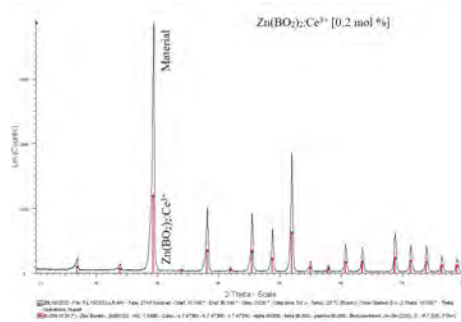
de Tb^{3+} , los máximos tienden a desplazarse a temperaturas más elevadas que corresponden a trampas con diferentes niveles de energía (Furetta et al., 1998). Probablemente esto se debe a los defectos Schottky en el momento en que se agrega el dopante a la matriz de metaborato de zinc. La impureza se acomoda en la celda unitaria del cristal, removiendo átomos del “bulk” hacia la superficie del material o bien en posiciones intersticiales. La existencia de defectos Frenkel provoca cambios significativos en el “bulk” del cristal y la dilatación del pequeño espacio de la celda unitaria (Henderson, 1972). Para darse una idea, el peso atómico de $Zn(BO_2)_2$ es ~ 151 uma, mientras que la del Tb^{3+} es de ~ 159 uma.

4.3.3. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$

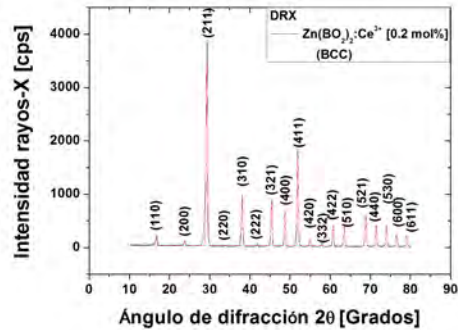
Se prepararon tres muestras de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ a las concentraciones [0.2, 0.5 y 2 mol %]. Para la caracterización se seleccionaron dos de las muestras que presentan la respuesta TL más intensa (Sección 4.2.3), en comparación con la de 2 mol %.

En las Figuras 22 y 23: (a) y (b) se muestra el patrón de difracción y a su derecha la indexación de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]. Los difractogramas sugieren también que el material tiene una red de Bravais BCC, parámetros de red $a = b = c = 7.473 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, una simetría de grupo espacial simorfo (229) Im-3m. El material preparado durante un proceso de síntesis de $900 \text{ }^\circ C$ por 16 h, y dopado con Ce^{3+} a las concentraciones de [0.2 y 0.5 mol %] presentó una sola fase. Se induce de estas pruebas que estos compuestos inorgánicos son puros (Annalakshmi et al., 2014) y homogéneos. Pero la cristalinidad del metaborato disminuye con el incremento en la concentración de dopante, coincidiendo con lo ya encontrado por otro grupo (Kucuk et al., 2015).

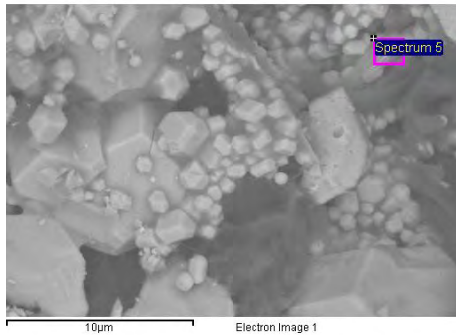
Las imágenes de las Figuras 22 y 23, (c), fueron obtenidas mediante SEM. A su derecha (Figuras 22 y 23, (d)) fue colocado el histograma de la distribución de partículas. Las micrografías para el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] fueron adquiridas con un tamaño de apertura del haz de $1 \mu m$, a 5000X aumentos, con una distancia de trabajo de 7.7 y 8.0 mm respectivamente. Observando ambas imágenes SEM, no hay duda de que se trata del mismo material. En las micrografías se aprecian aglomerados de partículas cristalinas, algunas de ellas con forma cúbica, borde y frontera de grano bien definido. En algunas regiones del material se observan rugosidades y poros. También se observa una proliferación de cristales grandes en comparación con otros de la misma micrografía. El área superficial y la porosidad de estas muestras probablemente influirá en la respuesta TL. El haz de electrones enfocado sobre un área permitió obtener el espectro EDS por mapeo. Las



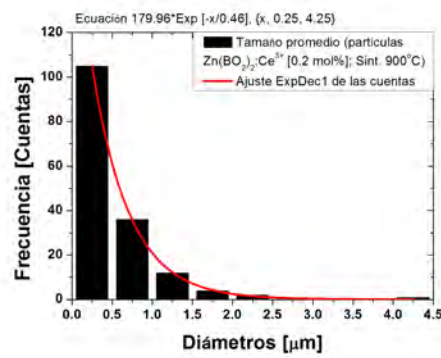
(a) DRX $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ (0.2 mol %)



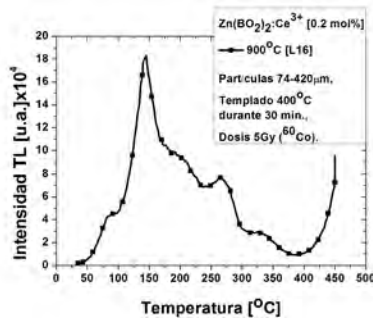
(b) Indexación $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ (0.2 mol %)



(c) Micrografía SEM



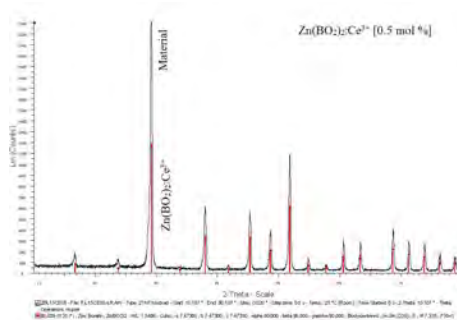
(d) Histograma del tamaño de partículas



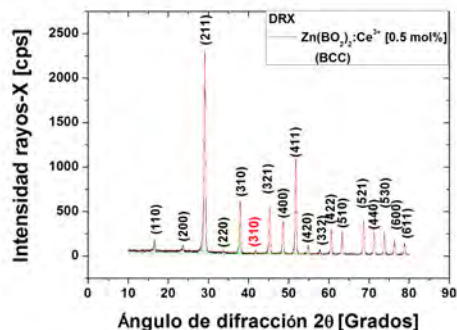
(e) Curva de brillo

Figura 22: Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol%] sintetizados a $900\text{ }^{\circ}C$ durante 16 h. (a) Las líneas de difracción de rayos-X muestran la fase de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, (b) difractograma que indica los respectivos índices de Miller. (c) Micrografía SEM que muestra partículas de diferentes tamaños, con caras planas; (d) histograma de la estimación de la distribución del tamaño de partículas donde se observa que el dato que tiene mayor frecuencia corresponde a partículas con un diámetro de $0.25\text{ }\mu\text{m}$. (e) En la curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol%] se observó que el pico principal se localiza a $140\text{ }^{\circ}C$.

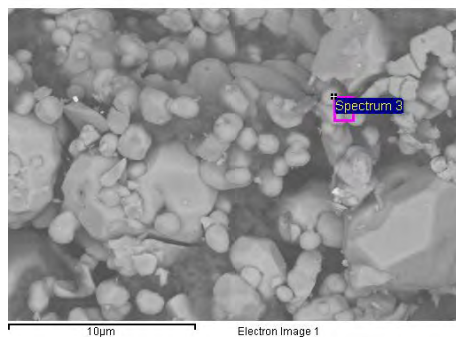
sustancias químicas que están presentes son: Zn, B, O, Ce y Cl. En algunas zonas de la micrografía, la presencia del activador Ce^{3+} fue detectada mediante el espectro EDS, pero no fue factible



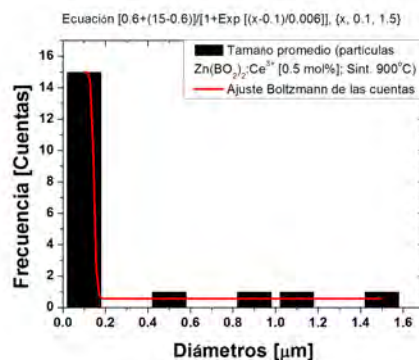
(a) DRX $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ (0.5 mol %)



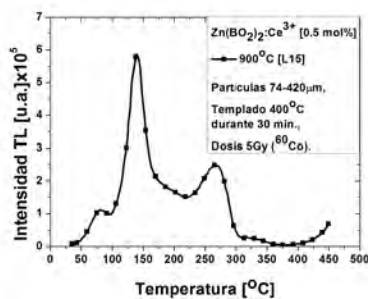
(b) Indexación $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ (0.5 mol %)



(c) Micrografía SEM



(d) Histograma del tamaño de partículas



(e) Curva de brillo

Figura 23: Polvos de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] sintetizados a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h. (a) El patrón de difracción de rayos-X muestra la fase de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, (b) difractograma indexado, los números son los índices de Miller. (c) Micrografía SEM evidencia partículas con geometría poligonal irregular. (d) El histograma del tamaño de partículas con diámetros de $0.1\ \mu\text{m}$ indica el mayor porcentaje. (e) La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 mol %] presentó el pico principal en $\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

cuantificarlo. Por otro lado, cuando la muestra emite fotones-X de cerio y del metaborato, se produce un traslape de picos que el detector EDS no puede separar. El número de fotones emitidos

con una determinada energía, proporcionan la cantidad relativa de los elementos químicos. Las partículas y zonas más brillantes son ricas en Zn, B, O y Ce, la zona más oscura contiene B, O y C; el carbono probablemente corresponde a la cinta sobre la cual se depositaron los polvos del material.

Por otro lado, con respecto a las curvas de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2, 0.5 mol %] (Figuras 22 y 23, (e)), estas presentan una forma más compleja. En la región de temperaturas (176-233 °C) (Figura 22 (e)) se observa un pico muy ancho que probablemente contiene varios picos solapados. En la curva de brillo de la Figura 23 (e), se observan cuatro picos; uno de ellos con un máximo en ~ 140 °C con presencia de hombro en la región (185-218 °C). La curva de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] que puede ser atribuida a la emisión característica 5d-4f de Ce^{3+} y a la posición de los niveles capaces de atrapar huecos en la banda de valencia (Carnall et al., 1989; Blasse et al., 1994; Ogasawara et al., 2004; Bos et al., 2008; Bos et al., 2011). Es decir, que la matriz anfitriona del metaborato de zinc influencia la posición de los niveles de energía 4f y 5d del Ce^{3+} . La curva de brillo del metaborato de zinc dopado con cerio que bajo recombinación asistido por calor (termoluminiscencia) depende de la energía del ion dopante. Suponiendo que la energía del estado base del Ce^{3+} es de 3.90 eV por encima de la banda de valencia, tal posición de los niveles de la impureza serían capaces de atrapar huecos de la banda de valencia, y pueden mantenerse estables en los intervalos de temperatura ambiente hasta 973 K (Bos et al., 2008) utilizados usualmente en los experimentos de TL.

4.4. Comparación de las curvas de brillo para el metaborato de zinc no dopado y dopado con iones Tb^{3+} y Ce^{3+}

Los resultados anteriores son el fundamento para seleccionar el $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] como las mejores muestras que se utilizarán en la gran mayoría de las medidas TL. Se seleccionaron por su alto grado cristalino y por presentar una mayor intensidad TL en comparación con las otras muestras de su misma especie. Las curvas de brillo analizadas en esta sección corresponden a las muestras que fueron sintetizadas a la misma temperatura (T_S) de 900 °C durante 16 h, tienen una masa de 0.028 g, un tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74 a 420 μm , un tratamiento de templado (T_T) de 400°C durante 30 minutos y fueron expuestas a la dosis de 5 Gy de cobalto-60.

Como es conocido, la curva de brillo es la emisión de fotones provenientes de la recombinación

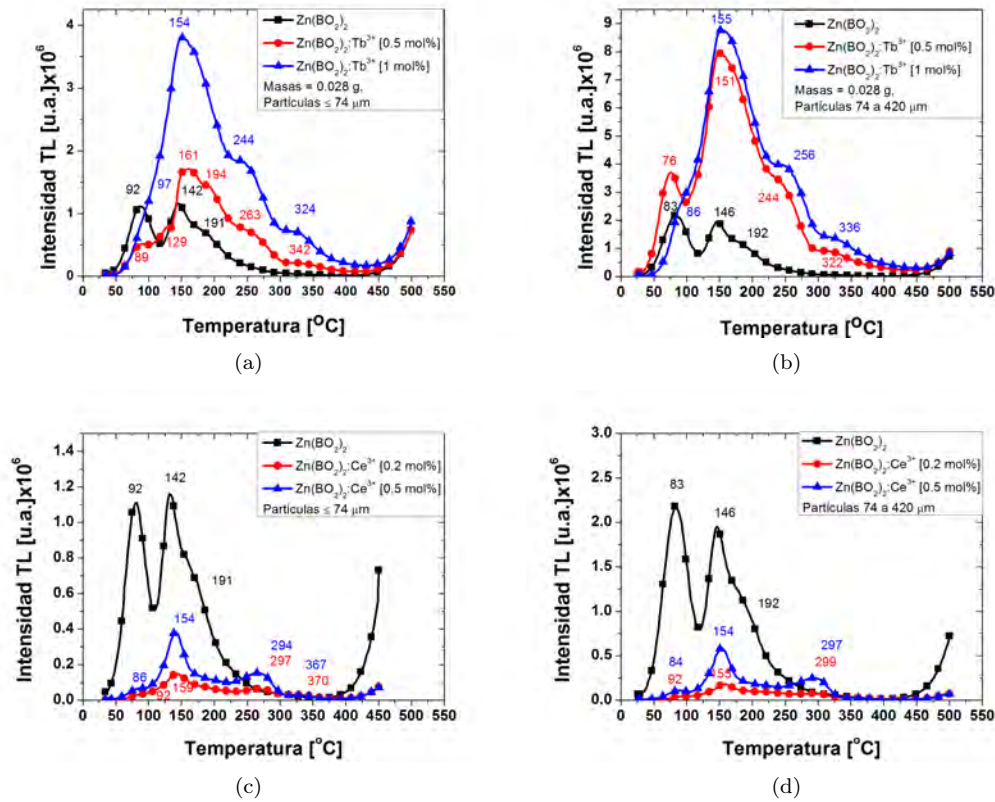


Figura 24: Comparación de las curvas de brillo: (a) $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y (b) de 74 a $420 \mu m$; (c) $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y (d) de 74 a $420 \mu m$.

principalmente de electrones-huecos y de las impurezas-vacancias. En la Figura 24: (a) y (b); se observa que la matriz metaborato de zinc, el activador Tb^{3+} , la concentración de activadores y el tamaño de partículas influyen en la intensidad TL. En la Figura 24: (c) y (d) se ha colocado la comparación de las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]. De esta comparación se puede decir algo similar a las curvas (a) y (b). Es decir, la matriz, el activador Ce^{3+} , la concentración de Ce^{3+} y el tamaño de partículas influyen en la intensidad TL. Cuando la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] es corregida en promedio por las respectivas masas: 0.028, 0.020 y 0.022 g (± 0.001 g), se encontró que las muestras con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ tienen la siguiente respuesta TL: 147025.36, 28289, 47407.73 nC/g, respectivamente. Mientras que las muestras con partículas entre 74 - $420 \mu m$ exhibieron la siguiente respuesta TL: 244238.21, 33815.5, 69039.09 nC/g, respectivamente. La respuesta TL aumenta a medida que se incrementa la concentración de dopante. La respuesta TL es el dato que representa

el promedio de recombinaciones en el gap del material. El promedio está directamente relacionado con el área debajo de la curva de brillo cuya intensidad podría ser controlada si se conoce como se incorpora el ion dopante Tb^{3+} o Ce^{3+} en la red cristalina de la matriz. Para este propósito es necesario diferenciar entre los conceptos de “dopado” y “sustitución”. El “dopado o dopaje” de un material es un concepto que viene desde los semiconductores y se refiere a las cantidades muy pequeñas de una impureza iónica que se introduce a propósito en una red cristalina para modificar sus propiedades eléctricas. Se puede estudiar la difusión del catión trivalente en la matriz anfitriona, para saber cómo se acomoda en la red y de que forma se modifica la simetría del metaborato de zinc influyendo en la intensidad TL.

Por otro lado, la “sustitución” se realiza introduciendo en la red cristalina iones impurezas similares en radios iónicos a los de la red, y también introduciendo mayores concentraciones de la impureza, que llegan al reemplazo completo de un ion por otro ion. En el caso particular del metaborato de zinc, el cation Tb^{3+} o Ce^{3+} puede reemplazar al catión Zn^{2+} o al B del anión $(BO_2)_2^{2-}$; en cualquier caso las posiciones de la red cristalina se ven afectadas e influyen finalmente en la intensidad TL. Si el ion trivalente sustituye al Zn^{2+} se crea una vacancia aniónica. Pero, si sustituye al B la compensación de la carga tiene que ser dada por una vacante del oxígeno, esto será estudiado en un trabajo futuro

Los picos de brillo para el $Zn(BO_2)_2$ están entre los intervalos de 118 a 169 °C y 169 a 222 °C; el pico menor a 100°C corresponde a trampas poco profundas e inestables. Para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5, 1 mol %] los picos correspondientes a trampas poco profundas se encuentran entre (25 a 99 °C, 25 a 100 °C) y los picos principales se localizan entre (99 a 222 °C, 100 a 227 °C), mientras que en (222 a 290 °C, 227 a 298 °C) se encuentran los picos a mayor profundidad, respectivamente. Por otro lado, para el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2, 0.5 mol %] se encontró que los picos principales se localizan entre (103 a 176 °C, 97 a 185 °C) mientras que los picos que corresponden a trampas más profundas se encuentran entre (233 a 300°C, 218 a 306°C) correspondientes a cada concentración. De estos resultados, se encontró que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5, 1 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2, 0.5 mol %] son las muestras que presentaron la mayor intensidad TL para bajas concentraciones de dopante. Además el análisis con DRX (sección 4.3.2 y 4.3.3) mostró que estas muestras presentaron una sola fase cristalina con estructura BCC por este motivo se optó por reproducir la preparación de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %].

4.5. Difractogramas de la síntesis reproducida de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %]

En las (Figuras 25, y 26 ((a), (b))) se presentan los patrones de difracción de rayos-X. De los difractogramas de las muestras de las $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] reproducidas, se midió el ancho medio de algunos picos de difracción y con la ecuación de Debye-Scherrer se calculó el tamaño de grano o cristalita de estas muestras.

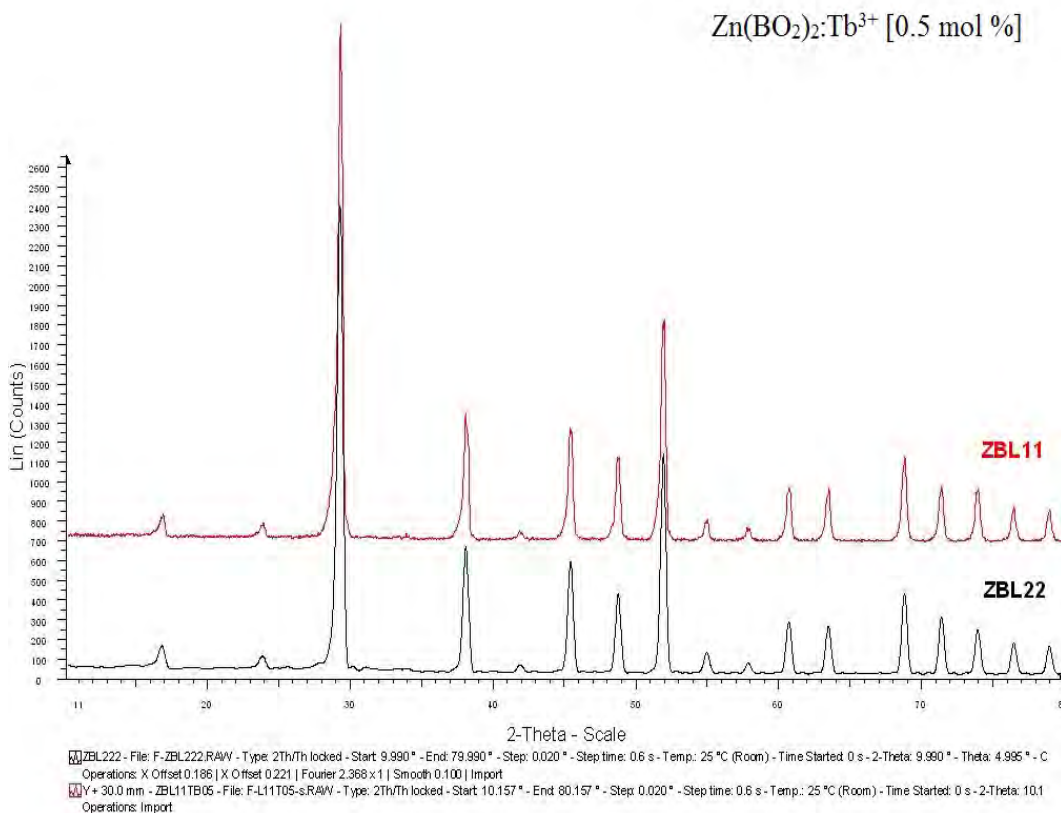
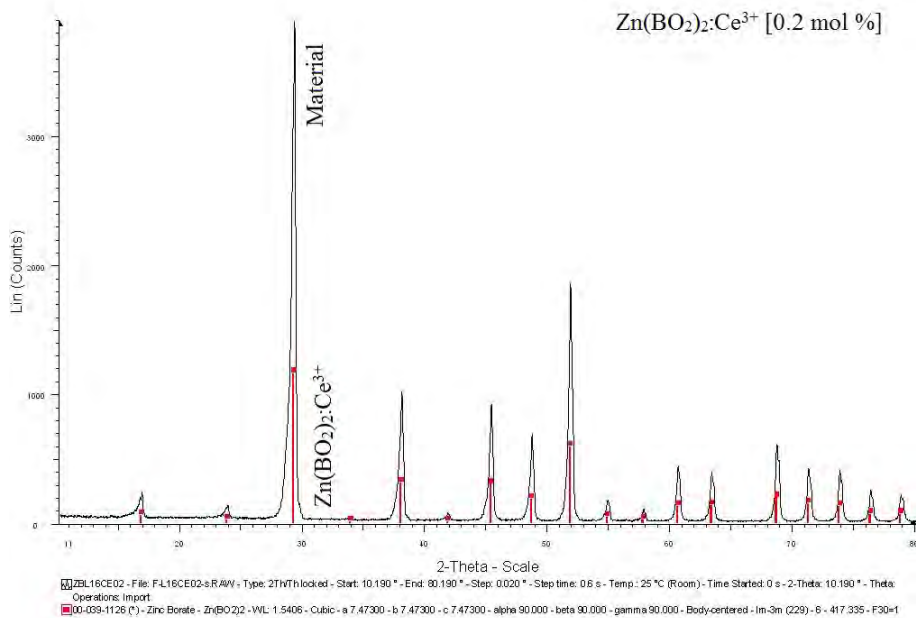


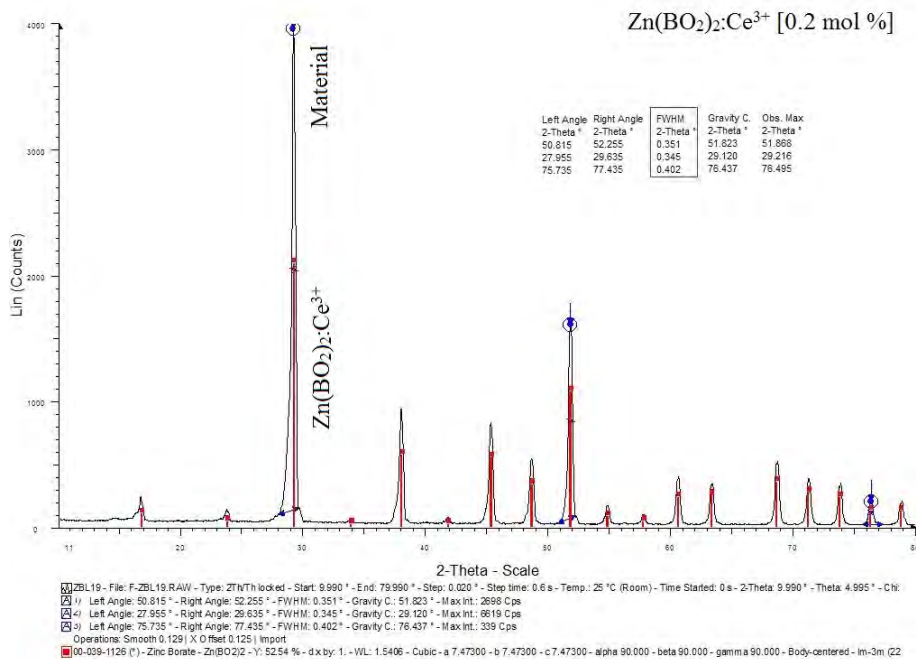
Figura 25: Patrones de difracción de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %]. Los lotes del material sintetizados por primera y segunda vez fueron etiquetados como ZBL11 y ZBL22, respectivamente. La síntesis fue reproducida en el mismo laboratorio.

Estos difractogramas muestran con claridad que se logró reproducir por el método evaporación del solvente, la síntesis del $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %].

En la Tabla 5, el ancho medio (FWHM) de los picos de difracción DRX para los metaboratos reproducidos, está dado en grados, para convertirlo a radianes es necesario multiplicar la ecuación



(a) Primera preparación



(b) Segunda preparación

Figura 26: Difractogramas DRX de la reproducibilidad de la síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %].

de Debye-Scherrer por el factor 57.3 (Klug et al., 1974; Vinila et al., 2014). Este dato debe ser considerado en el cálculo del tamaño de la cristalita. De estos resultados se calculó y encontró que el tamaño de grano es menor a 50 nm, por lo que se considera que el material es nanocristalino.

Tabla 5: Tamaño de la cristalita para la síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %] reproducidos.

$Zn(BO_2)_2$ dopado	FWHM 2θ	Ángulo 2θ	Tamaño grano (nm)
Tb^{3+} [0.5 mol %]	0.464	29.233	17.72
	0.423	51.912	20.91
	0.428	68.83	22.52
Ce^{3+} [0.2 mol %]	0.351	51.868	25.63
	0.345	29.216	23.82
	0.402	76.495	25.19

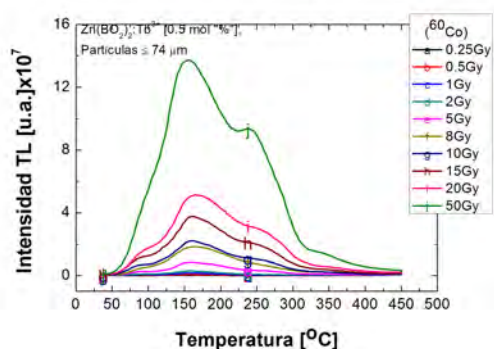
Cuando un material nanocristalino es irradiado a la misma dosis, idealmente se espera que la respuesta TL sea siempre la misma. Sin embargo, al parecer la repuesta TL depende del tamaño de grano y de la razón de dosis (Gastélum, 2007). La razón de dosis, a su vez, depende del tiempo de decaimiento de la fuente radiactiva. Los factores condicionantes influirán a su vez en las medidas de las propiedades dosimétricas de los cristales: dosis-respuesta TL, reproducibilidad, fading, entre otras.

4.6. Dosis-Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

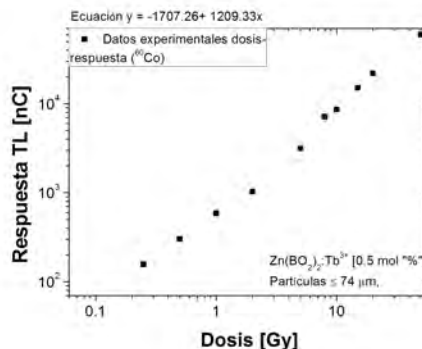
La propiedad dosimétrica importante de todo material TL, en particular de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] es la dosis-respuesta. Esta propiedad del fósforo se estudió seleccionando dos muestras del metaborato de zinc; para cada concentración y con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, y de 74 a 420 μm . Las cuatro muestras tienen una masa de 0.024 g. Las muestras fueron templadas térmicamente a 400 °C durante 30 minutos, e irradiadas con fotones gamma de ^{60}Co en el irradiador Gammacell-200, a diferentes dosis desde (0.25 a 50 Gy) con razón de dosis de 0.164 ± 0.002 Gy/min. Finalmente se midieron en el equipo lector TLD Harshaw 3500 con atmosfera de nitrógeno.

En la Figura 27 y 28 se observa: en (a) y (c) el comportamiento de la curva de brillo; mientras que en (b) y (d) se mostró el ajuste de la respuesta TL en función de la dosis.

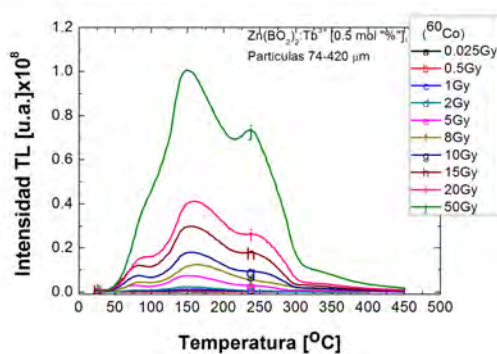
Las curvas de brillo para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] mostraron cuatro bandas de



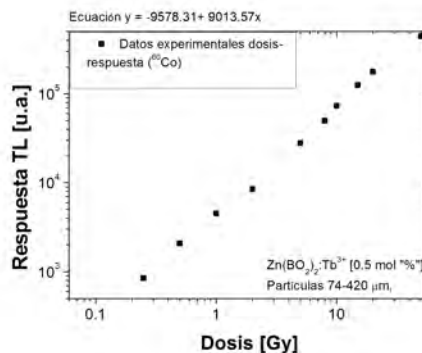
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 27: Curvas de brillo y área integrada (respuesta TL) de los polvos $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], irradiados a diferentes dosis (0.025-50 Gy) de ^{60}Co con partículas $\leq 74 \mu m$ (a), (b); de 74 a $420 \mu m$ (c), (d).

emisión TL o picos de brillo. La emisión principal de las muestras está integrada en el intervalo de temperaturas entre 414 - 454 K (141 - 181 °C); coincidiendo con lo encontrado por (Li et al., 2007; Li et al., 2008). De las curvas de brillo se observa que la intensidad TL depende de la concentración de dopante, tamaño de partículas y naturalmente de la dosis dada.

La respuesta TL se graficó en función de la dosis dada de los fotones gamma de ^{60}Co . Cada punto cuadrado es un dato experimental que corresponde al promedio de cada medida para una determinada dosis de radiación. La respuesta TL del material presenta una dependencia con la dosis desde 0.25 hasta 50 Gy, se puede decir que a mayor dosis dada existe mayor respuesta TL.

Se calculó que la desviación estándar fue de 4.3 % para los datos experimentales promedio, que se obtuvieron al medir dosis-respuesta de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiado a fotones gamma de ^{60}Co . También se deduce que la dosis respuesta de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas de 74 - 420 μm es 13 % más intensa comparada con la muestra cuyo tamaño

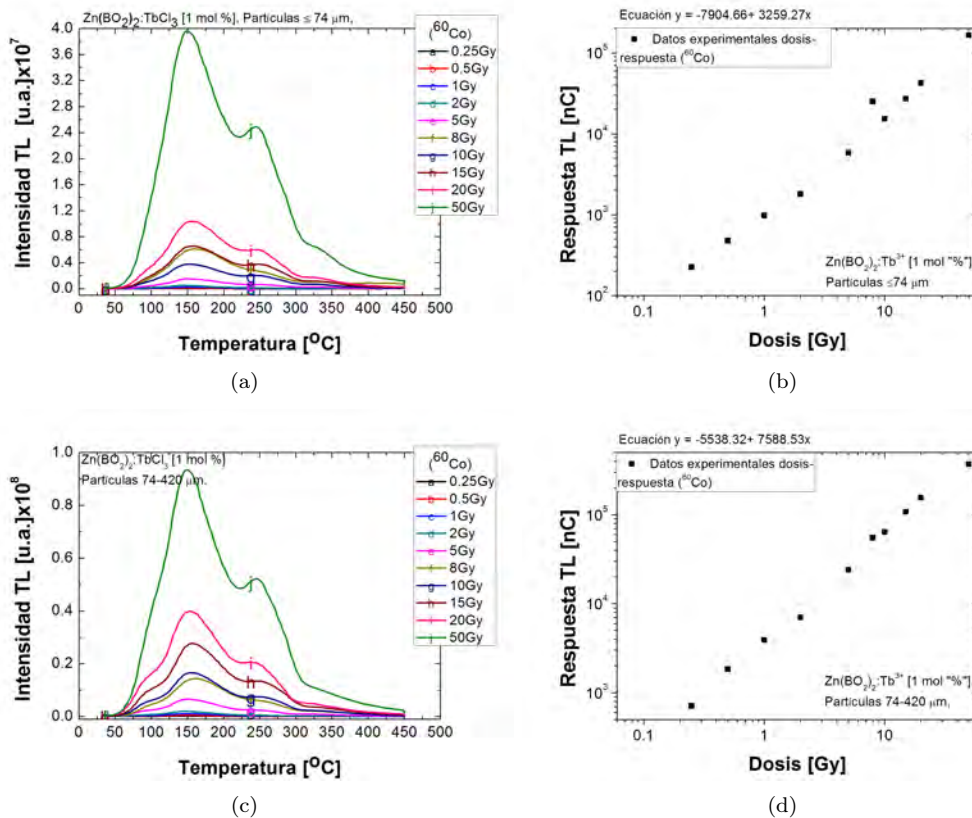


Figura 28: Curvas de brillo y área integrada (respuesta TL) de los polvos $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %], irradiados a diferentes dosis (0.025-50 Gy) de ^{60}Co . (a) y (b) Con partículas $\leq 74 \mu\text{m}$; (c) y (d) de 74 a 420 μm .

de partículas es $\leq 74 \mu\text{m}$. De manera similar, la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] es 36 % más intensa para la muestra con tamaño de partículas de 74-420. Comparando los porcentajes de la intensidad TL para las medidas de la dosis-respuestas del metaborato de zinc, se encontró que la intensidad TL se incrementa hasta 23 % cuando la concentración de Tb^{3+} aumentó de 0.5 a 1 mol% en el material. Las muestras con tamaño de partículas de 74 - 420 μm presentaron la dosis-respuesta TL más alta.

La dosis-respuesta TL del metaborato presenta un comportamiento lineal y supralineal. La respuesta supralineal probablemente se debe a la contribución del pico inestable a temperatura menor de 150 °C o bien a la razón de dosis (Gastélum et al., 2007). Aunque en este caso la razón de dosis no es una limitante porque la mayor razón de dosis utilizada fue de 0.166 Gy/min, mientras que la menor tuvo un valor de 0.162 Gy/min para la fuente de ^{60}Co cuya vida media es de 5.27 años. Es importante aclarar que si este mismo experimento se realiza irradiando las muestras con razón

de dosis de 9.42 Gy/min con la fuente de ^{137}Cs cuya vida media es de 30.23 años; se espera que los resultados de las muestras irradiadas a la misma dosis con ^{137}Cs y ^{60}Co dependan de la razón de dosis.

Se concluye y se espera que las muestras de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con diferentes tamaños de partículas y sometidos al mismo tratamiento térmico casi preservan la misma estructura de la curva de brillo para las diferentes dosis dadas y razones de dosis.

4.7. Reproducibilidad TL:

4.7.1. $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

La reproducibilidad de la señal TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] se midió secuencialmente hasta 10 veces. Después de cada medición TL, el material fue tratado térmicamente con la finalidad de preservar la calidad del cristal y evitar que los defectos acumulativos, producidos por la irradiación influyan en la siguiente medida de la señal TL de la misma muestra.

El proceso consistió en seleccionar dos muestras, respectivamente, de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 - 420 μm . Las cuatro muestras tuvieron 0.028 g de masa. Posteriormente las muestras fueron templadas térmicamente a 400 °C durante 30 minutos y enfriadas rápidamente a temperatura ambiente. Enseguida, las muestras fueron irradiadas con la fuente de cobalto-60, a la dosis de 5 Gy. Inmediatamente después se realizó la medida de la reproducibilidad TL. Los resultados aparecen en la Figura 29.

Del análisis de cada medición TL se pudo deducir que bajo las mismas condiciones experimentales, la respuesta TL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} [0.5 y 1 mol %] es reproducible en 90 %. De la Tabla 16 (apéndice E) observamos que la señal TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 mol %] presenta en intensidad el error porcentual de 8.38 y 3.61 %, respectivamente para las muestras con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y dentro de 74-420 μm . De manera similar para el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [1 mol %], se encontró que el porcentaje de error con respecto al margen de la variación promedio de la señal, de las dos muestras restantes, fueron 12.11 y 8.93 %, respectivamente. Se observó que para el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] el error porcentual se incrementó en las muestras que tienen tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$, probablemente esto se debe a problemas de área.

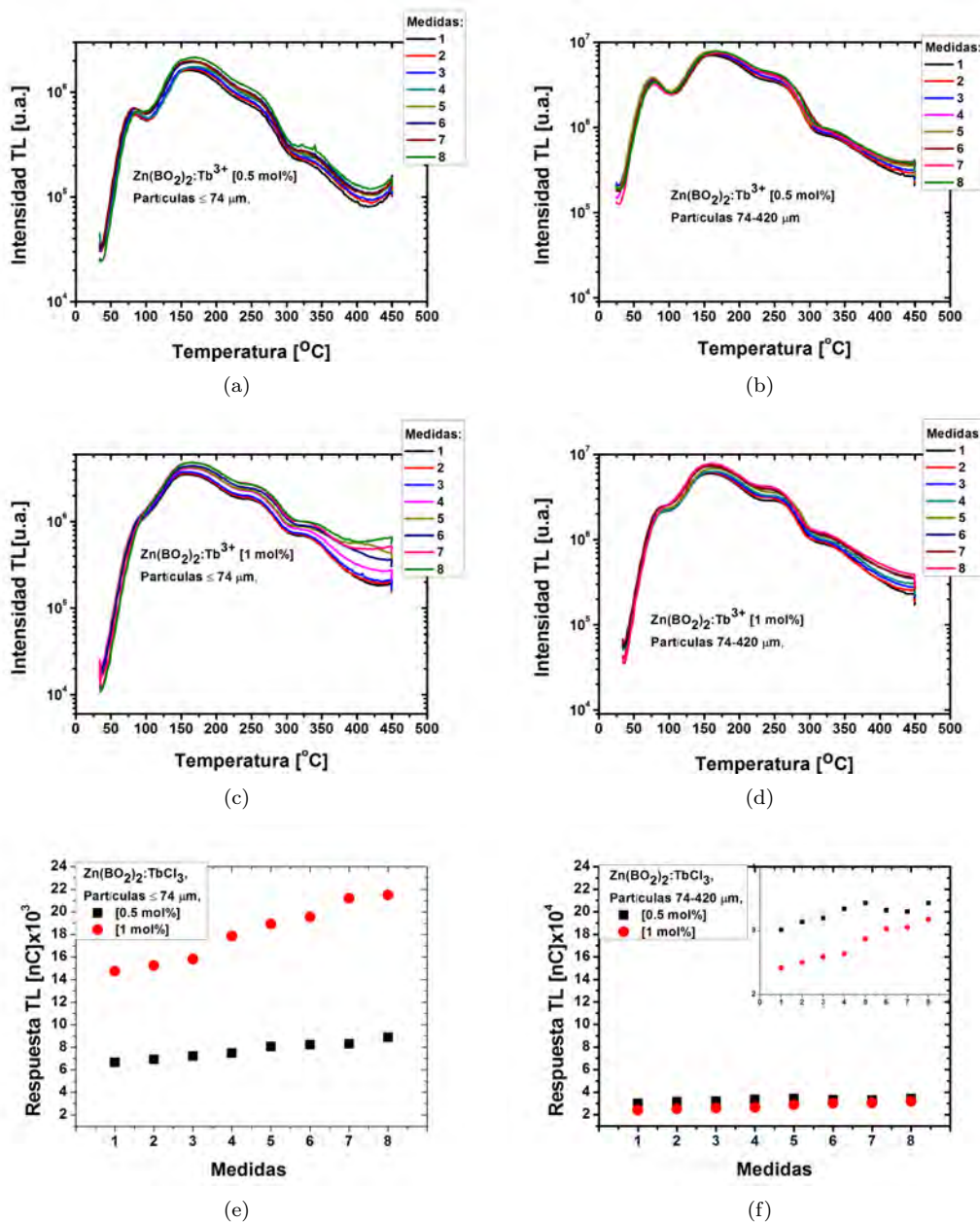


Figura 29: Reproducibilidad TL. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-1 mol %] para: partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ (a), (c) y (e); con tamaño 74-420 μm (b), (d) y (f). La dosis dada fue de 5 Gy (^{60}Co del Gammacell-200).

4.7.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]

También, se investigó si el fósforo dopado con cerio tiene respuesta TL reproducible. De $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] se seleccionó una muestra de cada metaborato; ambas con tamaño de partículas entre 74-420 μm . Las dos muestras fueron tratadas térmicamente a 400 °C

durante 30 minutos. Después fueron expuestas a fotones gamma de ^{60}Co del irradiador Gammacell-200, a 5Gy. A continuación, las muestras fueron medidas en el equipo lector TLD Harsaw 3500. El experimento se repitió secuencialmente de 5-9 veces. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 30.

El espectro de la reproducibilidad TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] con tamaño de partí-

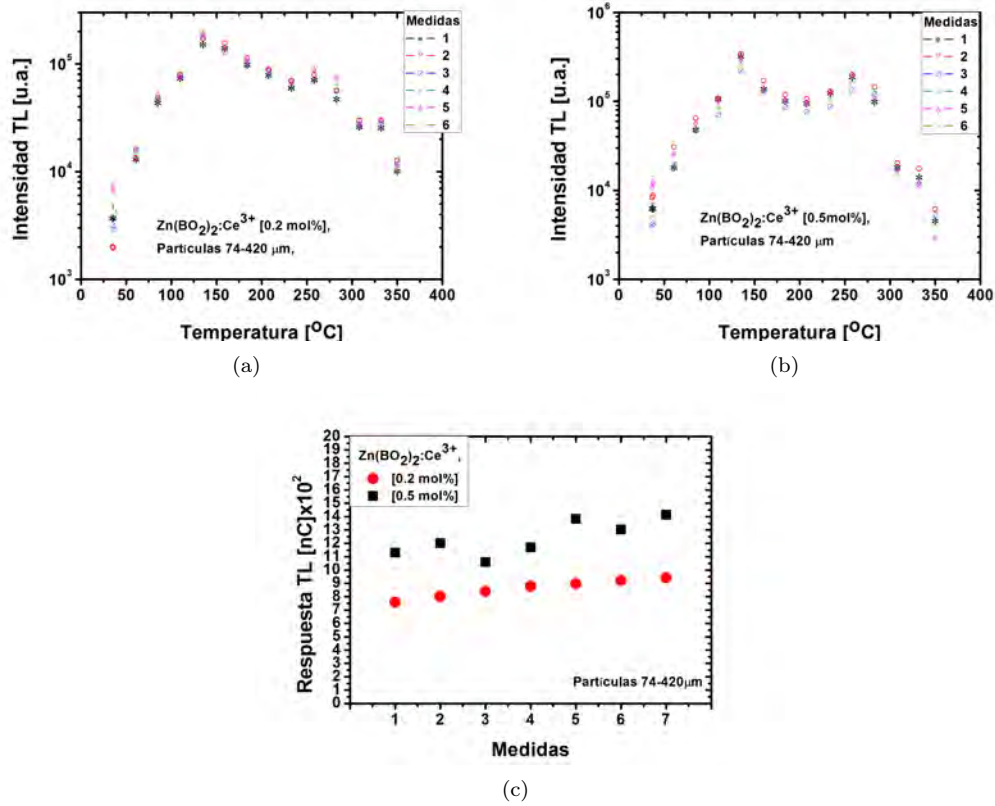


Figura 30: Reproducibilidad TL. Curvas de brillo para: (a) $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 mol %], (b) $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.5 mol %] y (c) comparación de la respuesta TL.

culas entre 74-420 μm muestra que las curvas de brillo se preservan. Sin embargo, la intensidad de la señal de medida a medida, se ve favorecida, ligeramente en los picos de brillo correspondientes a trampas más profundas. Probablemente esta contribución se debe a la inestabilidad de las trampas poco profundas, del pico a temperatura menor a 150 $^{\circ}\text{C}$ o a la concentración de dopante. Con todo, los datos indican una buena reproducibilidad en un error porcentual del 6 y 9 % respectivamente (Tabla 17, apéndice E).

La respuesta TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 mol %] es reproducible en el 94 %, mientras que la muestra del metaborato de zinc dopado a una concentración de Ce^{3+} [0.5 %] fue reproducible en

el 91 %.

Durante las mediciones de la reproducibilidad ocurre un ligero incremento en la sensibilidad de la señal TL de las muestras, probablemente debido a la sensibilidad al tratamiento de templado secuencial y a la presencia de trampas poco profundas. Para mejorar la estabilidad de las medidas se realizó un experimento que consiste en blanquear térmicamente el metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} y Ce^{3+} .

4.8. Blanqueo térmico:

4.8.1. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

El blanqueo térmico es la probabilidad de que el electrón sea liberado térmicamente desde la trampa. El blanqueo térmico se puede realizar para que la intensidad absoluta o relativa de un determinado pico de brillo decaiga deliberadamente mediante este tratamiento a cierta temperatura y antes de medir la TL (McKinlay, 1981; Cameron et al., 1968). Estos cambios en la intensidad de los picos de brillo son causados por la liberación de los electrones de las trampas.

Para este experimento, se eligieron muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con masa de 0.024 ± 0.001 g, tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, y de 74 - 420 μm para blanquearlas térmicamente a 120 °C durante diferentes lapsos de tiempo de 2 a 240 minutos. Las muestras previamente templadas a 400 °C durante 30 minutos, fueron expuestas a 5 Gy proveniente de fotones gamma de ^{60}Co del irradiador Gammacell-200. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 31 y 32.

En el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %], el blanqueo térmico pre-irradiación a 400 °C durante 30 minutos genera vacancias en el material policristalino. Permite establecer la sensibilidad TL del material al tratamiento térmico. Se utiliza para remover todas las señales TL residuales después de cada medida.

Por otro lado, el blanqueo térmico a 120 °C elimina picos de brillo inestables que corresponden a temperaturas bajas (<150 °C), liberando electrones que están atrapados en cualquier trampa superficial y en consecuencia se reduce la intensidad de los picos de brillo que se localizan a temperaturas bajas. Pero se preservan los picos principales de la señal TL localizadas a temperaturas mayores y que corresponden a trampas profundas.

Cabe mencionar que tanto la matriz como la impureza contribuyen a la formación de picos inestables con máximos localizados a temperaturas <150 °C, en la curva de brillo.

El blanqueo parcial térmico de 120 °C realizado durante 5 minutos eliminó el primer pico de brillo

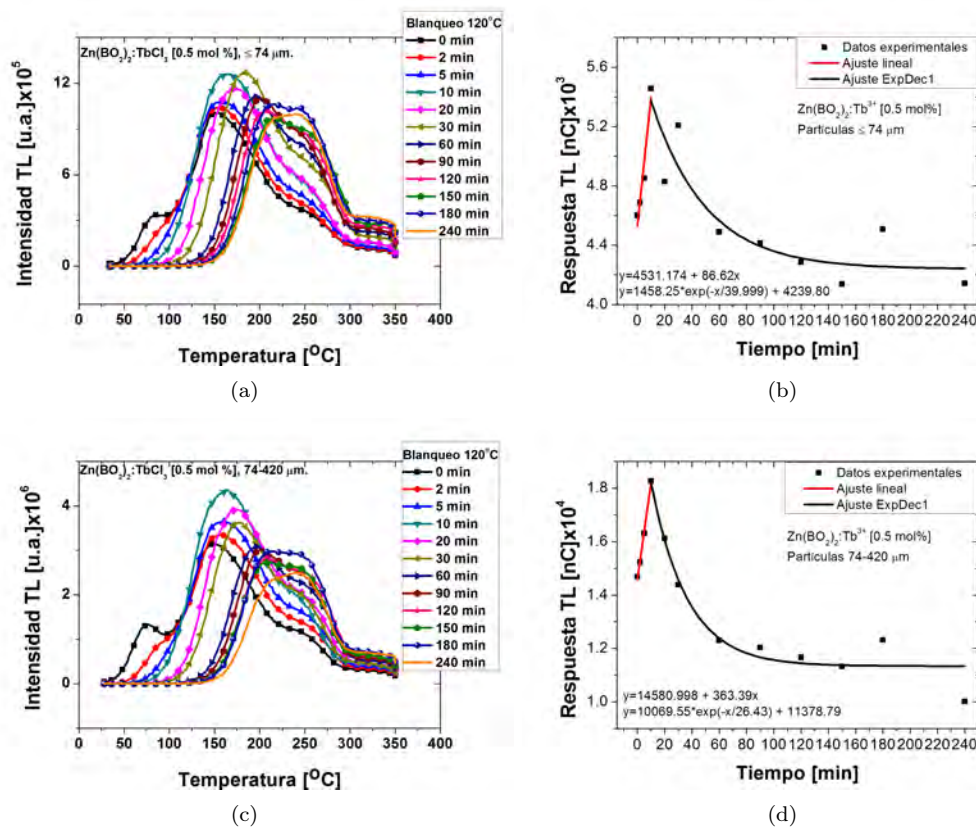


Figura 31: Blanqueo térmico. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%], (a) y (b) para tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$. Las figuras (c) y (d) para las muestras con partículas entre 74 - 420 μm , respectivamente.

TL, asociado con trampas superficiales.

El blanqueo térmico de 120 °C, en el intervalo de tiempo 0 - 10 min, provoca la transferencia de carga a trampas más profundas, que contribuyen de manera constante a la intensidad de la señal y al ensanchamiento de los picos de brillo a mayor temperatura (Figuras 31, 32: (a) y (c)). Podemos suponer que esos picos de brillo anchos son el traslape de varios picos debajo de la curva de brillo, cuya estructura en realidad se estudió con el modelo de cinética de orden general (Furetta et al., 1998; Furetta et al., 2000; Bos, 2001); el mismo que se utiliza en esta tesis.

A partir de 10 minutos con temperatura de 120 °C, el metaborato de zinc deja de ser sensible al blanqueo térmico e inicia una disminución paulatina de la señal, y puede dar un indicio de un posible decaimiento térmico o fading de la señal TL (Figuras 31, 32: (b) y (d)).

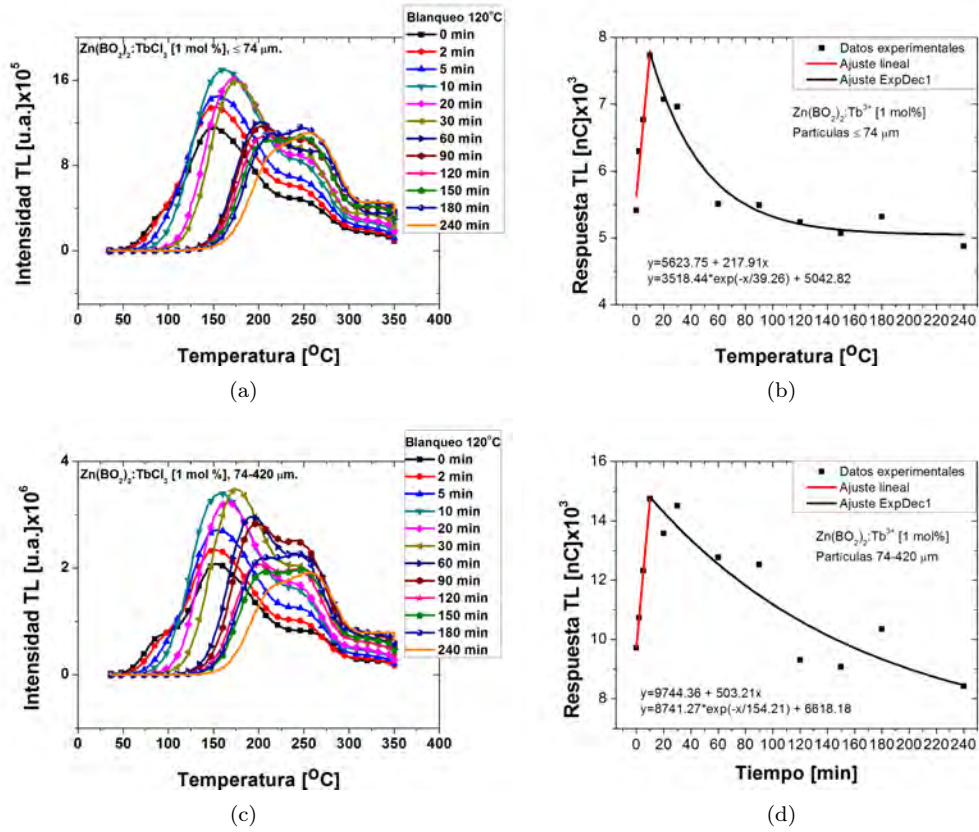


Figura 32: Blanqueo térmico. Curvas de brillo y respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol%], (a) y (b) para tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$. Las figuras (c) y (d) para las muestras con partículas entre 74 - 420 μm , respectivamente.

4.8.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]

En el caso de las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %], el experimento del blanqueo térmico se realizó procediendo de manera diferente. Así con el blanqueo de 150 °C durante 5 minutos se logró borrar el primer pico de la curva TL (ver Figura 33: (a) y (b)).

A 300 °C de blanqueo, la señal ha disminuido más del 50 % de su intensidad. Se observa que al calentar la muestra a 450 °C durante 5 minutos la señal decayó completamente (Figura 33: (a) y (b)).

El blanqueo térmico puede ser parcial o total. El blanqueo total tiene como propósito vaciar todas las trampas, si esto no ha ocurrido durante la medida de la TL; o restablecer el equilibrio termodinámico de los defectos. Un blanqueo parcial elimina la inestabilidad de trampas poco profundas que pueden contribuir a la intensidad de la señal TL.

En el blanqueo para el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] a diferencia del blanqueo realizado para

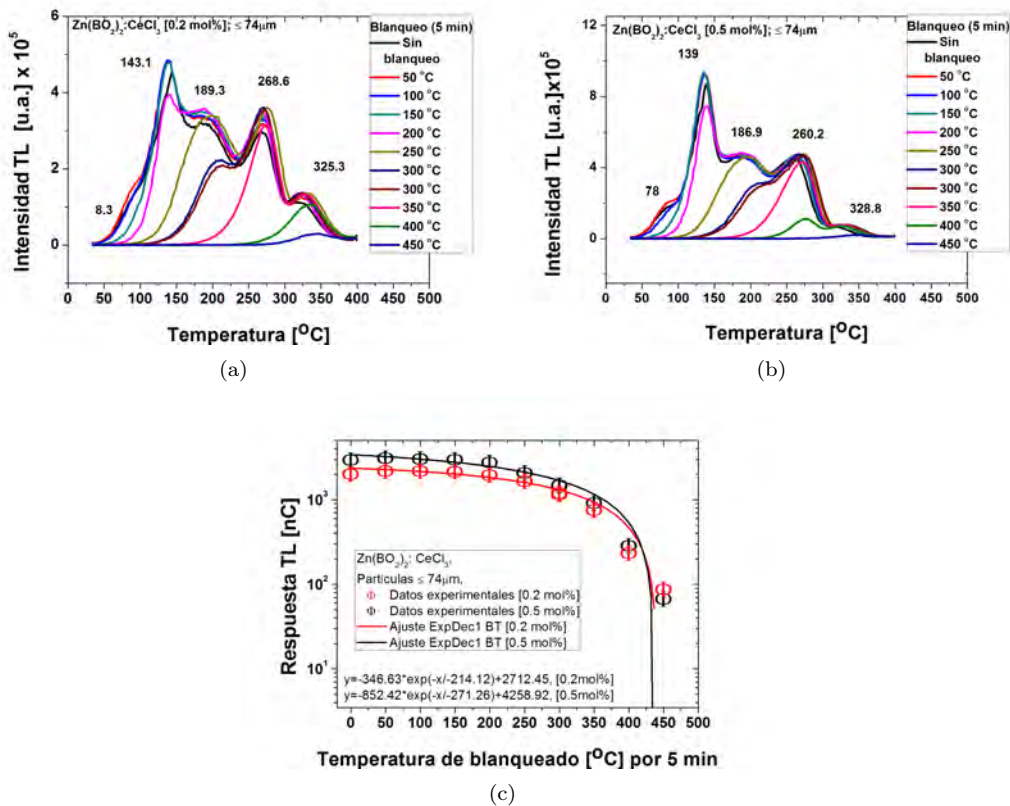


Figura 33: Blanqueo térmico. Curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$: (a) [0.2 mol %], (b) [0.5 mol %]. (c) Comparación respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]; se observó un decaimiento exponencial, y no se ve que haya contribución a la intensidad de la señal TL de trampas correspondientes a temperaturas más altas. En las medidas del blanqueo térmico para el metaborato de zinc dopado con cerio se observó que la desviación estándar es mayor al 15 % (ver apéndice E, Tabla 19). Estos valores grandes en la desviación pueden ser atribuidos a la sensibilidad del material a los blanqueos térmicos secuenciales. Este inconveniente del blanqueo térmico se evita fijando la temperatura e incrementando el tiempo, como se encontró en la sección 4.8.1 donde el error porcentual fue aceptable (ver Tabla 18).

4.9. Fading o decaimiento de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

Después de exponer el fósforo a radiación ionizante, el fading es la pérdida de la señal TL a través del tiempo a temperatura ambiente. Puede ocurrir por varios factores, la más común tiene

lugar por recombinaciones de pares electrón hueco a temperatura ambiente, antes de medir la señal TL.

Para las medidas de fading en las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] para cada concentración se seleccionaron dos muestras con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y entre 74 - 420 μm . En total, cuatro muestras fueron templadas a 400 °C durante 30 minutos. Después fueron expuestas a 5 Gy (^{60}Co) del Gammacell-200. Posterior a la irradiación, las muestras fueron guardadas a temperatura ambiente (20 - 30 °C), en un lugar “oscuro” por lapsos de tiempo determinado desde 2 h hasta 718 h. Pasado el periodo de almacenamiento, se mide la intensidad TL del material desde 25 - 450 °C, a la velocidad de calentamiento de 2 °C/s.

Los resultados del decaimiento de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %], se han colocado en la Figura 34.

Las curvas de brillo TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con tamaño de partículas entre 74 - 420 μm , almacenadas durante 24 h, (Figura 34: (b), (d)), mostraron que el decaimiento TL fue ≈ 33 y 30 % respectivamente. Este porcentaje se debe a la contribución del primer pico de brillo, el cual se elimina a temperatura ambiente durante las primeras 24 horas de almacenamiento.

Para un periodo de 718 h (~ 30 días), la señal TL apenas decae ≈ 44 y 40 %. La razón de esto es que las partículas cargadas que se escaparon de los estados de atrapamiento metaestables y se recombinaron durante las primeras 24 horas de almacenamiento; ya no contribuyen a la señal TL medida 694 h (29 días) después.

También se debe señalar que el fenómeno de emisión no radiativa se produce debido a la alta concentración de impurezas de Tb^{3+} y es conocido como “quenching” de la concentración (Dexter and Schulman, 1954; Johnson et al., 2017). Este fenómeno es el proceso que desactiva o retarda la recombinación de los pares electrón-hueco en los centros de recombinación localizados en trampas poco profundas. El “quenching” asociado a la relativamente alta concentración de dopante influye sobre la intensidad de la luminiscencia sobre todo a temperatura ambiente. Provocando que el fading (liberación de las trampas superficiales o poco profundas), transcurridas 718 h (~ 30 días) antes de la medida de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] disminuya hasta el 4 %.

El lapso de tiempo transcurrido para que ocurra el fading o decaimiento de la señal TL a temperatura ambiente es mayor en comparación con el blanqueo térmico realizado a la temperatura de 120 °C. Sin embargo, el fading es idóneo porque con este proceso se evita la sensibilización del metaborato de zinc a los tratamientos térmicos. Utilizando fading se recomienda esperar el lapso

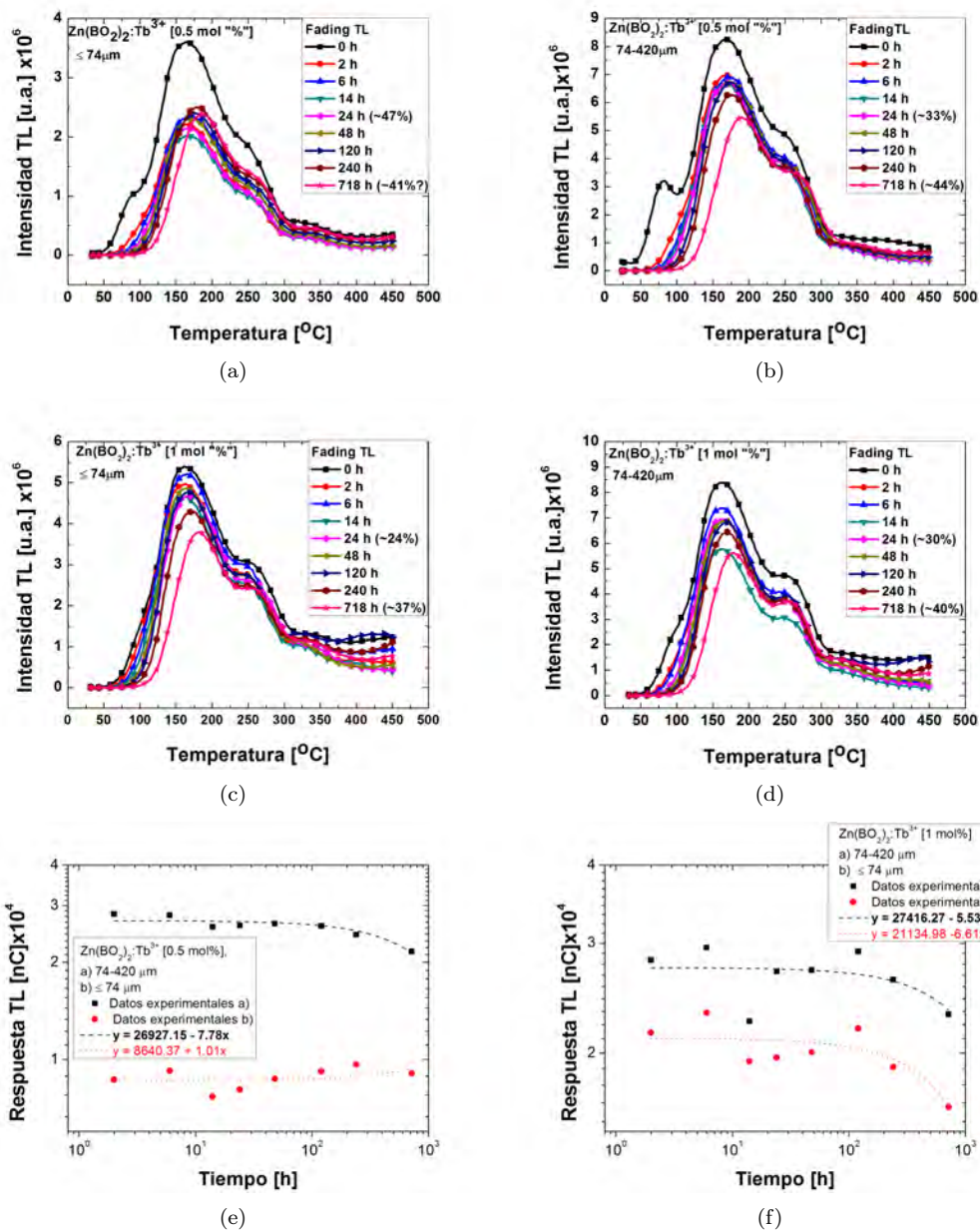


Figura 34: Resultados de la medida de fading, o decaimiento TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-1 mol %] durante un intervalo de tiempo de almacenamiento de las muestras irradiadas a razón de dosis de 0.166 Gy/min. Curvas de brillo: (a), (b) Tb^{3+} [0.5 mol %]; (c), (d) Tb^{3+} [1 mol %]. Comparación de la respuesta TL: (e), (f) para $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] respectivamente.

de 2 a 6 h antes de medir la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]. Esto con la finalidad de que se reduzca la intensidad de los picos de brillo inestables a temperaturas menores a 150 °C y se consiga la mejor estabilidad en la señal TL. Si no existe la intención de esperar 2 h, se tiene como opción el blanqueo parcial térmico de 120 °C durante 5 minutos que de igual forma logra

estabilizar la respuesta TL del material (ver sección 4.8.1) y no provoca aparentemente ninguna fototransferencia de electrones a picos de mayor temperatura.

4.10. Reproducibilidad TL con blanqueo térmico para $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]

En la sección 4.7, se encontró que al medir reproducibilidad TL a las muestras $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %], estas presentaron curvas de brillo con estructura compleja y picos a temperaturas menores a 100 °C. Para lograr una curva de brillo mejor definida, se eliminó el pico que se forma por las recombinaciones electrón-hueco en trampas poco profundas.

El proceso consistió en elegir una muestra de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] con tamaño de partículas de 74 - 420 μm . Las dos muestras fueron templadas a 400 °C durante 30 min, irradiadas a 5 Gy (^{60}Co) en el irradiador Gammacell-200. Los picos entre 50 - 100 °C fueron eliminados de las curvas de brillo con un blanqueo parcial; calentando las muestras a la temperatura de 120 °C durante un lapso de tiempo de 5 min. Posteriormente se mide la TL; el ciclo se repite seis (o más veces). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 35. Con el blanqueo parcial térmico se eliminaron los picos que estaban entre 50 - 100 °C, lográndose la formación de curvas de brillo mejor definidas. Pese a que en las curvas aún persiste un pico a la temperatura menor a 150 °C, la respuesta TL presenta mayor estabilidad y un error porcentual menor al 4%, de acuerdo con los datos estadísticos presentados en la Tabla 21 (apéndice E). También se observa que a mayor concentración de dopante, mayor respuesta TL pero no es proporcional.

4.11. Dosis-respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] irradiados con ^{60}Co , e índice de superlinealidad:

4.11.1. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]

La dosis respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]; fue analizada seleccionando dos muestras para cada concentración: con masas de 0.020 g, tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 - 420 μm . Las cuatro muestras se someten al protocolo de templado térmico; 400 °C durante 30 minutos. Los fósforos fueron irradiados con radiación gamma de ^{60}Co con razón de dosis de 0.160 Gy/min y diferentes dosis desde 0.5 hasta 40 Gy. Después de cada

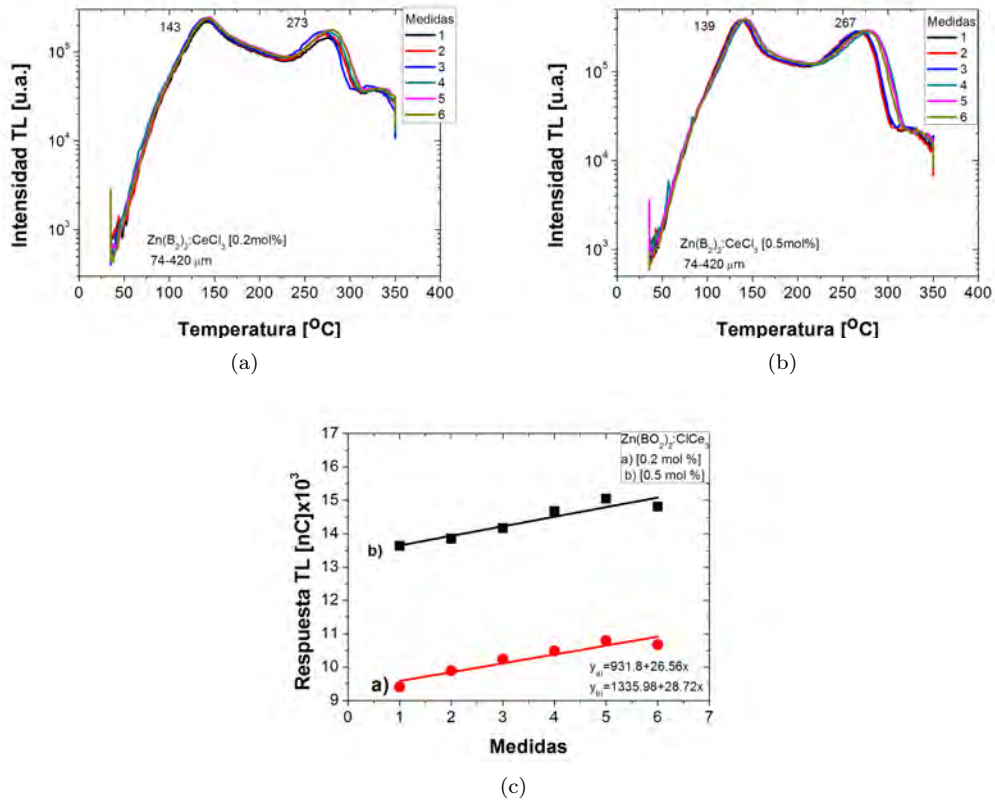


Figura 35: Reproducibilidad de la señal TL con blanqueo térmico (120°C por 5 min) de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$. Curvas de brillo: (a) [0.2 mol %], (b) [0.5 mol %]. (c) Comparación y ajuste para la respuesta TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]

irradiación, las muestras fueron blanqueadas parcialmente a 120°C por 5 min y enseguida se midió la TL. El proceso de blanqueo parcial se realiza con dos propósitos: borrar los picos de brillo a temperaturas menores a 150°C y refinar la respuesta TL del metaborato. Las curvas de brillo de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] a diferentes dosis se muestran en la Figura 36, (a) - (d). En las curvas de brillo, se observó que el primer pico se localiza a temperatura más alta comparada con el pico de las muestras que no fueron blanqueadas (ver sección 4.6). Los picos de brillo se definen mejor a mayor dosis. La intensidad TL depende de la dosis de radiación ionizante que recibe el material.

Por otro lado, no es esencial que los fósforos presenten una dosis-respuesta TL lineal, pero es extremadamente útil en la determinación de la dosis absorbida en el material y en la evaluación de la calibración de los equipos que dentro de su intervalo de operación, miden la dosis absorbida. Generalmente la respuesta TL del material en función de la dosis absorbida, es lineal a dosis

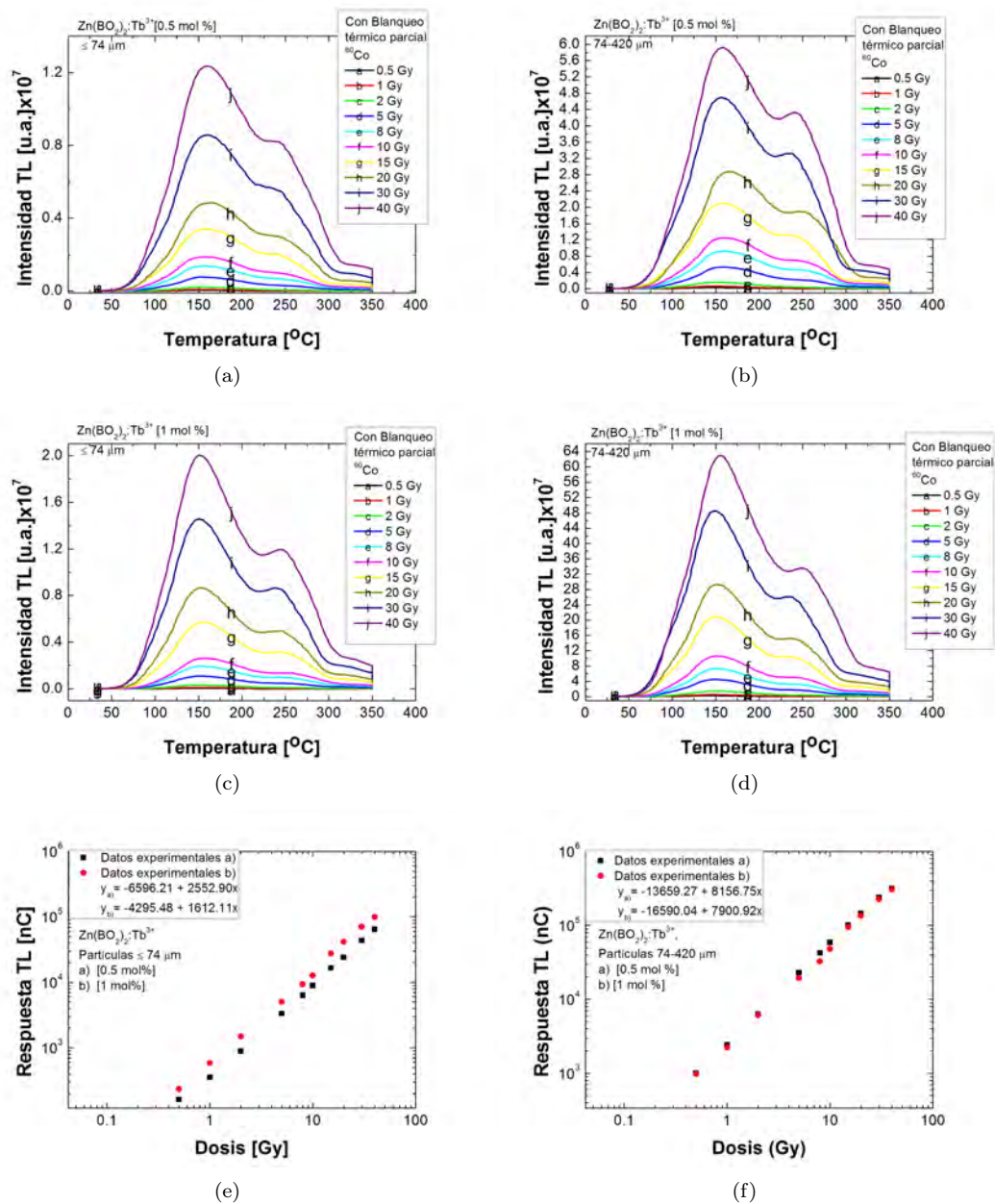


Figura 36: Dosis-Respuesta de la señal TL con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [0.5-1 mol%]. Curvas de brillo para policristales: (a) y (c) $\leq 74 \mu\text{m}$, (b) y (d) 74 - 420 μm . Las figuras (e) y (f) muestran la comparación de la dosis - respuesta TL del metaborato con dos diferentes concentraciones de Tb^{3+} . Las muestras fueron expuestas a ^{60}Co del Gammacell-200.

bajas; pero también puede exhibir un comportamiento sublineal o superlineal, e incluso en la TL integrada se puede observar indicios de saturación si los valores de la dosis son grandes. En este último caso se dice que no hay trampas disponibles para electrones y el sistema llega a la etapa de saturación.

En la Figura 36: (e) y (f), se muestran las gráficas de la respuesta TL en función de la dosis de irradiación. En estas gráficas la respuesta TL corresponde a muestras que tienen el mismo tamaño de partícula pero diferente concentración de dopante. Se observó que la dosis-respuesta TL tiene un comportamiento casi lineal en el intervalo de la dosis de 0.5 a 40 Gy, son del mismo orden de magnitud pero difieren en intensidad. Por concentración de dopante, el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] fue 37.3 % más intensa que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] para tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. Mientras que la intensidad de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] fue 6.7 % menor que la de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] para tamaño de partículas entre 74 - 420 μm . Esto se atribuye a que la sensibilidad del metaborato de zinc puede cambiar con el tamaño de partícula o grano, porque los materiales nanocristalinos son intrínsecamente inestables debido a las energías libres por el exceso de fronteras de grano (Nafsin and Castro, 2017).

Aunque la Figura 36: (e) y (f), muestra comportamiento lineal; las gráficas de la señal TL contra la dosis pueden presentar diferentes zonas, las cuales también fueron analizadas en este trabajo. En la Figura 36 (e), el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, manifestó una dosis-respuesta TL casi lineal. En cambio, para una concentración Tb^{3+} [1 mol %]; la respuesta TL en función de la dosis absorbida es lineal en la región 0.5 - 30 Gy, a 40 Gy inicia la etapa superlineal (ver Tabla 6).

En la Figura 36 (f), se encontró que para el tamaño de partículas de 74 - 420 μm ; el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] mostró una respuesta casi lineal en la región 0.5 - 20 Gy para ambas concentraciones. La respuesta TL a 30 Gy es sublineal; mientras que a 40 Gy muestran un comportamiento superlineal. Esta información fue verificada calculando el índice de superlinealidad, $g(D)$, (Furetta et al., 1998) de los datos experimentales. Los valores $g(D)$ se muestran en la Tabla 6 y se calcularon con la ecuación:

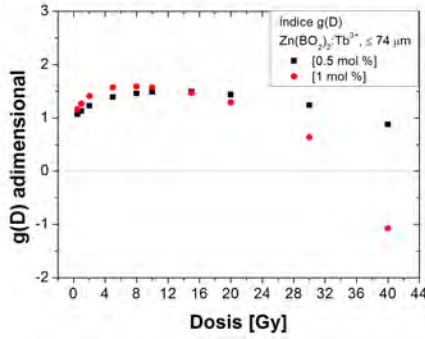
$$g(D) = \left[\frac{D * M''(D)}{M'(D)} \right] + 1 \quad (20)$$

donde D es la dosis dada al material, en unidades de Gy. M es la señal TL en función de la Dosis, M' y M'' son la primera y segunda derivada de M. Se adopta que el índice $g(D) < 1$ significa sublinealidad, $g(D) = 1$ indica linealidad y si $g(D) > 1$ representa la superlinealidad.

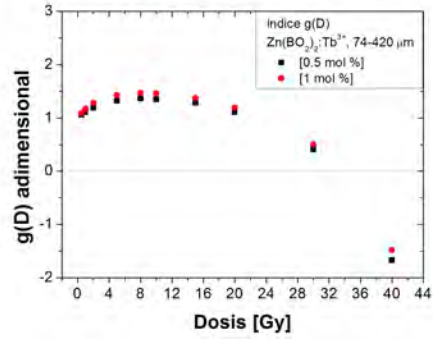
En el cálculo de los parámetros $g(D)$, la primera y segunda derivada se obtuvieron de la ecuación que se ajusta polinomialmente a los datos experimentales, de cada muestra. Para este experimento

Tabla 6: Índice $g(D)$ de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120 °C durante 5 min.

Dosis (Gy)	$g(D)$ $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$			
	[0.5 mol %]		[1 mol %]	
	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm
0.5	1.07	1.06	1.16	1.09
1	1.13	1.11	1.27	1.17
2	1.23	1.19	1.41	1.28
5	1.39	1.32	1.57	1.43
8	1.46	1.36	1.59	1.47
10	1.49	1.35	1.57	1.46
15	1.49	1.28	1.47	1.37
20	1.44	1.11	1.29	1.19
30	1.24	0.41	0.64	0.50
40	0.88	-1.68	-1.07	-1.48



(a)



(b)

Figura 37: Índice $g(D)$ de la dosis-respuesta con blanqueo de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %]: (a) $\leq 74 \mu m$, (b) 74 - 420 μm .

las cuatro ecuaciones de ajuste fueron de la forma:

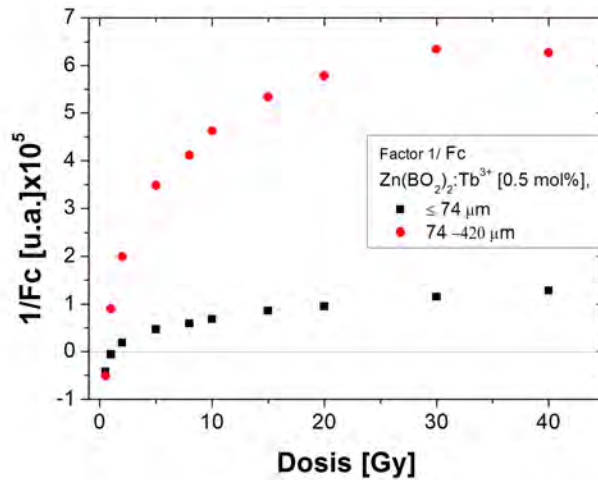
$$\begin{cases} -3.74D^3 + 249.94D^2 + 3906.8D - 1823.8, \\ -0.38D^3 + 42.23D^2 + 539.46D - 265.67, \\ -3.99D^3 + 284.89D^2 + 2684.2D - 967.02, \\ -1.35D^3 + 103.29D^2 + 528.93D - 172.96, \end{cases}$$

También se identificó la sensibilidad de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], asociándola con el inverso

del factor de calibración, F_c (ver Tabla 7 y Figura 38). El factor de calibración es un parámetro que permite determinar la emisión TL a la dosis que el mismo fósforo recibe (Furetta, 2003). Con este factor se puede determinar una curva de calibración que se obtiene con varias respuestas de dosis en la región lineal. F_c incluye las propiedades del equipo lector y del dosímetro TL.

Tabla 7: Inverso del factor de calibración, F_c , de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120 °C durante 5 min.

Dosis (Gy)	1/ F_c [u.a.]	
	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] $\leq 74 \mu\text{m}$	$74\text{-}420 \mu\text{m}$
0.5	-42086.81	-50851.68
1	-5616.26	90082.54
2	18699.88	200218.08
5	46747.77	347919.46
8	59116.55	411602.90
10	68200.29	462547.09
15	86204.42	534552.25
20	94849.80	578466.06
30	115317.43	634039.60
40	128469.22	627486.75



(a)

Figura 38: Factor $1/F_c$ de la dosis-respuesta con blanqueo térmico de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol%]: $\leq 74 \mu\text{m}$ y 74 - 420 μm .

En el cálculo de $1/F_c$ se asumió que en ambas muestras, la respuesta TL en función de la dosis

absorbida satisface en general una ecuación lineal ($y = ax + b$) o de polinomio, donde: y es igual a M [u.a.] la luz emitida por el dosímetro, a es $1/F_c$ [u.a.] el inverso del factor de calibración, x es la dosis (Gy) y b es M_o el fondo intrínseco del metaborato. En los datos experimentales, M_o es la segunda medida TL debida al fondo intrínseco del material TLD sin irradiar. En este trabajo se utilizaron los valores netos, de M_o .

En la Tabla 7 se muestra que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], formado por policristales entre 74 - 420 μm es el fósforo más sensible a las dosis entre 0.5 - 40 Gy, comparado con la muestra de la misma preparación pero con tamaños de partículas $\leq 74 \mu m$.

4.11.2. $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]

Por otra parte, se realizó el experimento para medir la dosis-respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %], también se calcularon los parámetros del índice de superlinealidad y el inverso del factor de calibración. Bajo las mismas condiciones se seleccionaron dos muestras de cada concentración, con tamaño de policristales $\leq 74 \mu m$ y de 74 - 420 μm . Las cuatro muestras fueron sometidas a un protocolo de templado térmico a 400 °C durante 30 min; antes de ser expuestas a una dosis entre (0.5 - 50 Gy) de radiación gamma (^{60}Co del Gammacell-200). Después de la irradiación, las muestras fueron blanqueadas parcialmente a 120 °C por 5 min. En las Figuras 39 y 40: (a), (c) se muestran las curvas de brillo que caracterizan el $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %], respectivamente.

Se observó que al dopar la matriz de $Zn(BO_2)_2$ con el ion dopante a Ce^{3+} , la estructura de la curva de brillo, se vuelve más compleja. La formación de picos de brillo a temperatura <100 °C en la curva de brillo sin blanqueo parcial térmico, implica que parte de la información latente se pierde con el tiempo antes de medir la señal TL del metaborato de zinc. Con el blanqueo parcial a 120 °C durante 5 minutos se borran los picos, cuyos máximos se encuentran a temperatura menor a 100 °C y en consecuencia se obtienen curvas más definidas. Es importante blanquear los picos de brillo que se encuentran a temperatura baja para garantizar que el material se mantendrá estable, durante su manipulación a temperatura ambiente. En las cuatro muestras de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %] (Figuras 39 y 40: (a), (c)), se observa en la estructura de las curvas de brillo blanqueadas térmicamente, la formación de varios picos. El primer pico se formó a temperatura mayor que 100 °C, después entre 150 y 225 °C se observó un pico muy ancho que puede ser la envolvente de varios picos y finalmente a la temperatura menor que 350 °C se formó un tercer

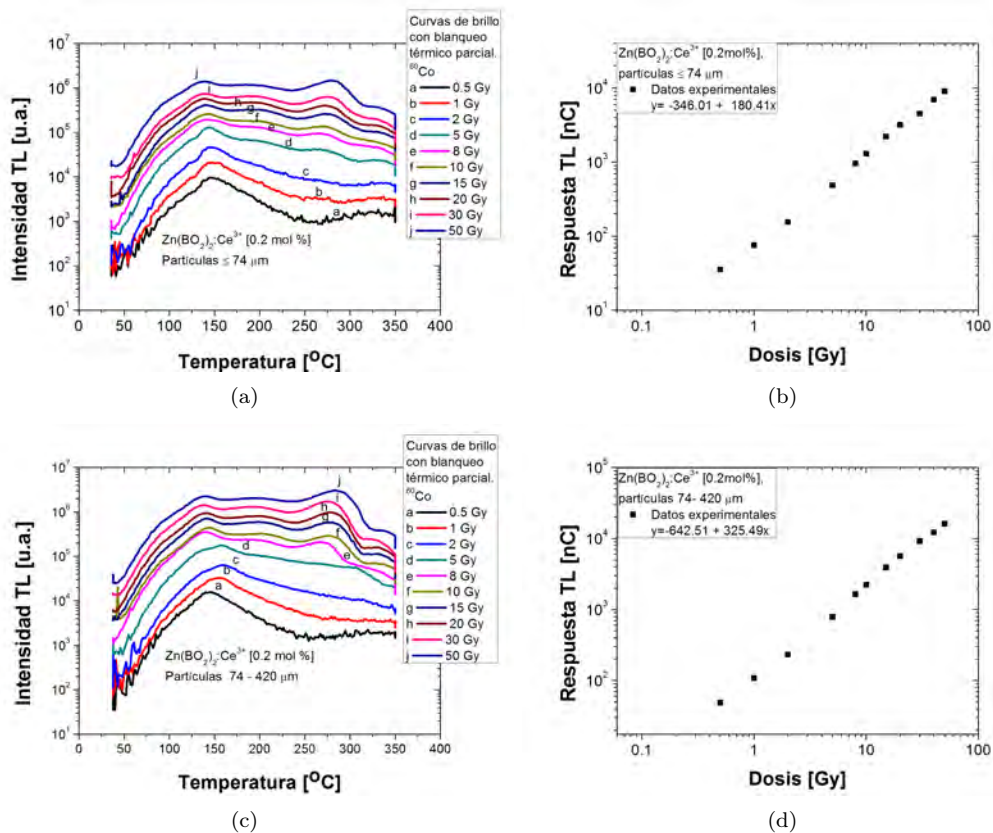


Figura 39: Señales TL con blanqueo térmico de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 mol %]. Curvas de brillo para policristales: (a) $\leq 74 \mu\text{m}$, (c) 74 - 420 μm con sus respectivas dosis - respuestas TL: (b) y (d).

pico. No se observan picos de brillo por encima de 350 °C, así que es poco probable que el material produzca radiación infrarroja (Cameron et al., 1968) cuando se mida la señal TL. Esta fue una gran ventaja, ya que los problemas instrumentales durante las medidas de la TL, fueron insignificantes y no se requiere la utilización de filtros de absorción del infrarrojo.

En las Figuras 39 y 40: (b), (d) se han colocado las gráficas de la respuesta TL en función de la dosis dada. En las gráficas, cada uno de los puntos es un dato experimental que indica la cantidad de luz emitida por el metaborato de zinc, por dosis de exposición a la radiación ionizante (fotones gamma de ^{60}Co). La respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %], muestra un comportamiento casi lineal. Para comprobar esta afirmación se calculó el índice de superlinealidad, $g(D)$. Con este propósito se consideraron los datos experimentales promedio de la emisión TL de las medidas individuales, se graficaron en escala logarítmica, se ajustaron a una ecuación polinomial adecuada y finalmente se utilizó la definición de índice de superlinealidad. Los resultados obtenidos

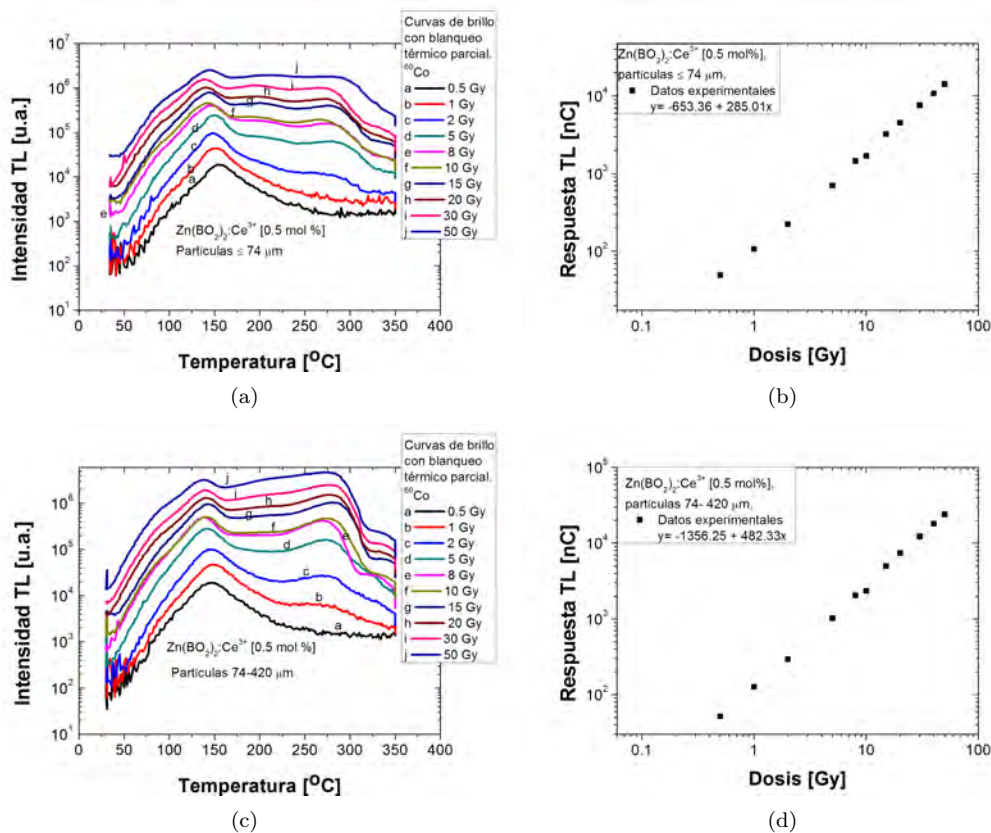


Figura 40: Señales TL con blanqueo térmico de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.5 mol%]. Curvas de brillo para policristales: (a) $\leq 74 \mu\text{m}$, (c) 74 - 420 μm con sus respectivas respuestas TL en (b) y (d).

se muestran en la Tabla 8.

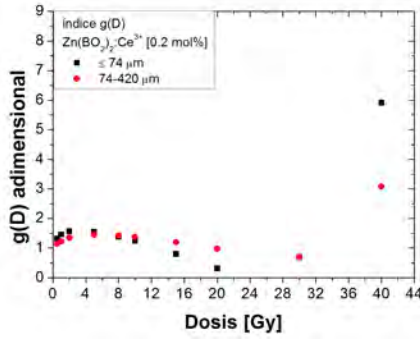
Se encontró que el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol%] es superlineal a 50 Gy y lineal entre 0.5 - 30 Gy. Excepto el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [0.2 mol%] con un tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ que presentó un comportamiento sublineal a 20 Gy.

Algunos datos experimentales no mostraron una respuesta lineal, por esta razón fue necesario calcular el inverso del factor de calibración, F_c ; los resultados se muestran en la Tabla 9.

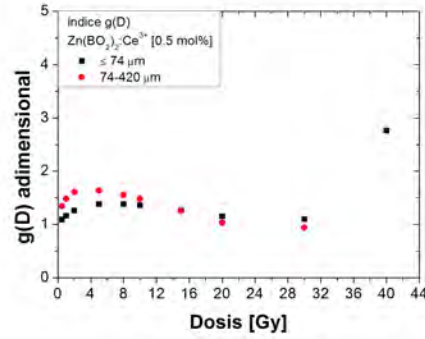
En conclusión, la estructura de la curva de brillo del metaborato de zinc, se vuelve sensible al ion Ce^{3+} . La intensidad TL está en función de la dosis absorbida. En algunas regiones de la curva de brillo la emisión TL no fue lineal. La curva de brillo generalmente se compone de varios picos. El análisis de la curva de brillo se realiza considerando las componentes de la estructura de los picos de brillo TL obtenidos con calentamiento lineal. Es decir que la razón de temperaturas en el equipo lector se incrementó linealmente hasta llegar a la temperatura establecida, mientras se realiza la medida de la señal TL. Si la señal TL exhibe el pico de brillo con forma asimétrica,

Tabla 8: Índice g(D) de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de $120^\circ C$ durante 5 min.

Dosis (Gy)	g(D)			
	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$			
	[0.2 mol %]		[0.5 mol %]	
	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm
0.5	1.32	1.14	1.09	1.34
1	1.46	1.23	1.16	1.48
2	1.57	1.35	1.26	1.61
5	1.55	1.45	1.38	1.64
8	1.38	1.42	1.38	1.55
10	1.24	1.37	1.36	1.48
15	0.80	1.20	1.26	1.25
20	0.31	0.98	1.15	1.03
30	0.69	0.70	1.10	0.94
50	5.91	3.08	2.76	-1.68



(a)



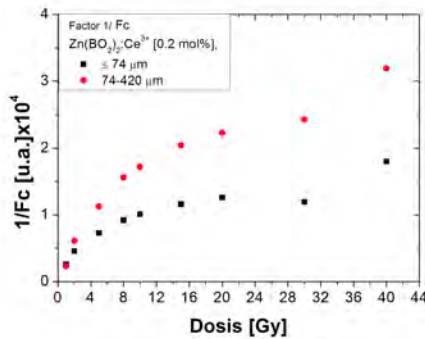
(b)

Figura 41: Índice g(D) de la dosis-respuesta con blanqueo de $120^\circ C$ durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y entre 74 - 420 μm en (a) [0.2 mol %] y (b) [0.5 mol %].

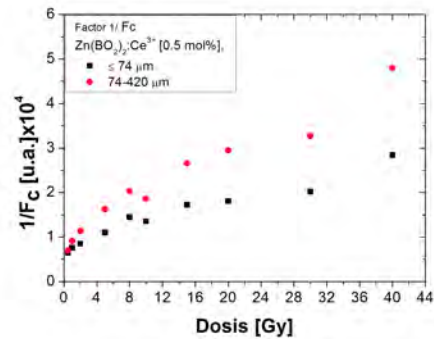
esta suele ajustarse por una función lorentziana y se dice que se tiene un pico de primer orden que corresponde al modelo de una trampa y un centro de recombinación. Mientras que los picos de brillo de segundo orden (donde predomina el reatrapamiento) se caracterizan por tener una forma más simétrica que se puede ajustar a la función gaussiana. Los picos de brillo complejos que no se consideran de primer ni de segundo orden generalmente se considera que son picos TL de orden general. En la literatura, existen varios procedimientos para el ajuste numérico de las curvas brillo de orden general (McKeever, 1988; McKeever and Chen, 1997). En este trabajo, el método de análisis de las curvas de brillo dado que son anchas, fueron consideradas a priori de orden general y

Tabla 9: Factor $1/F_c$, de los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %]; para la dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de $120^\circ C$ durante 5 min.

Dosis (Gy)	$1/F_c$ [u.a.]			
	$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$			
	[0.2 mol %]		[0.5 mol %]	
	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm
0.5	-759.35	-4492.91	6455.84	6927.36
1	2585.78	2249.55	7552.24	9062.12
2	4568.52	6102.94	8495.08	11322.04
5	7265.14	11240.70	10997.48	16245.48
8	9194.58	15585.37	14465.32	20356.12
10	10097.36	17133.92	13530.97	18580.90
15	11571.81	20425.95	17221.27	26547.62
20	12581.62	22246.30	18090.45	29506.49
30	11923.12	24298.57	20194.45	32727.83
50	18010.73	31925.26	28422.47	48019.21



(a)



(b)

Figura 42: Factor $1/F_c$ de la dosis-respuesta con blanqueo térmico de $120^\circ C$ durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de $74 - 420 \mu m$. En (a)[0.2 mol %] y (b) [0.5 mol %].

se ajustaron al algoritmo de Levenberg-Marquardt de mínimos cuadrados para curvas no lineales, de esto se discutirá más adelante en la sección de la deconvolución de las curvas de brillo.

Por otro lado, el análisis de la respuesta TL de tres de las muestras expuestas a fotones gamma de ^{60}Co mostró un comportamiento casi lineal de 0.5 a 30 Gy de acuerdo con los datos obtenidos (Tabla 8). El índice de la superlinealidad indica el cambio en la pendiente de la dosis-respuesta TL en las cuatro muestras. La sensibilidad TL del metaborato de zinc puede ser expresada como la TL por unidad de masa del fósforo por unidad de la dosis de la radiación ionizante. La sensibilidad TL

del material cambia con el tamaño de partícula, tamaño de grano, tratamiento térmico, la dosis de radiación recibida y cambia marcadamente con la energía de la radiación ionizante. Es importante que los materiales que han sido irradiado a dosis altas y se han reutilizado a dosis bajas deben ser templados térmicamente para remover “la memoria” termoluminiscente residual en el material después de cada de medida TL.

4.12. Dosis-respuesta con blanqueo parcial térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiados con $^{90}Sr/^{90}Y$ y cálculo del índice de superlinealidad

En esta misma tendencia experimental, se midió la dosis-respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] pero irradiado con radiación beta (0.546 MeV) de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$ con razón de dosis de 0.01677 Gy/min.

El experimento consistió en seleccionar una muestra de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] de cada concentración, con tamaño de partículas entre 74 - 420 μm y 0.024 ± 0.001 g en masa. Los polvos fueron depositados en el disco de aluminio de 5 mm de diámetro, enseguida fueron templados térmicamente con el protocolo de 400 $^{\circ}C$ durante 30 min. Pasado ese tiempo las muestras son enfriadas rápidamente a temperatura ambiente. A continuación son expuestas a radiación beta de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$, en un intervalo de dosis entre 0.002 y 0.020 Gy con razón de dosis de 0.01677 Gy/min. Después de la irradiación, a las muestras se les realizó el blanqueo parcial térmico de 120 $^{\circ}C$ durante 5 min. Se obtuvieron las curvas de brillo y la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].

Del análisis de las curvas de brillo, Figura 43: (a) y (b) se observó un sólo pico para las dosis bajas entre 2 a 20 mGy y la respuesta TL es función de la cantidad de dosis absorbida. En (c) también se observó que la respuesta TL es función de la concentración de dopante.

La presencia de un sólo pico muy ancho en la curva de brillo, significa que la energía de la dosis absorbida por el metaborato de zinc, no fue suficiente para poblar de portadores de carga a las trampas más profundas, aún cuando la radiación beta tiene el espectro de energías cinéticas desde cero hasta la energía cinética máxima ($E_{m\acute{a}x}$) de 0.546 MeV y una energía promedio ($E_{prom} = \frac{1}{3}E_{m\acute{a}x}$) (Attix, 2004; Delacroix et al., 2002). Este dato se asume frecuentemente con el objetivo de estimar aproximadamente la dosis depositada en el material por la radiación β de la fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$.

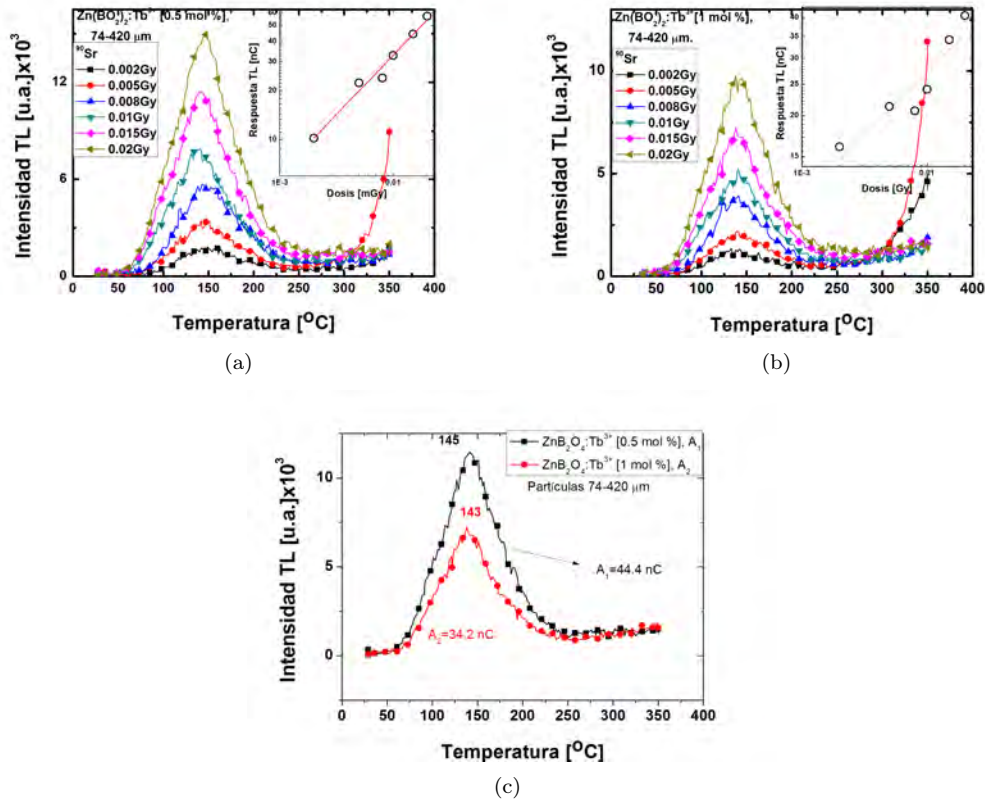


Figura 43: (a) y (b) Curvas de brillo y respuesta TL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} [0.5 y 1 mol %]. (c) Comparación de las curvas de Brillo para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiados a 0.015Gy. El tamaño de partículas fue 74-420 μm . Se utilizó una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$ de 1 mCi.

Cuando el haz de radiación beta incide en el metaborato de zinc, la radiación beta interacciona con los electrones o los núcleos atómicos del material. La interacción con los electrones produce la excitación de estos y la ionización del material. El parámetro importante para esta interacción es la densidad electrónica del material a irradiar, es decir el número de electrones de valencia por unidad de masa atómica dado por Z/A . Lo que significa es que la interacción entre la radiación β y la nube electrónica del $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ es de ~ 0.1 . A causa de la repulsión de Coulomb, la radiación β es repelida, frenada bruscamente y desviada por la nube electrónica.

El metaborato de zinc tiene Z_{eff} de 22.35 (Annalakshmi et al., 2014; Furetta, 2003). Cuando el metaborato de zinc es irradiado con radiación beta, se espera que el número atómico del material influya en su dosis-respuesta TL, es decir, puede depender de la energía de la radiación; un trabajo que se puede realizar a futuro.

Con el proceso de ionización se esperarí la presencia de iones de Tb^{4+} en el metaborato de zinc.

Pero, no se observaron cuando el material fue irradiado con fotones gamma mucho más energéticos en comparación con la radiación beta, de esto se tratará más adelante en la sección 4.16. Por otro lado, cuando el haz de radiación β produce la excitación de los electrones del metaborato de su estado fundamental a su estado excitado tiene lugar la producción de pares electrón-hueco. En este proceso la impureza de Tb^{3+} puede funcionar como trampa para los portadores de carga, en particular para los huecos. La impureza a la vez puede funcionar como centro de recombinación. Luego de suministrarle una energía de activación al electrón, se da un proceso de relajación y se recombina con el hueco emitiéndose un fotón de radiación. Esta señal óptica posteriormente es transformada en una señal electrónica utilizando un tubo fotomultiplicador (PMT). Los fotones que llegan al fotocátodo del PMT, arrancan electrones del material que recubre al fotocátodo. Esta segunda señal es amplificada por los dínodos del tubo fotomultiplicador. La señal de salida se obtiene en el ánodo en forma de corriente eléctrica. Este flujo de electrones por unidad de tiempo, de manera indirecta, es el promedio de todas las recombinaciones electrón-hueco por unidad de tiempo y es proporcional al área bajo la curva de brillo TL. En conclusión las curvas de brillo TL son sensibles a la concentración de la impureza con la radiación dada y presentan linealidad a dosis bajas del orden de mGy. Con estas dosis de 2 a 20 mGy la curva de brillo se exhibe con un solo pico $\sim 145\text{ }^{\circ}C$.

La dosis-respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] irradiada con $^{90}Sr/^{90}Y$ fue casi lineal. La linealidad de la respuesta TL se verificó calculando los índices de superlinealidad, $g(D)$. De acuerdo con los parámetros $g(D)$ mostrados en la Tabla 10 y graficados en la Figura 44, la respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] es lineal en el intervalo 0.002 a 0.02 Gy. En cambio el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] es lineal en un intervalo pequeño de 0.002 a 0.005 Gy; sublineal de 0.008 hasta 0.01 Gy y superlineal entre 0.015 y 0.02 Gy.

Contrastando los resultados de la dosis-respuesta TL para la muestra de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] con tamaño de partículas entre 74-420 μm , irradiada con fotones gamma de ^{60}Co (ver sección 4.11.1) (o radiación β de $^{90}Sr/^{90}Y$, en esta sección) y blanqueadas a 120 $^{\circ}C$ durante 5 minutos, presentaron un comportamiento casi lineal en un intervalo mayor (Tabla 10). Se observó, que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] responde muy bien a dosis bajas desde 0.002 a 0.02 mGy con energía de 0.546 MeV de betasy a dosis altas desde 0.5 a 30 Gy con energías de 1.17 y 1.33 MeV de gammas. La estructura de la curva de brillo se va haciendo más clara conforme aumenta la dosis y la energía de la radiación ionizante.

Tabla 10: Valores del índice g(D) para los datos experimentales promedio de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol%] con partículas entre 74-420 μm ; para dosis-respuesta TL con blanqueo parcial térmico de 120°C durante 5 min. Usando radiación β de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Dosis (Gy)	g(D)	
	$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, 74-420 μm . [0.5 mol%]	[1 mol%]
0.002	0.88	1.00
0.005	0.63	1.00
0.008	0.25	1.00
0.01	-0.15	1.00
0.015	-3.08	1.00
0.02	16.14	1.00

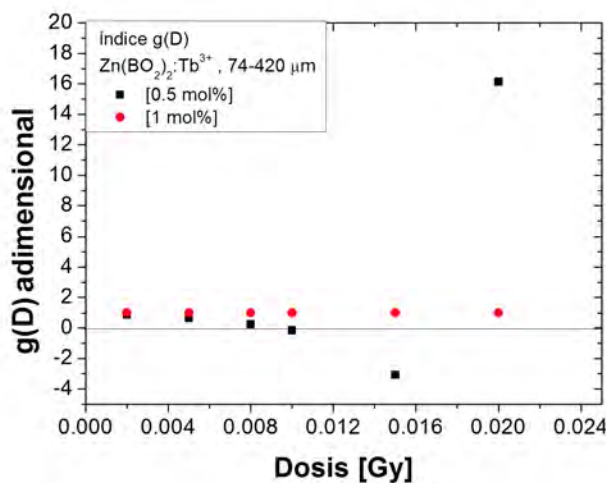


Figura 44: Índices g(D) de la dosis-respuesta con blanqueo de 120 °C durante 5 min de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol%], 74-420 μm ; irradiado con radiación beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Mediante otras pruebas dosimétricas como el análisis de la curva de brillo TL en función de la energía de la radiación ionizante o del blanqueo térmico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 2 mol%], este material puede ser evaluado y propuesto como dosímetro TL.

4.13. Dosis-respuesta $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] irradiados con radiación gamma y beta

Puesto que la señal TL también está en función de la concentración de dopante se procedió a seleccionar el $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] porque fueron muestras preparadas a 900

$^{\circ}C$ igual que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol%]. Además el metaborato con 2 mol % de Tb^{3+} e irradiado a 5 Gy con ^{60}Co , presentó la curva de brillo bien definida y la señal TL muy intensa; pero de menor magnitud que la exhibida por las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol%] (ver sección 4.2.2).

Este experimento se realizó en tres etapas. Primero se midió la dosis-respuesta de la señal TL para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co y beta de $^{90}Sr/^{90}Y$. El procedimiento fue el siguiente:

- Se realizó la selección de dos muestras en forma de polvos, con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de $74-420 \mu m$, las masas fueron de 0.008 g. La tercera muestra fue seleccionada con todos los tamaños de partículas.
- Las muestras fueron templadas térmicamente a $400 ^{\circ}C$ durante 30 min.
- Las primeras muestras fueron expuestas a diferentes dosis, en el intervalo 2 - 40 Gy a razón de dosis de 0.1689 Gy/min en un irradiador Gammacell-200 con fuentes de ^{60}Co . Mientras que la tercera muestra fue irradiada con $^{90}Sr/^{90}Y$ a la dosis desde 0.02 hasta 27Gy.

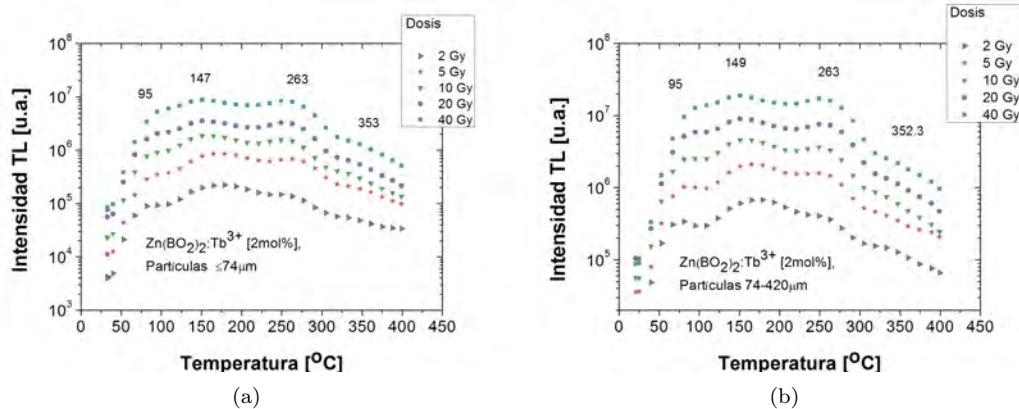
Se encontraron cuatro picos de brillo bien definidos $\sim (95, 149, 263 \text{ y } 352 ^{\circ}C)$, como se observa en la Figura 45 en (a) y (b). La intensidad de la señal TL depende del tamaño de partículas y de la dosis absorbida.

La dosis respuesta TL (ver Figura 45 (c)), fue casi lineal dentro del intervalo de dosis de 2 - 40 Gy para ambas muestras.

La tercera muestra de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] fue expuesta a radiación beta de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$, en un intervalo de dosis entre 0.022 y 27 Gy; se obtuvo la dosis-respuesta TL. En la Figura 46 (a), las curvas de brillo de los polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] irradiados con beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ mostraron su dependencia con la dosis desde 0.022 hasta 27 Gy. En la señal TL, sin blanqueo térmico parcial, se observa la formación de tres picos de brillo a partir de la dosis de 0.022 Gy con $^{90}Sr/^{90}Y$. En cambio a 0.020 Gy, con blanqueo parcial térmico, se presenta con un sólo pico (ver sección 4.12).

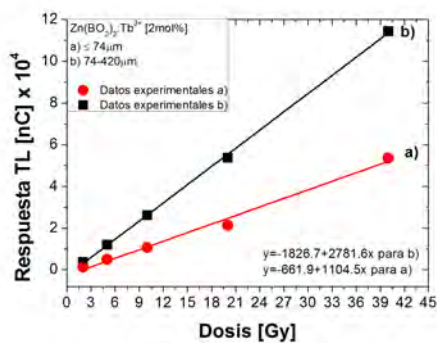
La Figura 46 (b), muestra buena linealidad dentro de toda la dosis-respuesta TL medida.

En la segunda etapa de este experimento, se obtuvieron las curvas de brillo TL de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] irradiadas a la dosis de 5 Gy con radiación β de $^{90}Sr/^{90}Y$ y fotones gamma de ^{60}Co . En tercer lugar, se compararon las respectivas curvas de brillo.



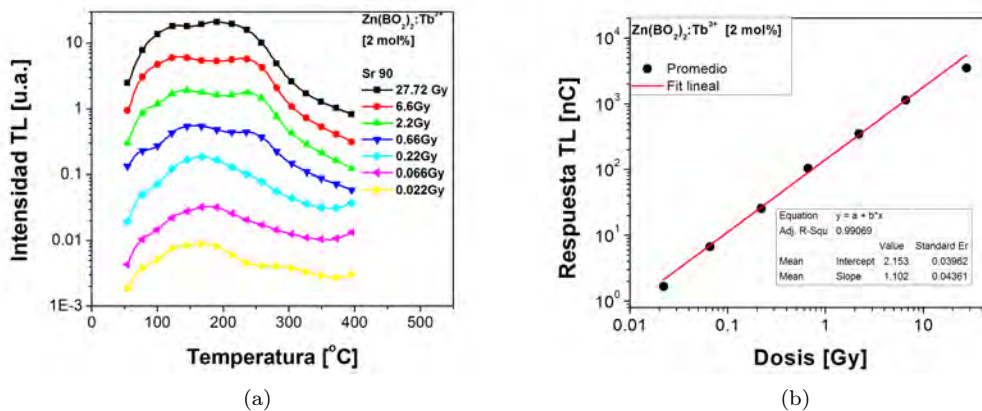
(a)

(b)



(c)

Figura 45: Dosis-respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %]. Curvas de brillo: (a) $\leq 74 \mu\text{m}$ y (b) 74 - 420 μm . (c) Comparación de la respuesta TL del metaborato de zinc dopado con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de 74 - 420 μm . Se utilizó una fuente de ^{60}Co .



(a)

(b)

Figura 46: Señal TL del $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] con todos los tamaños de partículas. (a) Curvas de brillo y (b) dosis-respuesta TL. Se utilizó una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Al irradiar el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] a la misma dosis de 5 Gy, por separado con $^{90}Sr/^{90}Y$ y ^{60}Co , las curvas de brillo fueron muy similares pero difieren en intensidad. En la Figura 47 en (a) con el tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, y (b) entre 74-420 μm , se comparan las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %]. El número de picos, en las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] fue esencialmente el mismo, cuando se utilizaron las dos fuentes de irradiación ($^{90}Sr/^{90}Y$ y ^{60}Co) a la dosis de 5 Gy (ver Figura 47, (a) y (b)). Ocurre algo similar para la muestra de $Zn(BO_2)_2$ con partículas de 74-420 μm (Figura 47 (c)).

Como se puede observar los metaboratos dopados y no dopados preservan la estructura de sus curvas de brillo TL si la medida se realiza a la dosis fija de 5 Gy. Sin embargo, la emisión TL difiere en intensidad cuando el material es irradiado con radiación ionizante de diferente energía. En este caso particular con $^{90}Sr/^{90}Y$ la emisión TL es más intensa en magnitud comparada con la correspondiente a la obtenida con ^{60}Co para las muestras idénticas. La emisión TL de $Zn(BO_2)_2$ es menos intensa que la de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %], en igualdad de condiciones durante las medidas experimentales.

Para el metaborato dopado con terbio, las medidas TL mostradas en la Figura 47 (a)-(b) fueron relacionadas con el ion, el mismo tipo de trampas y defectos que están presentes en la red del metaborato de zinc durante el proceso de recombinación de los electrones. En el caso del metaborato no dopado, los picos fueron atribuidos al menos a tres diferentes tipos de trampa en el gap de la matriz del metaborato que está influenciada por las fases formadas durante la síntesis (Blasse et al., 1994).

Se encontró que la intensidad termoluminiscente (TL) en las muestras dopadas y no dopadas, depende de la energía de la radiación ionizante. Se concluye que las muestras de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiadas a 5 Gy, son más sensibles a la radiación beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ que a las gammas de ^{60}Co , es decir, su intensidad TL depende del tipo de radiación. Las medidas TL realizadas con una dosis de 5 Gy de $^{90}Sr/^{90}Y$ comparadas con las de ^{60}Co mostraron que la intensidad TL es hasta 39% más intensa para la matriz; y a la muestra dopada le corresponde el 48% ($\leq 74 \mu m$) y 35% (74-420 μm), respectivamente. Probablemente debido a la alta ionización causada por la radiación beta en el sólido.

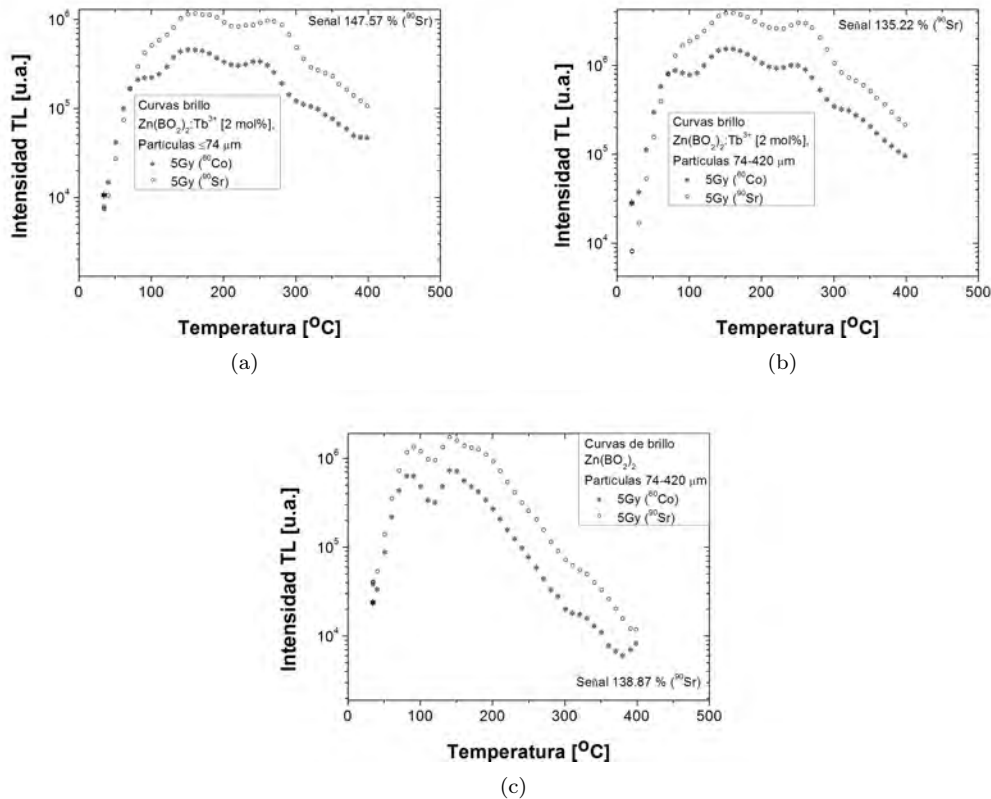


Figura 47: Comparación de las curvas de brillo (sin blanqueo parcial térmico) de las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+} [2 \text{ mol}\%]$: (a) $\leq 74 \mu\text{m}$ y (b) entre $74\text{-}420 \mu\text{m}$, y (c) $Zn(BO_2)_2$ con partículas entre $74\text{-}420 \mu\text{m}$. Los polvos fueron irradiados con fotones de ^{60}Co y radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

4.14. La respuesta termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+} [2 \text{ mol}\%]$ irradiado con ^{60}Co con y sin blanqueo térmico

Se midió la intensidad TL de $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+} [2 \text{ mol}\%]$ irradiado a 5Gy de ^{60}Co sin y con blanqueo parcial térmico a 120°C durante 5 minutos. Los resultados se muestran en la Figura 48.

La influencia del blanqueo parcial térmico se hace más patente en la muestra dopada, al seleccionar cristales con tamaño $\leq 74 \mu\text{m}$. Para esta muestra se encontró una diferencia en intensidad del 15.6% (ver Figura 48 (a)). Por esta razón, se dedujo que la señal TL de las muestras seleccionadas con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$, deben ser estudiadas con cierta reserva.

De la Figura 48 en (b) y (c) se observó que el blanqueo parcial térmico de las curvas de brillo TL; para las muestras seleccionadas con tamaño de partículas entre $74\text{-}420 \mu\text{m}$ se ve influida levemente en la intensidad TL. El blanqueo térmico incrementó la intensidad TL relativa hasta en 3% para

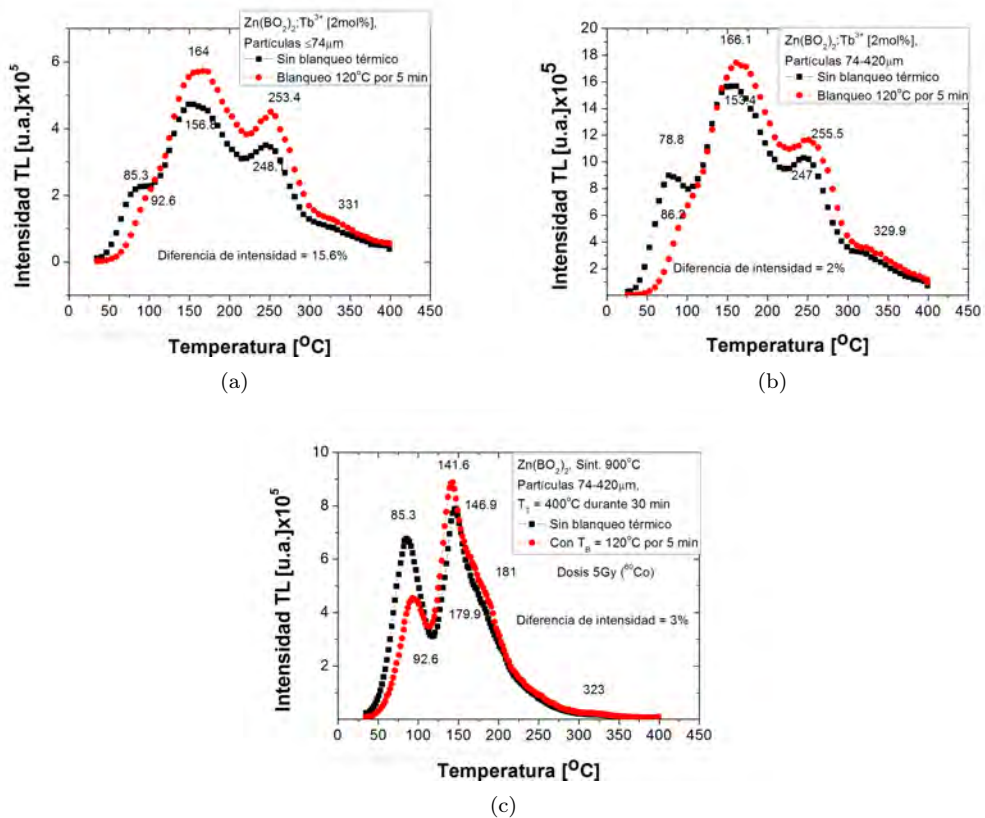


Figura 48: Comparación curvas brillo con y sin blanqueo parcial térmico. $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2mol %] (a) $\leq 74 \mu m$, (b) entre 74-420 μm y (c) $Zn(BO_2)_2$, 74-420 μm .

las muestras no dopadas, mientras que las dopadas con Tb^{3+} difieren en un 2%. De este estudio se deduce que el blanqueo térmico no influye en la respuesta TL del metaborato, si los polvos contienen partículas de 74-420 μm .

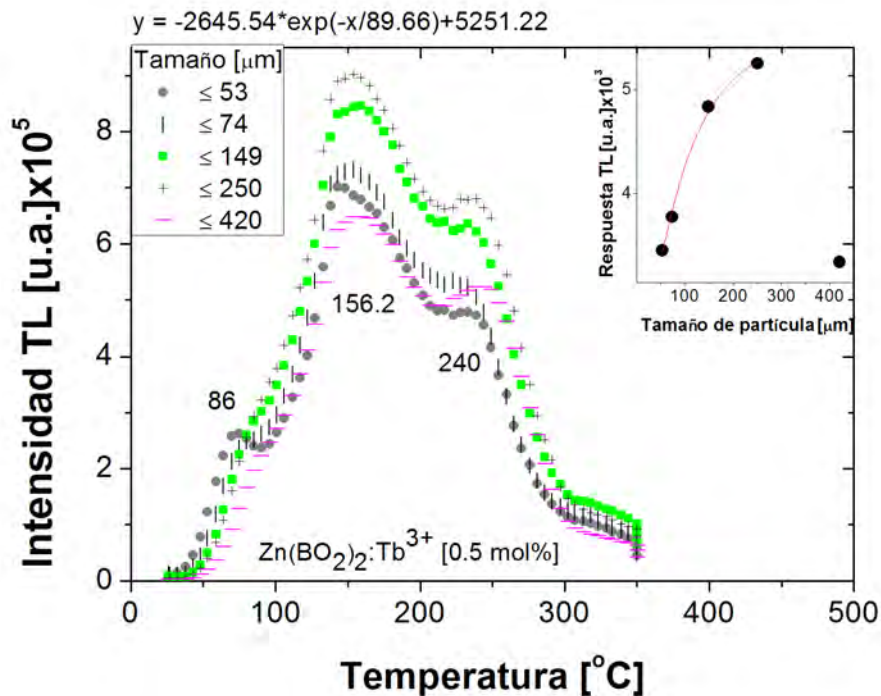
Como se puede observar, el tamaño de partículas influye en la intensidad TL de las muestras del borato de zinc dopadas con Tb^{3+} . Para saber que tanto influye, se realizó el siguiente experimento de la dependencia TL en función del tamaño de partículas.

4.15. Dependencia de la respuesta termoluminiscente de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con el tamaño de partículas

Muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas \leq (53, 74, 149, 250 y 420 μm) y masas de 0.008 g, fueron templadas a 400 °C durante 30 minutos. Después fueron expuestas a 5 Gy con una fuente de cobalto-60 a la razón de dosis de 0.149 Gy/min en el irradiador

Gammacell-200.

Los resultados del análisis se han colocado en la Figura 49.



(a)

Figura 49: Curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], de la señal TL en función del tamaño de partículas

Se observó que las curvas de brillo son semejantes en estructura, pero diferentes en intensidad. El área por debajo de la curva de brillo crece a medida que se incrementa el tamaño de partículas en las muestras.

Se encontró que las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas: $\leq 53, 79, 149, 250 \mu m$ producen la respuesta TL más intensa para el tamaño de partículas más grande. Sin embargo, los resultados TL, para tamaño de partículas en un intervalo de 251 a 420 μm , presentan una señal TL; inferior a 72 % comparada con la de 250 μm . De hecho, la respuesta TL de las muestras con tamaño de partículas $\leq (53 \text{ y } 420 \mu m)$, son muy parecidas en intensidad. La disminución drástica en la señal TL para un tamaño de partículas máxima de 420 μm , sin duda se debe a un problema de área (Wu et al., 2014). Pero también a otros factores, que van desde la temperatura de la síntesis, preparación del material en bulto, tamaño de grano nanocrystalino, fronteras de grano, problemas de enestabilidad intrínseca debido al exceso de energías libres de la frontera de grano,

densificación del material, tamaño de poro e incluso dopantes de radio atómico grande (Nafsin and Castro, 2017; Chang et al., 2013; Millet et al., 2007).

El comportamiento de la caída de la señal TL, para las muestras con tamaño de partículas entre 251-420 μm sugiere que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] al tratarse de un material nanocristalino, podría presentar inestabilidad intrínseca debido al exceso de energías libres producto de las fronteras de grano, quizá la selección del ion dopante tampoco favorece (Nafsin et al., 2016; Chang et al., 2013; Millet et al., 2007). Estos aspectos no son triviales pero no los discutiremos aquí, ya que no es la idea principal del trabajo.

La caracterización DRX mostró la evidencia de que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] es un material nanocristalino que presenta una sola fase cristalina BCC, con tamaño de grano entre 17 y 23 nm. La información proporcionada por el difractograma DRX se complementó con la obtenida en la micrografía SEM. El voltaje de aceleración del haz de electrones del microscopio fue de 10.0 kV. Los datos para la micrografía SEM fueron colectados con un detector de electrones secundarios (LEI) acoplado al equipo. La imagen 3D fue adquirida con tamaño del haz de 10 μm para conseguir la magnificación de 500X aumentos y obtener la resolución de 7.8 nm. En la micrografía SEM se observan cristales con morfología cúbica de caras planas así como otras partículas con forma poligonal y frontera de grano bien definida. Sobre la superficie de una de las partículas cúbicas se presenta un defecto de borde que probablemente se produjo durante la molienda del material. En la imagen SEM se observa que el material presenta buena densificación, pero se alcanza a ver un poro muy grande sobre el cubo con defecto de borde.

El aumento en la temperatura de la síntesis incrementa la densificación y disminuye la frontera de grano conforme a la redistribución del dopante en el bulk cristalino. La elección correcta del ion dopante es importante para conseguir la estabilidad de las nanopartículas de metaborato de zinc y diseñar nanopartículas altamente metaestables sobre una base termodinámica.

En términos generales la presencia del ion Tb^{3+} (impureza activadora) inducida térmicamente dentro de la red de $Zn(BO_2)_2$ y los defectos de la matriz cristalina generan niveles de energía discretos dentro de la banda prohibida del metaborato de zinc dopado. Estos defectos son llamados centros luminiscentes.

Con el espectro de absorción óptica claramente podremos diferenciar las transiciones electrónicas producidas por absorción óptica del ion dopante, de aquellas que resultan de la matriz del metaborato de zinc.

4.16. Absorción óptica de $Zn(BO_2)_2$ dopado con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+}

Para medir la absorción óptica, los polvos de $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ se depositaron sobre discos de cartoncillo negro (con grasa de vacío); de diámetro y espesor de 5 y 1 mm, respectivamente.

Se preparó una pastilla de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] de ~ 5 mm de diámetro para observar el efecto de la concentración del terbio e identificar las bandas de absorción óptica.

En la Figura 50 se exhibe la absorción óptica del metaborato de zinc no dopado y dopado con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} ; las muestras no están irradiadas.

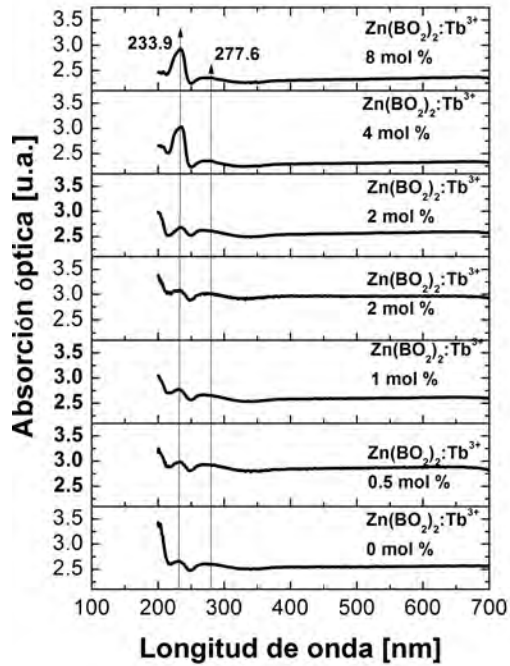
De la Figura 50 (a), se observó que la banda presente en 234 nm aumenta en intensidad cuando la concentración de Tb^{3+} se incrementa de [0 a 8 mol %] en la matriz de $Zn(BO_2)_2$.

Para las muestras dopadas con Ce^{3+} (Ver Figura 50 (b)), la banda con máximo en 269 nm, tiende a ensancharse a mayor concentración de dopante de [0 a 2 mol %].

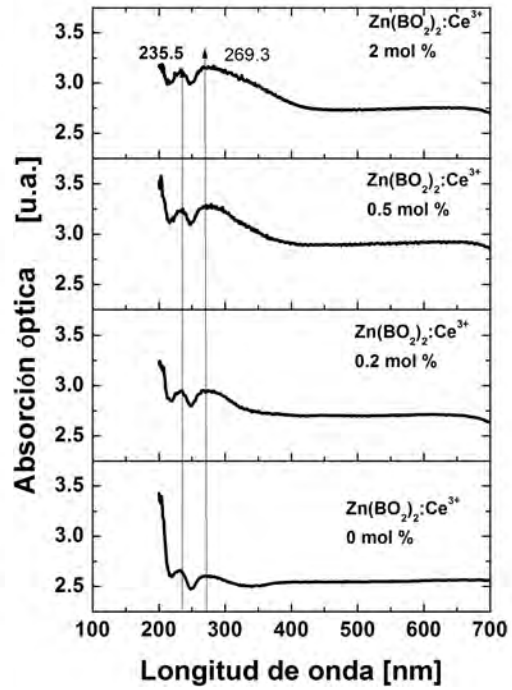
De estos resultados observamos que al cambiar el dopante, los espectros de absorción óptica presentan un comportamiento diferente por dos motivos; el primero se debe a la forma en cómo se reacomoda el ion impureza en la red BCC de la matriz. El segundo motivo se debe a las propiedades ópticas del ion. El ion terbio tiene más transiciones electrónicas que el cerio (Ogasawara et al., 2004). En la Figura 50 (c) se comparan los espectros de absorción óptica de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] en forma de pastilla y en polvos. La banda en 234 nm es más intensa para la pastilla que para los polvos, esto se debe al sellado de la frontera de grano. En la Figura 50 (d) se alcanza a observar bandas en: 487, 547, 589 y 620 nm; asociadas a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J= 3, 4, 5, 6) de los iones de terbio (III).

Como experimento adicional, las muestras fueron irradiadas con fuentes de ^{60}Co a 3000 y 6000 Gy, en un irradiador Gammabeam-651 PT con razón de dosis de 248.69 Gy/min, después se midió la absorción óptica. El daño por radiación no provocó cambio de valencia en el ion Tb^{3+} , ya que no se observaron bandas del Tb^{4+} . Este resultado coincide con lo encontrado por otro grupo de investigadores (Li et al., 2007).

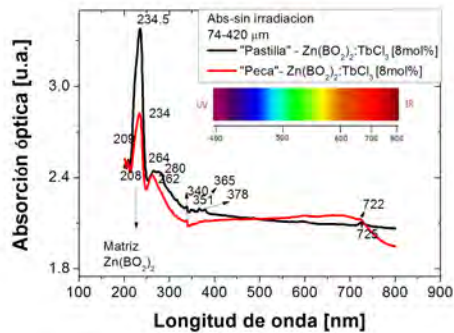
De estos resultados se puede interpretar que el metaborato de zinc dopado con iones de terbio o cerio absorbe fotones en la región (UV-VIS). El color característico del cristal lo obtiene al agregarle impurezas o cuando es irradiado con radiación β , fotones γ , rayos-X, neutrones, electrones o algún otro tipo de radiación electromagnética en la región entre 200 y 800 nm. Cuando la radiación ionizante incide sobre el cristal, produce defectos en la estructura cristalina. Existen modelos,



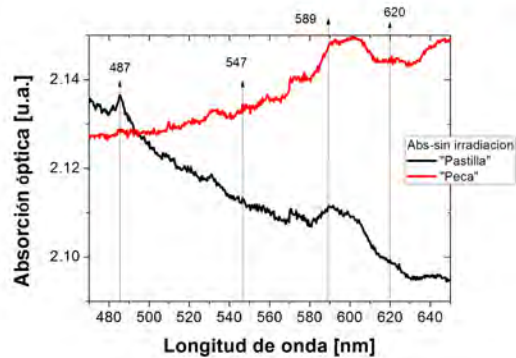
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 50: Absorción óptica: (a) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 a 8 mol %], (b) $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5-2 mol %], (c) comparación de las bandas de absorción en la pastilla y los polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] y (d) zoom de la figura (c) en el intervalo de longitudes de onda (480-640 nm)

como el de Hersh y Pooly, que describen el mecanismo de la formación de defectos en los cristales mediante radiación ionizante. Estos estudios originalmente se utilizaron en los haluros alcalinos, pero en la actualidad también son útiles para describir los cristales iónicos.

El modelo propuesto por Hersh y Pooly describe la formación de los centros de color F y H (Ruiz

Mejía, 1987). Considerando que los halogenuros alcalinos tienen una brecha prohibida de 9 a 10 eV entre su banda de valencia y banda de conducción (Henderson, 1972), si el haz de fotones de determinada energía interacciona con el halogenuro; se produce en el cristal varios procesos:

- 1) Desde el ion de halogenuro se liberan electrones y simultáneamente se producen huecos. Este proceso significa que los electrones han sido removidos de la banda de valencia a la banda de conducción.
- 2) Los fotones menos energéticos llevan al ion de halogenuro a su estado excitado.
- 3) El ion excitado se puede combinar con otro ion vecino para formar la molécula excitada. Estas excitaciones involucran transiciones de los electrones de la banda de valencia a estados de excitón. El excitón es el par electrón-hueco, una partícula neutra, en movimiento. Los estados del exciton están por debajo de la banda de conducción.
- 4) La molécula excitada vibra un cierto tiempo y luego se disocia. Un ion pasa a ocupar su posición normal, mientras que el ion excitado utiliza la energía de excitación para salir y dejar una vacancia. El electrón del ion excitado se queda atrapado en la vacancia. Así se forma un centro F mientras el átomo saliente ocupa una posición intersticial.
- 5) El átomo intersticial puede ser atrapado por otro ion de halogenuro para formar un centro H.

Los principales defectos producidos bajo la acción de la radiación son vacancias de la red, átomos intersticiales, dipolos impureza-vacante y centros de color.

Entre los centros de color, el centro-F ha sido estudiado ampliamente. El centro-F es un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo. Estas cargas atrapadas pueden ser liberadas por estimulación térmica y después mediante la recombinación radiativa con centros de carga opuesta se observa la luminiscencia conocida como termoluminiscencia (TL) (Cruz-Zaragoza et al., 2006).

La característica de los centros de color es que absorben luz visible, por esta razón se eligió un LED azul para realizar blanqueo óptico a la muestra de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %].

4.17. Blanqueo óptico del metaborato de zinc dopado con iones de Tb^{3+} [0.5 mol %]

El blanqueo óptico al igual que el blanqueo térmico es un método alternativo que sirve para borrar picos de la curva de brillo TL (Gartia, 1977). En el blanqueo óptico se utiliza luz, de longitud de onda adecuada para limpiar los picos de baja temperatura, cuyas posiciones pueden influir significativamente en la termoluminiscencia.

En este trabajo se seleccionó una muestra en polvo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. La muestra fue templada a $400^\circ C$ durante 30 min, posteriormente fue retirada y enfriada a temperatura ambiente. Enseguida fue expuesta a 5 Gy de radiación gamma (^{60}Co). La curva de brillo TL sin blanqueo óptico presentó 3 picos de brillo centrados en 79, 161 (pico principal) y $282^\circ C$ (Figura 51 (a)).

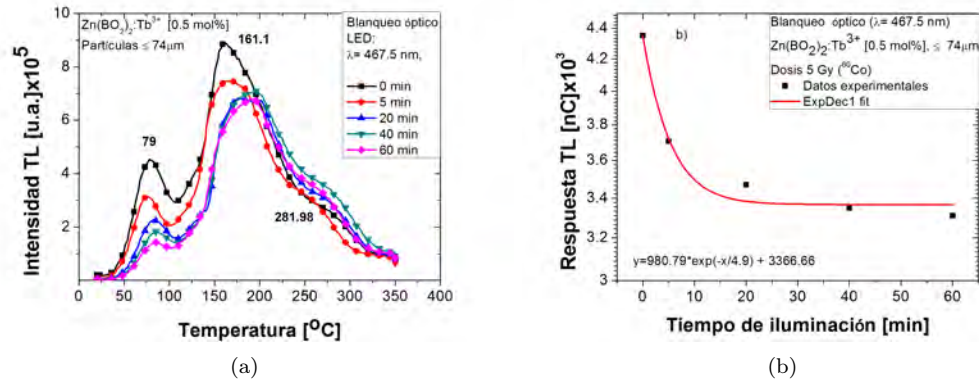


Figura 51: Blanqueo óptico de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$. (a) Curvas de brillo, (b) respuesta TL.

Para borrar el pico centrado en $79^\circ C$ de la muestra previamente irradiada, fue iluminada con luz azul. Se utilizó un LED con longitud de onda de 467.5 nm y funcionando a una corriente de 500 mA y 3.3 W, por diferentes periodos de tiempo: 5 - 60 min. La longitud de onda se seleccionó al hacer previamente, el experimento de absorción óptica (ver sección 4.16).

Aunque la intensidad de la señal TL ha disminuido, se observó que el pico entre $30-120^\circ C$, solo se borró de manera parcial, después de exponerlo a la luz durante 60 min. En la Figura 51 (b) se observa que la señal TL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} , decae exponencialmente al ser iluminado con luz azul durante diferentes periodos de tiempo. El blanqueo óptico fue del orden del fading a temperatura ambiente (ver sección 4.9).

4.18. Selección de la mejor respuesta de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$

Para medir la OSL del material, se seleccionaron muestras en polvo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-8 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ y de 74-420 μm . Las muestras fueron templadas térmicamente a $400^\circ C$ durante 30 min, después fueron expuestas a 30 Gy de radiación gamma con una fuente de ^{137}Cs y con razón de dosis de 9.42 Gy/min.

La OSL se midió con dos fuentes de estimulación: con LED azul (LXHL-LR5C) y verde (LXHL-LM5C). Los filtros utilizados fueron: UV-VIS (HOYA U-340); (GG420); el filtro azul (HOYA B-390) y el filtro (OG530). Se utilizó la guía de óptica LL6 VS 8mm, modelo 7763.

Se realizan las medidas OSL en modo de onda continua (CW-OSL). Después de la irradiación, las muestras, son colocadas en el equipo lector OSL/RL; permanecen 20 s sin estimulación óptica, después son estimuladas con el LED azul durante 5 minutos. Se repite el procedimiento cuando se utiliza el LED verde.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 52.

Las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, mostraron la mayor intensidad OSL al ser iluminadas con luz azul o verde, Figura 52 (a) y (c). La intensidad OSL para ambas muestras es un orden de magnitud más intensa cuando se iluminan con luz azul. Como se observa en la Figura 52 (b), las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 y 8 mol %] con tamaño de partículas entre 74 - 420 μm mostraron señales OSL más intensas al ser iluminadas con luz Azul. En cambio, cuando son iluminadas con luz verde las muestras con la OSL más intensa son $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 2 mol %] (Ver Figura 52 (d)). En particular, este último resultado fue muy interesante, porque las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 2 mol %] también presentaron una respuesta TL más intensa en comparación con la respuesta TL de las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ dopadas a otras concentraciones (ver sección 4.2.2). Sin embargo, no se eligieron como idóneas porque en el experimento que muestra la dependencia de la respuesta TL con el tamaño de partículas (ver sección 4.15), se encontró que la señal TL decae drásticamente para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] con tamaño de partículas entre 74-420, quizá por la inestabilidad intrínseca de los materiales nanogranulados (Nafsin and Castro, 2017).

Para evitar este inconveniente y puesto que al estímulo con luz azul o verde; las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ mostraron la OSL más intensa, estas se seleccionaron como idóneas. Las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] han sido

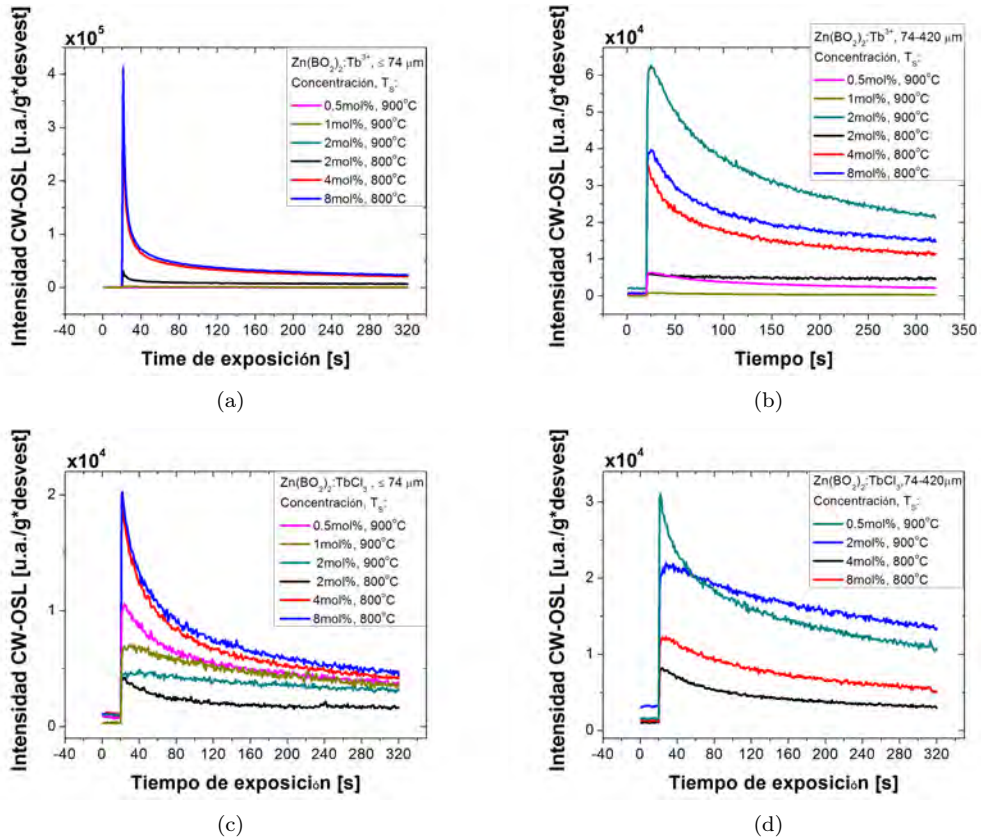


Figura 52: Curvas de brillo OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-8 mol %] con partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y de $74-420 \mu\text{m}$; estimulado mediante LED: (a) y (b) azul; (c) y (d) verde.

seleccionadas para realizar el resto de experimentos con OSL: dosis-respuesta, reproducibilidad, fading. El experimento más importante de las medidas de OSL consistió en la correlación de las trampas participantes tanto en el fenómeno de TL como de OSL.

4.19. Dosis-respuesta de OSL para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]

En el presente experimento de OSL las muestras se irradiaron con fuentes de ^{137}Cs , en el irradiador Gammacell-3000, a diferentes dosis en el intervalo de 1 - 200 Gy. Las muestras en polvo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] se seleccionaron con tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$ y masas de 0.014 y 0.012 g respectivamente. Estas muestras fueron templadas térmicamente a $400^\circ C$ durante 30 minutos, después fueron enfriadas a temperatura ambiente. Enseguida, fueron irradiadas con fotones gamma a diferentes dosis (1-200 Gy) con ^{137}Cs a la razón de dosis de 9.42 Gy/min. Después de cada irradiación, durante 20 s, previos a la iluminación se midió la emisión tardía o afterglow (por su acrónimo en Inglés). Enseguida, las muestras fueron blanqueadas con luz azul de 467.5 nm

durante 5 min, a 3.3 W y al mismo tiempo se midió la OSL. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 53.

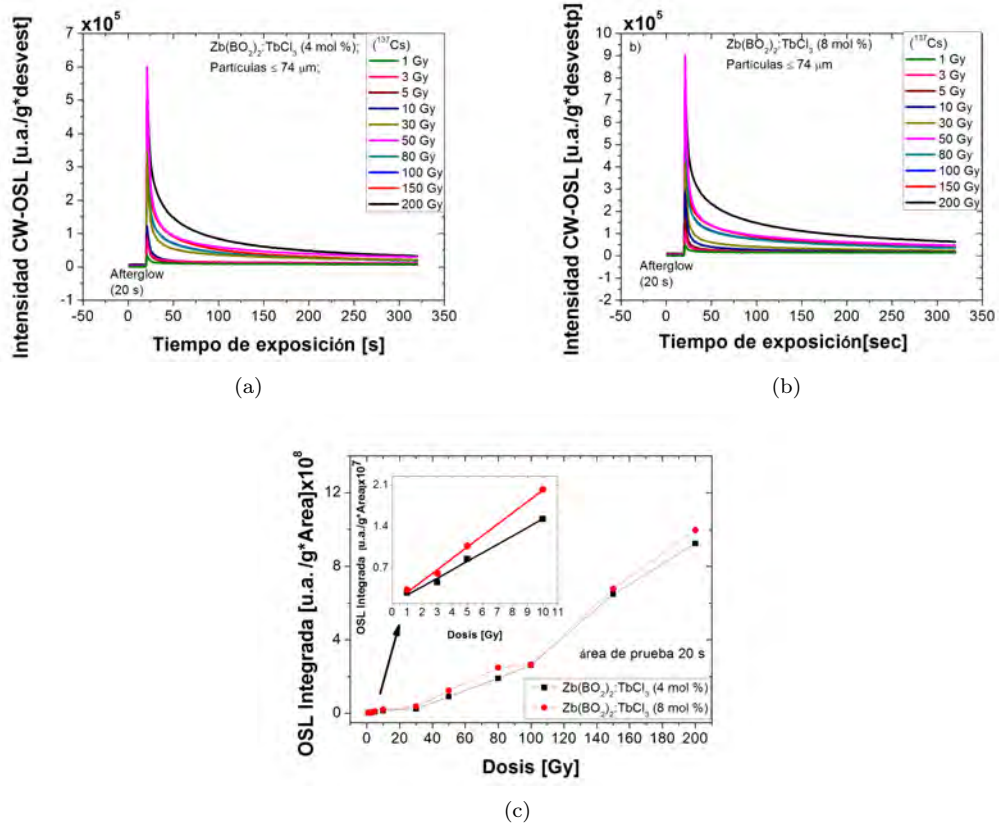


Figura 53: Dosis-respuesta OSL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 y 8 mol %] estimulado mediante luz azul. Curvas de brillo OSL para: (a) $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol %] y (b) $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [8 mol %]. (c) Dosis-respuesta OSL integrada.

En la Figura 53 (a) y (b), se exhiben las curvas de brillo OSL para las muestras $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 y 8 mol %], respectivamente. Se observó que la señal OSL está en función de la dosis absorbida. Estos resultados sugieren que a mayor absorción de radiación ionizante, la intensidad OSL se incrementa.

Existen varios modelos de niveles de energía en los que se fundamenta el análisis de la señal OSL durante su evolución con el tiempo en el que ocurre la estimulación óptica. Sin embargo, la curva de la señal OSL por sí misma, no se presta a una descripción sencilla, porque en general la curva OSL no decae exponencialmente. Además, la forma del decaimiento de la OSL depende de la muestra, la dosis absorbida, la longitud de onda de la fuente de estimulación, la intensidad de la estimulación y la temperatura de la muestra (McKeever, 2001; Bøtter-Jensen et al., 2003).

Aun para el modelo más simple que consiste de una trampa y un centro de recombinación radiativo, se consideran varios supuestos en el análisis de la OSL. Se da por hecho que el material después del periodo de irradiación se encuentra en equilibrio térmico.

Cuando inicia el periodo de la estimulación óptica de las muestras irradiadas, la interacción de la luz con el sistema permite que los electrones absorban energía durante la iluminación. Se asume que la energía de la luz excita a los electrones desde sus trampas (Blasse y Grabmaier, 1994). Los electrones estimulados ópticamente experimentan transiciones desde la trampa localizada en la banda de conducción (Bøtter-Jensen et al., 2003) y después de un periodo de relajación se recombinan con los huecos atrapados. Si la recombinación entre los electrones y los huecos atrapados es radiativa, se produce la señal OSL y emisiones radiativas como la fotoluminiscencia (PL). La PL es emitida por una transición interna del tipo (5) (ver sección 2.8, Figura 6). Los fenómenos de la PL y la OSL están relacionados con la iluminación de las muestras, pero no deben ser confundidos. En general, la PL no depende de la irradiación solo de la estimulación con luz, mientras que la OSL depende de ambas y se esperaría que a mayor dosis exista mayor intensidad OSL.

La emisión OSL además de depender de la dosis absorbida, también es influenciada por la potencia de la fuente de estimulación y de la temperatura. Normalmente la intensidad de la señal OSL queda registrada en la curva característica de luminiscencia contra tiempo. La forma de la curva de decaimiento puede depender del grado de llenado de las trampas y de la concentración de carga atrapada, la cual idealmente es proporcional a la dosis de la radiación dada al material. Esta es la base para el uso de la OSL en la dosimetría de la radiación.

Por otro lado, el afterglow es la luminiscencia residual que se observa después de la irradiación. El afterglow resulta de la recombinación radiante de los electrones y huecos. En este caso, el afterglow no depende de la iluminación de la muestra sino de la irradiación previa con ^{137}Cs . Después de la irradiación la emisión es máxima durante los primeros 20 segundos antes del blanqueado de las muestras con luz azul. La emisión tardía o afterglow se observa como una línea horizontal al inicio de las gráficas (ver Figura 53 (a) y (b)).

En la Figura 53(c), se comparan las respuestas OSL, para las muestras $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [4 y 8 mol %] respectivamente. Se encontró que a mayor concentración de dopante, ligeramente mayor es la respuesta OSL. La respuesta OSL es casi lineal en un intervalo de dosis de (1-10 Gy). Puesto que 10 Gy está dentro del rango lineal para la OSL, esta dosis se seleccionó para medir la reproducibilidad de la señal OSL.

4.20. Reproducibilidad de la OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]

Para las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$, se midió la reproducibilidad OSL de 7-14 veces. El experimento consistió en templar las muestras a $400^\circ C$ durante 30 minutos. Después, fueron expuestas a 10 Gy con una fuente de ^{137}Cs . De manera secuencial se mide la señal OSL. Los resultados se muestran en la Figura 54.

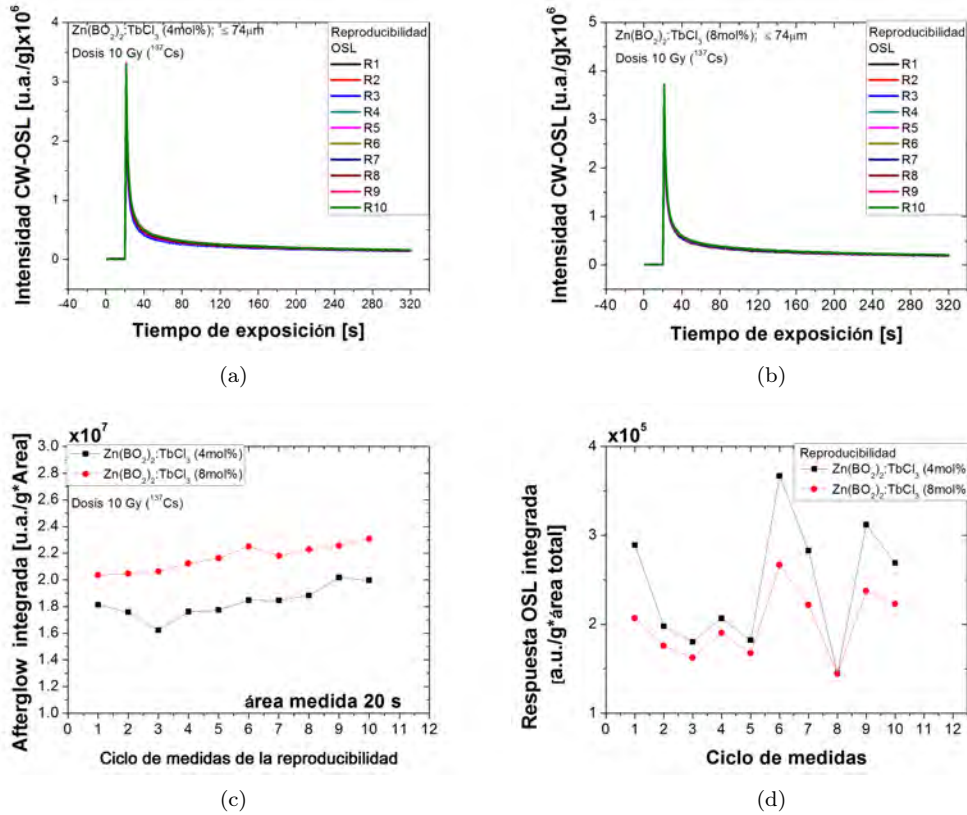


Figura 54: Reproducibilidad OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ estimulado mediante LED azul. Curvas OSL: (a)[4 mol %], (b)[8 mol %]. Respuesta OSL: (c) [4 mol %] y (d) [8 mol %]

Se observa, en la Figura 54: (a) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 mol %] y (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol %] que la luminiscencia ópticamente estimulada, con una longitud de onda de 467.5 nm es reproducible para estas muestras.

En la Figura 54 (c) y (d) se concluye que la medida de la OSL es reproducible en más del 90 %. En estos resultados se observa que hay un efecto residual probablemente por dos motivos: no se hizo blanqueo térmico para recombinar las trampas poco profundas (en TL correspondían a picos de brillo a temperaturas $<150^\circ C$), o quizás porque el templado térmico a $400^\circ C$ durante 30 minutos

sensibiliza las muestras para OSL. Para mejorar la tendencia de la reproducibilidad y al mismo tiempo evitar un tratamiento agresivo mediante calor; el tiempo de templado térmico a 5 minutos se puede sustituir por el fading, un trabajo que se puede hacer en un futuro.

4.21. Medidas de fading de la OSL para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]

El decaimiento de la señal OSL para las muestras en polvos de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] se midió en el intervalo de tiempo de 3 h-30 días. Los resultados se muestran en la Figura 55

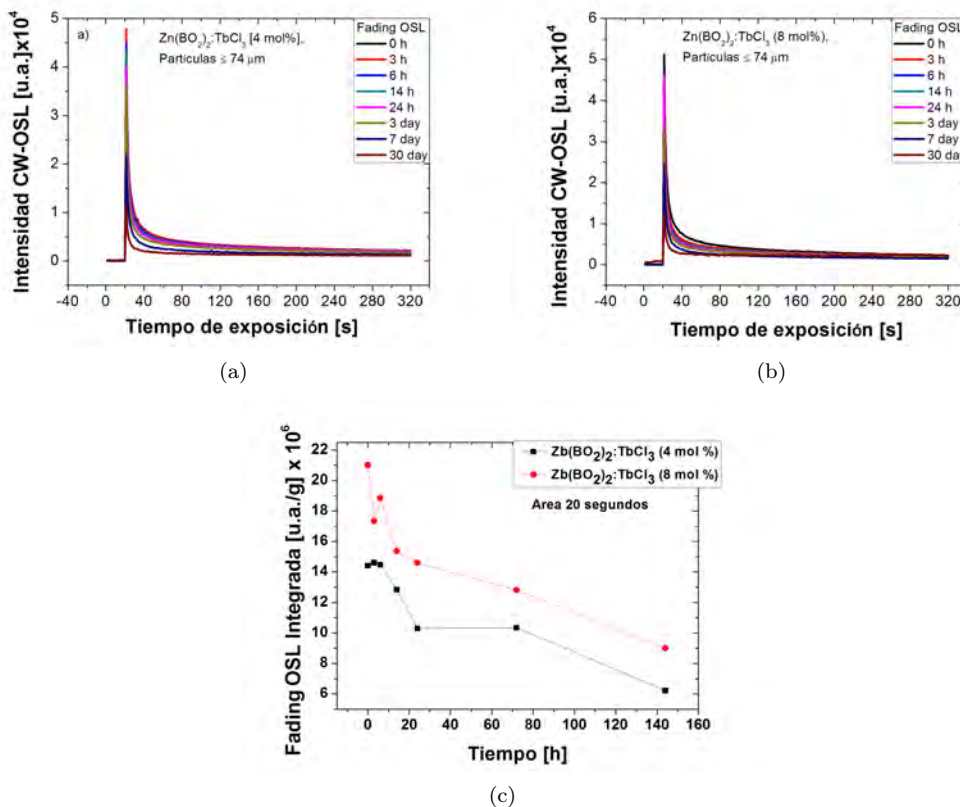


Figura 55: Medidas del fading de la señal OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ estimulado mediante LED azul (467.5 nm). Señal OSL: (a) [4 mol %] y (b)[8 mol %]. Comparación de la respuesta OSL $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] (c)

De las curvas de brillo de la OSL: (a) y (b); se observa que la intensidad de la señal, decae siempre. Lo mismo se puede apreciar en la respuesta de la OSL integrada contra el tiempo de decaimiento, Figura 55 (c).

En las curvas de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] del fading de la OSL inducida por la temperatura ambiente y en ausencia de luz, se observa que hay decaimiento rápido durante las primeras horas

de 3 a 24 h. Después de 30 días del almacenaje de las muestras a la temperatura ambiente, la señal OSL persiste menos del 10 % de la inicial.

Se encontró que el fading de la OSL es muy parecido al de la TL, lo que implicaría que la naturaleza de las trampas son similares para ambos fenómenos.

4.22. Correlación entre la señal TL y la OSL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]

El protocolo para este experimento fue el siguiente: Seleccionadas dos muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ enseguida fueron templadas térmicamente a $400^\circ C$ durante 30 minutos. Posteriormente, son irradiadas a 10 Gy con fotones gamma de ^{137}Cs , y guardadas a temperatura ambiente, en ausencia de luz, durante el intervalo de tiempo de 3 h a 30 días. Periódicamente, se midió la respuesta OSL (ver sección 4.21, Figura 55) y enseguida la TL. Los resultados obtenidos se han mostrado en la Figura 56.

Las curvas TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %], con tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$ se analizaron antes y después de excitar la OSL con luz de 467.5 nm. En las medidas TL, se observó que existen picos de brillo TL correspondientes a trampas poco profundas y que era necesario blanquearlas parcialmente, de manera térmica u óptica, para evitar la contribución de señales espurias a la señal TL. Pero este procedimiento, cuando se estudió el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %] mostraba una tendencia a asistir ligeramente la señal TL en trampas localizadas a mayor profundidad (ver sección 4.8.1 y 4.17), esto sucedió cuando las muestras fueron irradiadas a 5 Gy con ^{60}Co a la razón de dosis de 0.065 y 0.063 Gy/min, respectivamente. Se espera que las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] también sean sensibles al blanqueo parcial térmico postirradiación. Por esta razón en la OSL, se optó por el fading. Se dejó que la señal OSL decaiga a temperatura ambiente para evitar que las trampas se fueran transfiriendo por el efecto del blanqueo parcial térmico cíclico postirradiación y medida de la TL. Esto también evita la sensibilización del material por efecto de un tratamiento agresivo mediante calor.

En la Figura 56 (b) y (d), se comparan las curvas de brillo TL para las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]. La curva con el símbolo (■) corresponde a la medida TL antes de medir la OSL, la curva con círculos (●) es la intensidad TL después de medir la señal OSL y la curva con triángulos (▲) muestra la diferencia entre ambas medidas e indica las trampas que participan en ambos fenómenos luminiscentes. Se observó que los picos de brillo TL, siguen siendo los mismos

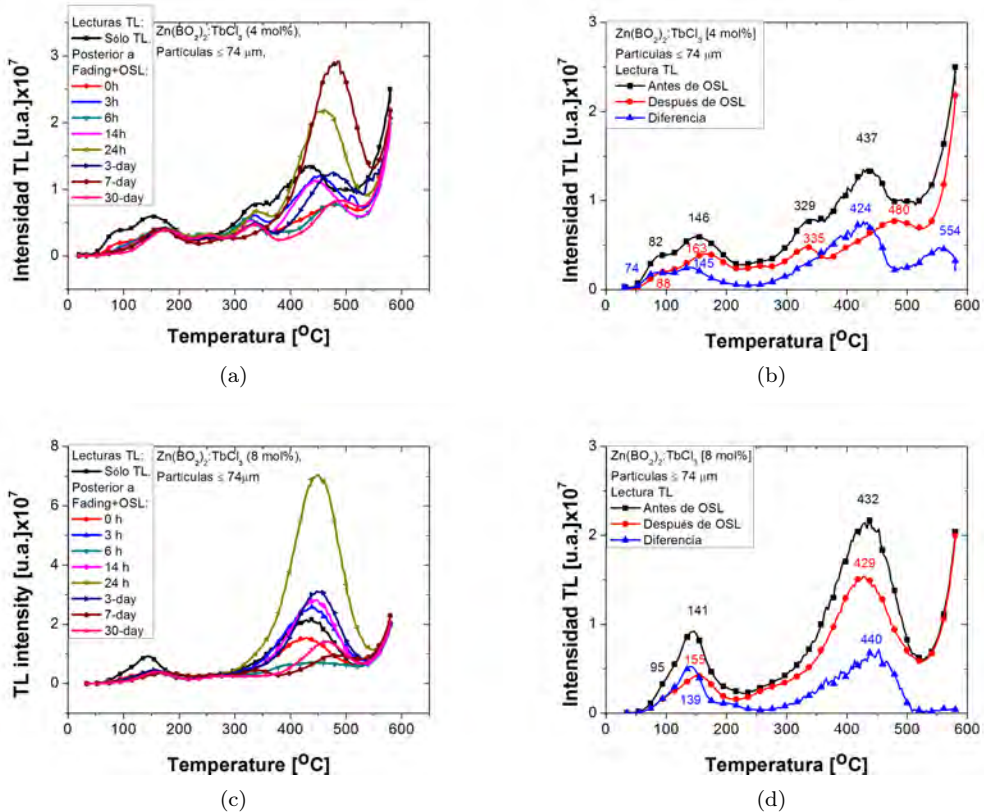


Figura 56: Comparación de las curvas TL, antes y después del decaimiento OSL. Para ello, las muestras fueron estimuladas con LED azul, previamente irradiadas a 10 Gy (¹³⁷Cs): (a) y (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 mol%], (c) y (d) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [8 mol%].

antes y después de medir OSL. Pero difieren en intensidad. Esa diferencia identifica los trampas donde los portadores de carga se recombinaron radiativamente con aquellos de signo opuesto. La recombinación radiativa de los electrones con los huecos también tiene lugar por la presencia de impurezas de Tb^{3+} o de otros defectos que se encuentran en la red cristalina del material y que a su vez funcionan como centros de recombinación. La detección de estas recombinaciones permite identificar la población de trampas que pueden ser activadas térmicamente para la TL y ópticamente para la OSL; participando así en ambos fenómenos. Con este experimento, es evidente que hay trampas que participan en ambos fenómenos de TL y OSL. Son sensibles para excitarse térmicamente y recombinarse para producir la TL, pero también se excitan con luz azul de longitud de onda de 467.5 nm y se recombinan para la OSL. Esta también es una contribución del proyecto de tesis ya que se ha encontrado un material que tiene TL y OSL. Para el caso del metaborato dopado con cerio, la intensidad OSL y TL es pequeña, pero en principio se espera que tenga un

comportamiento muy parecido al mostrado por el metaborato de zinc dopado con terbio; lo que se quiere decir es que también debe presentar propiedades de OSL y TL.

Lo resultados anteriores y estos, sugieren que el metaborato de zinc dopado con terbio es un buen fósforo para su uso en dosimetría de las radiaciones ionizantes debido a linealidad en la dosis-respuesta TL, reproducibilidad TL de más del 90 %, bajo fading, además tiene propiedades TL y OSL, pero sobre todo por su alta sensibilidad TL a las radiaciones ionizantes provenientes de las fuentes de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{60}Co y ^{137}Cs .

4.23. Respuesta TL de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ dopado con diferentes concentraciones de Tb^{3+} y Ce^{3+} , irradiadas con rayos-X (^{55}Fe)

Los rayos X a diferencia del $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{60}Co y ^{137}Cs depositan mayor cantidad de energía en su interacción con la materia.

En este experimento, por medio de una fuente de rayos-X que consiste de una fuente de ^{55}Fe , con actividad de 829.5 KBq o 22.42 μCi ; medida al 1 de mayo de 2011, se irradiaron pastillas de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [0.5-2 mol %] y $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Ce}^{3+}$ [0.2-2 mol %] con razón de dosis de 1.96×10^{-4} Gy/min, con la finalidad de obtener la intensidad TL y conocer cuál es el límite de detección mínima. En este apartado, se presentan los resultados de las curvas de brillo TL para las pastillas de metaborato de zinc no dopadas y dopadas, irradiadas durante 13 y 48 h (Figura 57) a rayos-X provenientes del ^{55}Fe .

Las pastillas de polvos policristalinos con Tb^{3+} o Ce^{3+} tuvieron masa de 0.05 g y tamaño de partículas $\leq 74 \mu\text{m}$. Los polvos fueron comprimidos en una prensa Perkin Elmer de 15 Ton, con un peso de 4900 N durante 2 min. Los comprimidos tiene un diámetro de ~ 0.5 mm y un espesor de 0.5 mm.

El $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [2 mol %] irradiado con rayos-X de ^{55}Fe durante 13 h (Figura 57 (a)), es la muestra que da una respuesta TL más intensa, que todas las demás. A 48h, esta misma muestra presenta un pico bien definido en 150°C . La dosis de detección mínima de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [2 mol %] a rayos-X, fue 0.15 y 0.57 Gy durante 13 y 48 h, respectivamente. En cambio, las muestras de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ no se alcanzan a ionizar eficientemente porque la razón de dosis de la fuente fue muy baja del orden de $1,94 \times 10^{-4}$ Gy/min a 0.005 m.

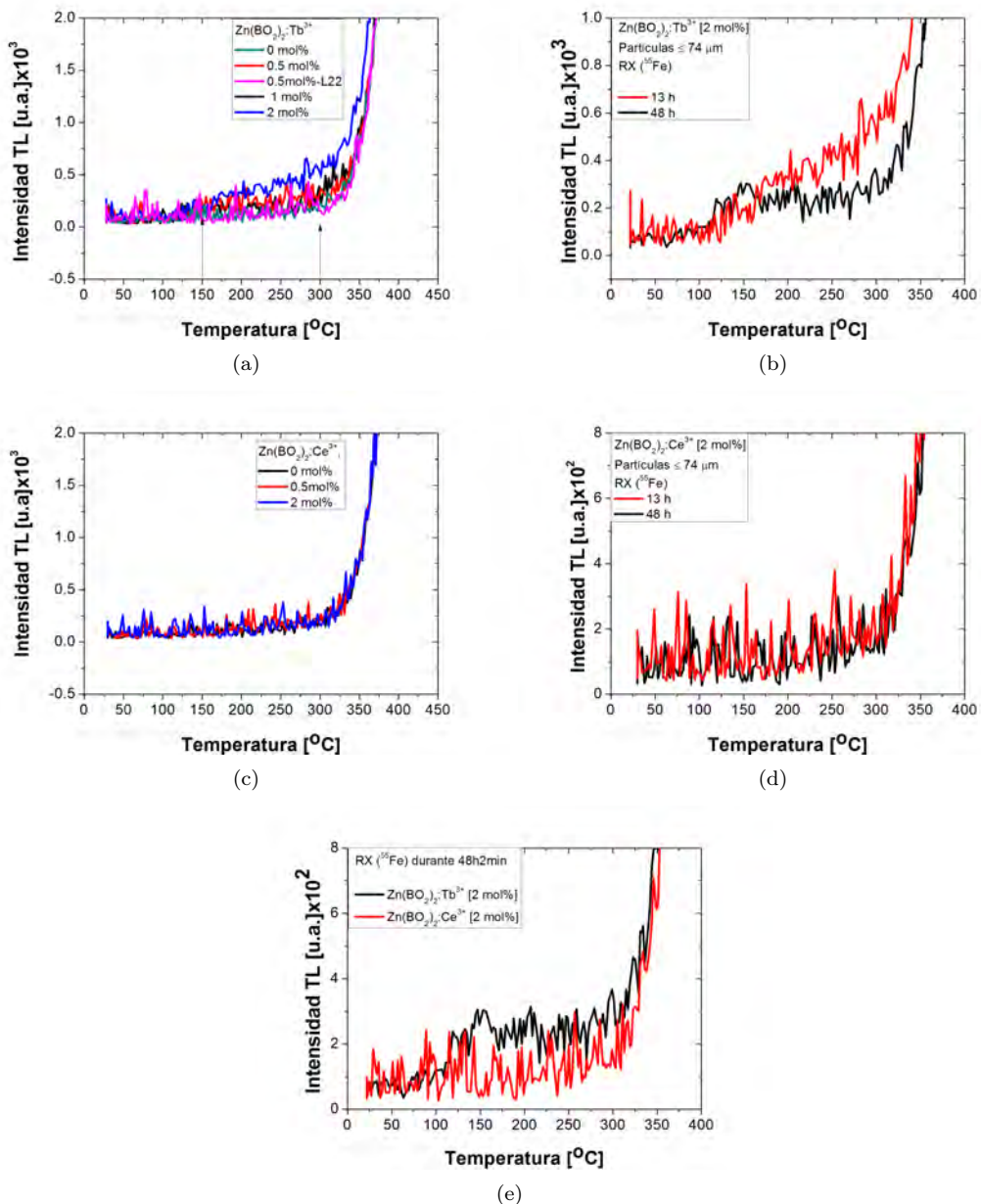


Figura 57: Señal TL de $Zn(BO_2)_2$ dopado con Tb^{3+} y Ce^{3+} irradiado con rayos-X de ^{55}Fe : (a) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [0-2 mol %], (b) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol %], (c) $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ [0-2 mol %], (d) $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ [2 mol %]. (f) Comparación $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2:Ce^{3+}$ para una concentración [2 mol %]. Todas las muestras fueron irradiadas durante 13 y 48 h.

4.24. Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ a la concentración de 2 mol %, irradiadas en un equipo de rayos-X.

Resulta de mucho interés la respuesta TL de las muestras irradiadas con radiación ionizante de menor energía que los fotones γ , por ejemplo a energías de los rayos-X.

Debido a que la actividad de la fuente de ^{55}Fe ha decaído casi en su totalidad las señales de las medidas TL con rayos-X (^{55}Fe) no se definieron con claridad. Por esta razón, se eligieron las pastillas $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ y $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ dopadas a una concentración [2 mol %] para medir la señal TL utilizando un equipo de rayos-X, con la finalidad de comparar las curvas de brillo y medir la respuesta TL con esta radiación cuya energía ($\sim 3,4 \times 10^{-5}$ MeV) es menor que la de los fotones gamma o la radiación beta.

Los polvos de las muestras utilizadas, fueron preparados a 900°C durante 16 h. El $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [2 mol %] con análisis DRX exhibió las fases de $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ BCC, hidróxido de zinc alfa - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -, ortorrómbica-primitiva (P) y metaborato de zinc alfa - $\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}/5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ -. Las dos últimas fases están en una proporción menor al 5 %. En cambio el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [2 mol %] corresponde a una fase $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ BCC y ZnB_4O_7 ortorrómbica-primitiva (P).

Las pastillas se prepararon como polvos comprimidos, de metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} o Ce^{3+} ; con partículas $\leq 74 \mu\text{m}$.

Las medidas de la señal TL de estas pastillas se realizó exponiendo las muestras a fotones-X que provienen de un filamento en este caso particular de Wolframio, de un tubo de rayos X, OXFORD instrument (Series 5000). A una razón de dosis de 0.25 mR/h o 3.65×10^{-8} Gy/min (en aire). El equipo funcionó con una corriente de 30 mA y una diferencia de potencial de 20 a 40 kV durante 15 minutos. En un equipo Harsaw TLD 3500, se realizaron medidas por duplicado de la luminiscencia térmicamente estimulada (TL), en el intervalo de temperaturas de (~ 25 a 400°C).

El $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Tb}^{3+}$ [2 mol %] tiene su intensidad principal en 155°C , también existen otros máximos de menor proporción en 111, 218 y 258°C . Se observó que la intensidad de las curvas de brillo se incrementa a medida que la diferencia de potencial aumenta. A 30 kV las curvas de brillo son muy reproducibles en intensidad TL (ver Figura 58 (a)) y en estructura comparadas con las obtenidas con fotones γ y radiación β (ver apéndice F, Figura 64 (a)). La diferencia en intensidades a 30 kV es de 3.4 %, así que se puede considerar que no hay diferencia en intensidad. La respuesta TL es casi lineal para esta pastilla. El pico principal en 155°C para la pastilla resultó ser dos ordenes de magnitud más intensa que la encontrada para una muestra en polvos expuesta a cobalto-60. Con estroncio-90 difieren en un orden de magnitud y el pico principal para este caso se encuentra en 157°C .

En cambio, el $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ [2 mol %] presentó su intensidad principal en 202°C . Sin embargo, existen otros máximos de menor proporción en 92, 137 y 328°C . Se observó que la

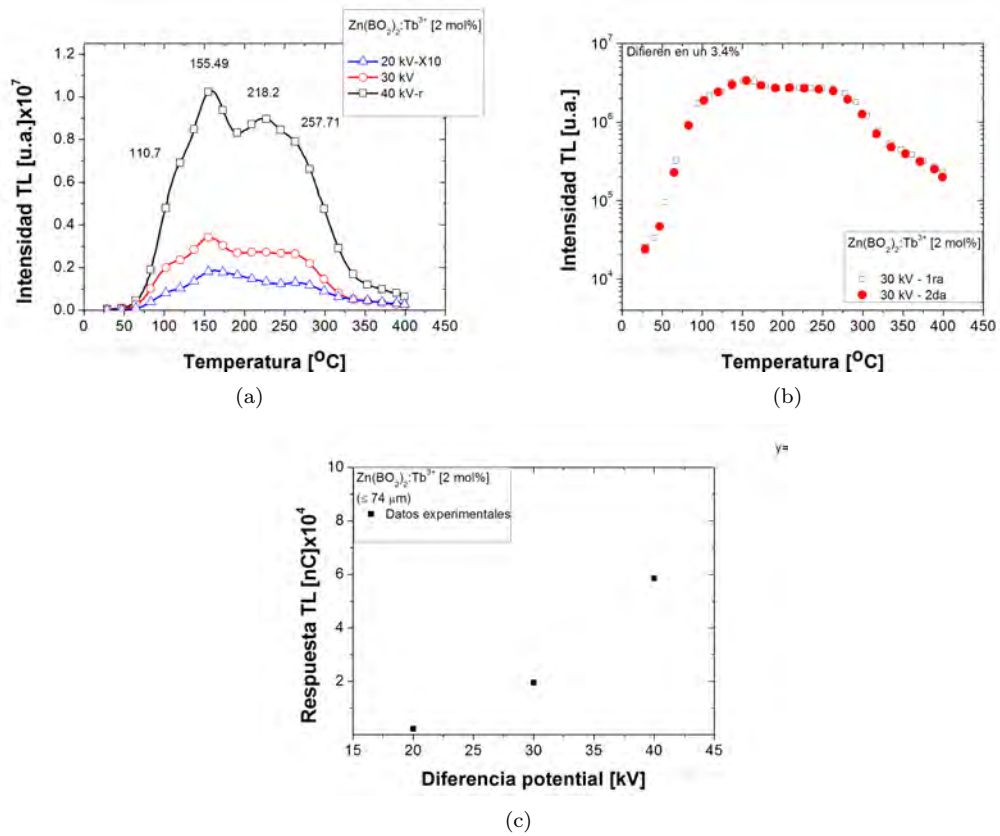


Figura 58: Curvas de brillo TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%]; pastillas irradiadas con rayos-X: (a) 20-40 kV, (b) 30 kV. (c) Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol%] a rayos-X.

Tabla 11: Respuesta TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] expuesta a Rayos-X.

Voltaje (kV)	1ra Medida (nC)	2da Medida (nC)	Diferencia en intensidad (%)
20	1057.06	2212.79	100-47.8=52.2
30	19467.81	18814.31	100-96.6=3.4
40	58519.27	27764.16	100-47.4=52.6

intensidad de las curvas de brillo se incrementa a medida que la diferencia de potencial aumenta (Figura 59(a)), la estructura de la curva de brillo es muy similar en los tres casos. Las curvas de brillo medidas dos veces a 30 kV, son muy parecidas en estructura (Figura 59(b)), pero en intensidad TL difieren 5.6 %. La respuesta TL con la diferencia de potencial es casi lineal para esta pastilla de metaborato de zinc. La intensidad TL para la pastilla expuesta a rayos X y la muestra en polvos irradiada con ^{60}Co difiere en dos órdenes de magnitud en intensidad. Los principales picos de brillo están desplazados; para la pastilla su máximo se localiza en 202 °C, mientras que para la muestra

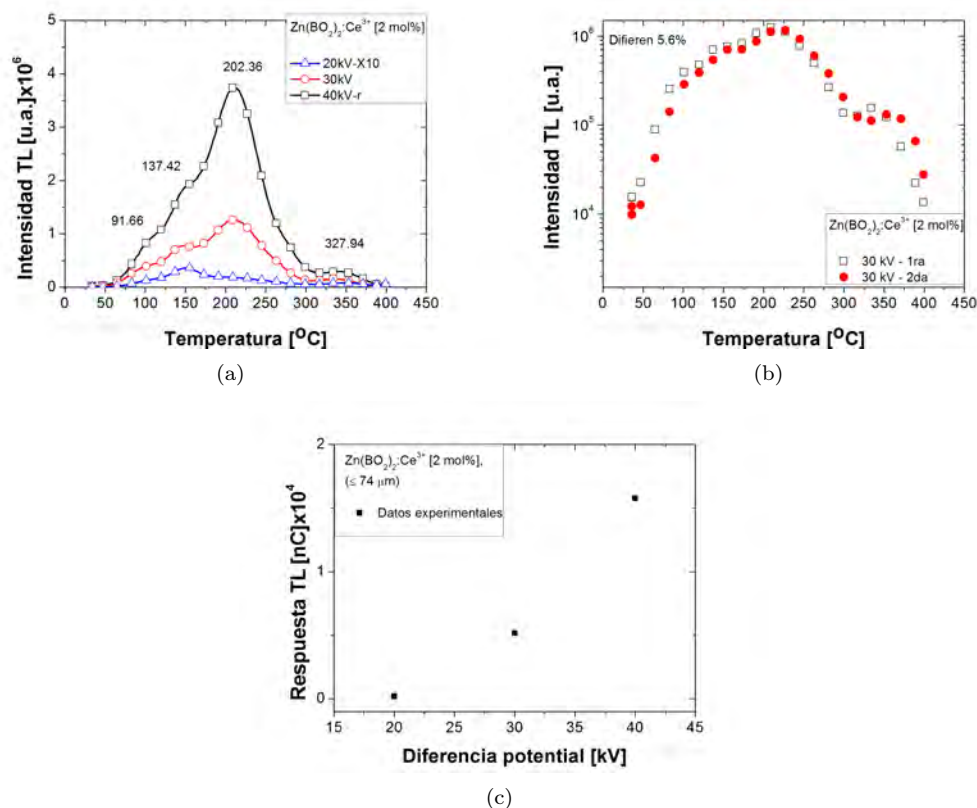


Figura 59: Curvas de brillo TL de la pastilla $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %]; pastillas irradiadas con rayos-X: (a) 20-40 kV, (b) 30 kV. (c) Respuesta TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] a rayos-X.

Tabla 12: Respuesta TL de la pastilla de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %].

Voltaje (kV)	1ra Medida (nC)	2da Medida (nC)	Diferencia en intensidad (%)
20	148.2	188.32	100-78.7=21.3
30	5168.03	4879.83	100-94.4=5.6
40	13399	15787.05	100-84.9=15.1

en polvos de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] se localiza en 135 $^{\circ}C$. En la Figura 64 (a) (apéndice F) se compararon las respuestas TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiado con las fuentes de ^{60}Co , $^{90}Sr/^{90}Y$ y rayos-X. Se observó que la respuesta TL para este material depende de la energía de la radiación ionizante.

Con este experimento se ha observado que la respuesta TL del metaborato de zinc dopado con iones Tb^{3+} (o Ce^{3+}) depende de la naturaleza y energía de la radiación ionizante. Además, la intensidad de la señal TL es más intensa si el material se irradia con rayos-X. Como se ha observado, el

metaborato de zinc en forma de pastilla o polvos nanocristalinos es muy sensible a la radiación ionizante. Para entender las propiedades TL de este fósforo es necesario conocer los parámetros de atrapamiento que se obtienen del análisis de la curva de brillo experimental.

4.25. Deconvolución o ajuste de la curva de brillo TL

Generalmente los materiales exhiben curvas de brillo TL multipicos, donde los parámetros de los picos de brillo como la temperatura del máximo ($T_{m\acute{a}x}$) del pico, la profundidad de la trampa o energía de activación (E), el factor de frecuencia (s), la concentración de electrones atrapados (n_o) en el tiempo (t_o), el orden de la cinética (b) y la intensidad máxima (I_m) influyen apreciablemente sobre las propiedades de la TL. Estos parámetros pueden ser obtenidos mediante el cálculo numérico basado en modelos adecuados al proceso TL.

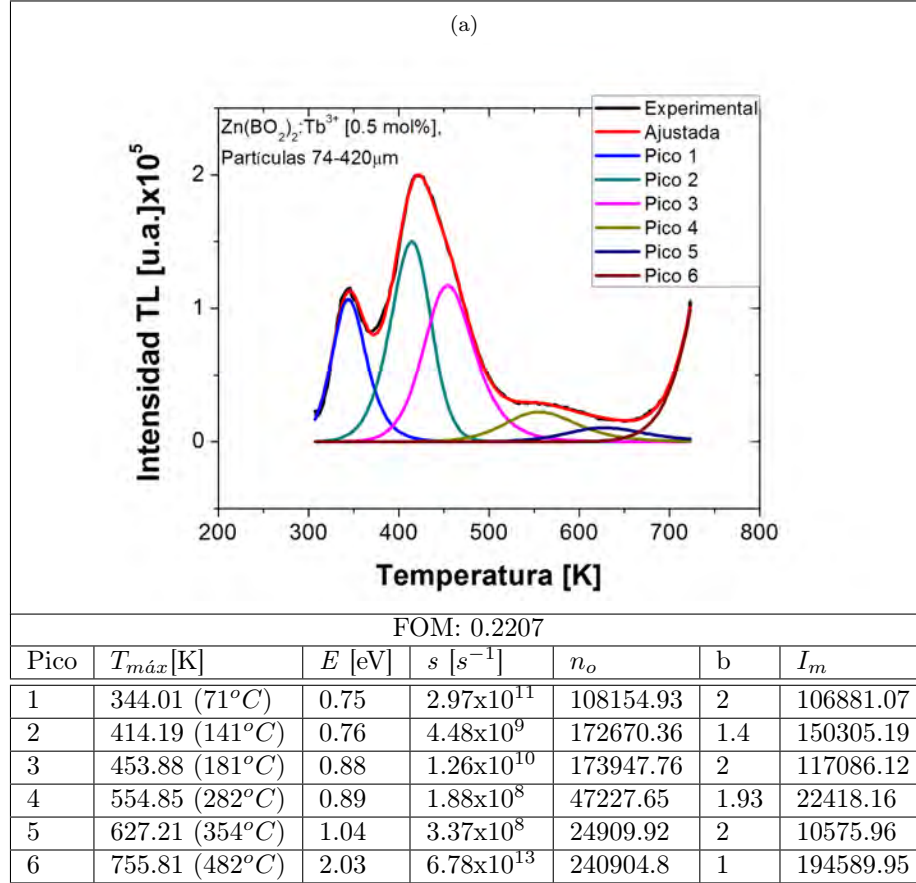
Todas las muestras de metaborato de zinc mostraron curvas de brillo multipicos cuya estructura se resolvió como una superposición de picos de brillo. El análisis se realizó con el programa de deconvolución computarizada de las curvas de brillo (CGCD). Se asumió una cinética de orden general (GOK) o modelo de (May y Partridge, 1964). Se utilizó la ecuación presentada en (Kitis et al., 1998; Pagonis et al., 2006) y el algoritmo de Levenberg–Marquardt. En el cálculo numérico de E , s y b , se asumieron valores de aproximación inicial para estos parámetros, después la curva teórica es comparada con la curva experimental.

De la deconvolución de las curvas de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] se observó que cada curva de brillo se compone de seis máximos o picos de brillo, el ajuste se realizó con la figura de mérito (FOM, ver sección 2.7) (Horowitz y Yossian, 1995). El procedimiento consiste en cambiar los valores de E , s y b secuencialmente hasta obtener un FOM menor al 5 %. Se obtuvo un valor numérico aceptable del FOM: (0.022) para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] (ver Tabla 13, Figura (a)) y (0.025) para $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] (ver Tabla 14, Figura (a)). Como se observa, los datos del FOM resultaron menores al 5 % e indican el buen ajuste en la intensidad de la señal TL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} o Ce^{3+} .

En la curva de brillo experimental de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %], el pico principal a 155 °C se deconvolucionó en dos picos componentes (141 y 181 °C, ver Tabla 13, Figura (a)), se determinó que para el pico cuyo máximo está en 181 °C, el valor de la energía de activación se incrementó ligeramente a 0.88 eV.

Los valores de la energía de activación, E [eV] se incrementan a medida que la temperatura

Tabla 13: Parámetros cinéticos del borato de zinc con Tb^{3+} [0.5 mol%] e irradiados con 5 Gy de (^{60}Co), obtenidos con el programa de deconvolución CGCD suponiendo el modelo cinético de orden general (GOK).



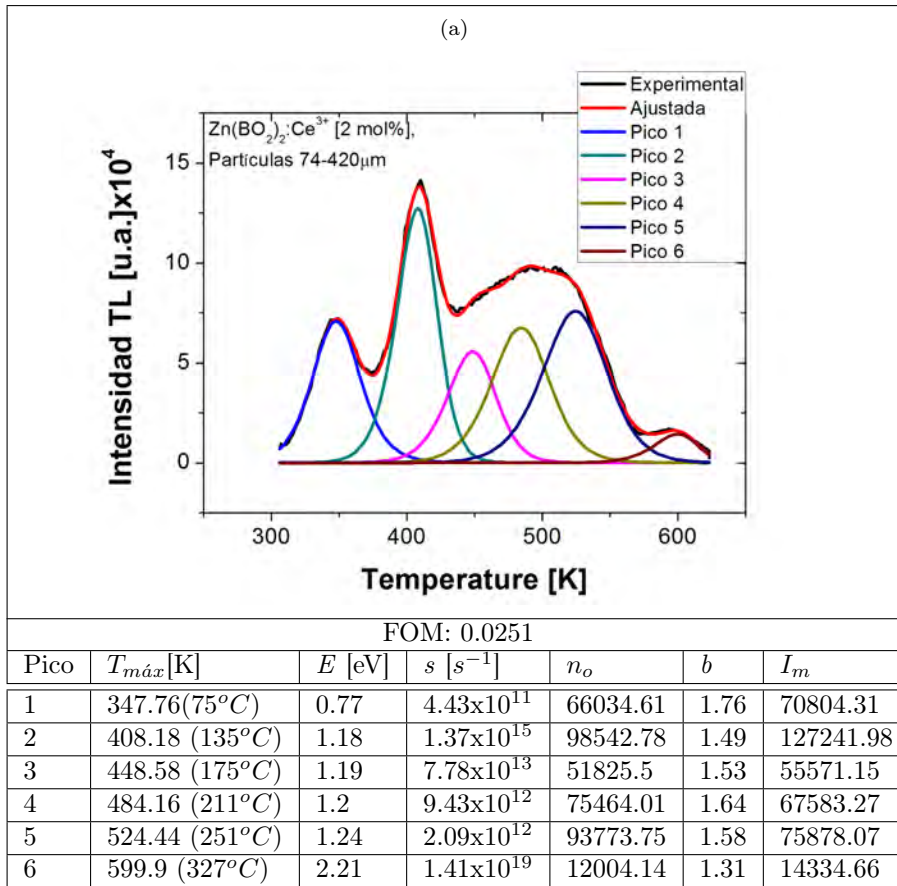
máxima, $T_{m\acute{a}x}$ [K] de los picos en la curva de brillo, se incrementa desde (71 a 482 °C). El orden de la cinética (b) para los picos de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] se encontró entre el primer, segundo y orden general, es decir que la forma de los picos de brillo puede ser ajustada a una función lorentziana o gaussiana, respectivamente.

Los valores del factor de frecuencia ($s \sim 10^8 - 10^{13} s^{-1}$) se encontraron dentro del intervalo esperado para el sólido ($10^5 - 10^{13} s^{-1}$). Es importante mencionar que el factor de frecuencia está directamente relacionado con la probabilidad de reatrapamiento del par electrón-hueco y varía lentamente con la temperatura e incluso puede ser constante para trampas particulares (Vij, 1998).

Las posiciones de los máximos de los picos teóricos (picos traslapados) coinciden con los picos de brillo de la curva experimental (tres de ellos: 1, 2 y 4 de la Tabla 13).

Las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] tiene una estructura muy parecida a la de

Tabla 14: Parámetros cinéticos del borato de zinc luminiscente, dopado con Ce^{3+} [2 mol %], obtenidos con el programa de deconvolución CGCD suponiendo el modelo GOK.



$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiado con fotones γ , radiación β y rayos-X, pero difieren en intensidad dependiendo de la energía de la radiación ionizante y de la concentración de dopante. Se espera que los picos deconvolucionados de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] se parezcan a los picos de brillo de las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %].

En la deconvolución de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] (Tabla 14, Figura (a)) se encontró un comportamiento muy similar. La curva de brillo se deconvolucionó en seis picos cuyas energías E se incrementan desde 0.77 a 2.21 eV a medida que la $T_{m\acute{a}x}$ se incrementa entre 75 y 327°C. La cinética presente es de orden general, es decir, de 1.31 a 1.76. El valor del factor de frecuencia se sale fuera del intervalo esperado, $s \sim 10^{19}$ (para el pico No. 6), probablemente porque este pico corresponde a trampas muy profundas (Huang et al., 2016).

Como se observa en esta sección, el método de deconvolución permite calcular los parámetro de

atrapamiento de cargas que son importantes para entender el fenómeno de la TL. Además la deconvolución es el método que tiene la ventaja de calcular mediante un programa los parámetros cinéticos. La evaluación de E es insensible a los efectos del reatrapamiento y $T_{m\acute{a}x}$ no depende directamente de la velocidad de calentamiento de la muestra. La deconvolución también produce información sobre la naturaleza de los defectos, trampas y centros de recombinación que afectan la TL. En este proyecto de investigación aparte de la TL, también se han estudiado las propiedades de la OSL del metaborato de zinc dopado con Tb^{3+} y Ce^{3+} . En la dosimetría TL y OSL se utilizan aislantes de gap ancho. Estos fenómenos luminiscentes se basan en el atrapamiento de portadores de carga en trampas profundas de la red cristalina, durante el proceso de irradiación. La población de cargas atrapadas se incrementa con la dosis de radiación e idealmente es estable en el tiempo.

4.26. Espectros de emisión radioluminiscencia de $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-2 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 y 2 mol %]

La RL es la emisión inmediata cuando se está irradiando la muestra. La RL permite investigar la participación de la impureza en el proceso de emisión luminiscente en materiales con ancho de banda prohibida; como los aislantes o semiconductores.

Durante el experimento de la RL, todas las muestras fueron en forma de polvos y con tamaño de partículas en el intervalo de 74 a 420 μm y $\leq 74 \mu m$. Fueron irradiadas a temperatura ambiente con radiación beta de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$. La luz emitida por las muestras se envió a través de una fibra óptica con un diámetro $\varphi = 1mm$, acoplada a un tubo fotomultiplicador (PMT) Sens-Tech P25PC-02. Todos los espectros de emisión radioluminiscencia fueron registrados por el monocromador Acton Research, modelo SP-2155, con un camino óptico de 0.150 m, y ensamblado a su salida óptica el fotomultiplicador.

Los espectros fueron medidos en un intervalo de longitudes de onda de 200-800 nm (Figura 60).

La Figura 60 (a) muestra la intensidad RL como una función de la longitud de onda de emisión para la muestra de metaborato de zinc sin dopar. En este espectro RL se observan cuatro bandas centradas en: 372, 496, 529 y 704 nm, respectivamente. Es decir, presenta un intervalo de emisión en el azul (372, 496 nm) y una parte en el rojo (529, 704 nm). La banda principal de RL está en 372 nm, puede ser atribuida a la emisión intrínseca del metaborato de zinc anhidro. La banda ancha entre 600 y 800 nm probablemente está relacionada con el zinc anhidro pues de acuerdo con el análisis DRX, el material presenta estas dos fases cristalinas. También se observan dos picos

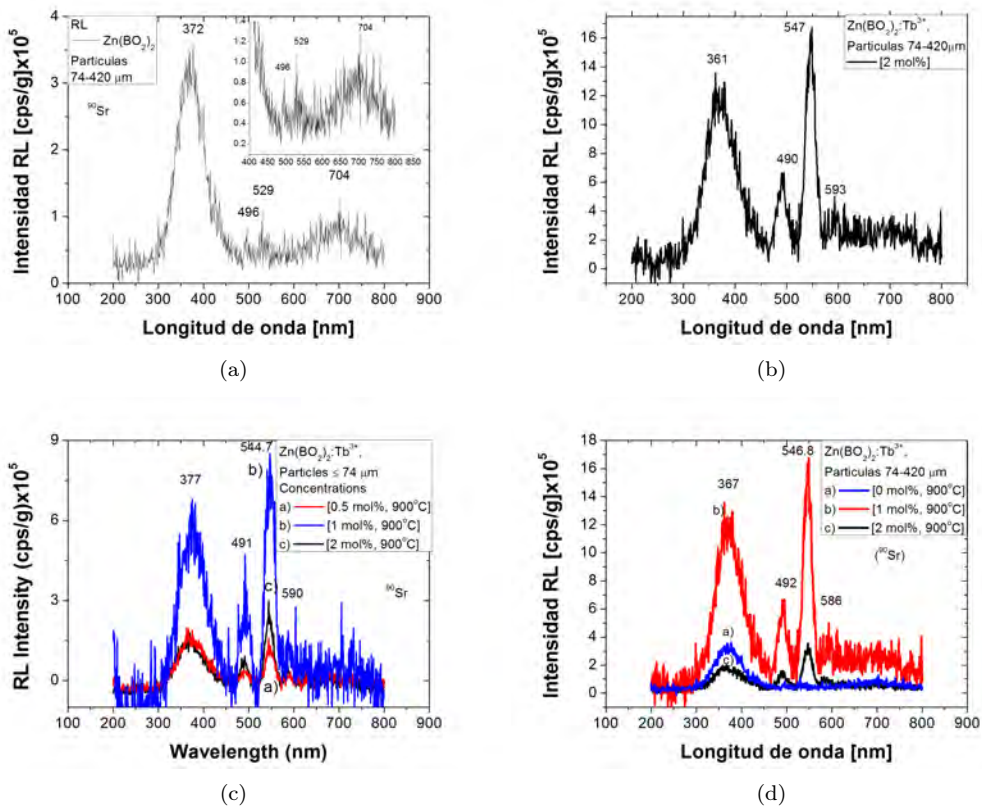


Figura 60: Comparación de los espectros de emisión RL: (a) $Zn(BO_2)_2$, 74-420 μm ; (b) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %], 74-420 μm ; (c) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5-2 mol %], $\leq 74 \mu\text{m}$; (d) $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 y 2 mol %], 74-420 μm .

centrados en 496 y 529 nm atribuidos a emisiones intrínsecas de la red o a otras fases presentes en la matriz donde el análisis DRX identificó 4 fases (ver 4, muestra 14) y además SEM evidenció rugosidades y aglomerados de cristales en el material.

El espectro RL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] se presenta en la Figura 60 (b); para esta muestra dopada se observó que los picos centrados en 361, 490 y 547 nm se incrementan en intensidad, mientras que el pico ancho casi desaparece y aparece una banda centrada en 593 nm. Esta cuarta banda es más estrecha y menos intensa que las otras tres. Las bandas centradas en 490, 547 y 593 corresponden a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 3, 4, 5$) de los iones de Tb^{3+} , estos resultados coincide con lo reportado por otros grupos de investigación (Li et al.,2007; Çetin et al., 2007)

En la Figura 60 (c) se observan las bandas características de Tb^{3+} para las tres diferentes concentraciones. La muestra $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 mol %] mostró la emisión RL más intensa. Los picos

centrados en 491 y 545 nm, se incrementan con el aumento en la concentración de Tb^{3+} . No obstante, para una concentración de terbio [2 mol %] se observó que el ion influye en el “bulk” del metaborato de zinc y reduce la eficiencia de la RL.

Los espectros RL para $Zn(BO_2)_2$ y $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1 y 2 mol %], con tamaño de partículas entre 74 - 420 μm (Figura 60 (d)) presentan que el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [1mol %] tiene la mayor emisión RL. Mientras que un exceso de Tb^{3+} , del orden de 2 mol %; disminuye la intensidad de la señal. El Dr. Julián Marcazzó colaborador del Dr. Epifanio Cruz Zaragoza midió en Argentina los espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2, 4 y 8 mol %]. Los resultados de estas medidas están en la Figura 61), donde se observa que la respuesta RL depende del tratamiento de la síntesis y la concentración de Tb^{3+} .

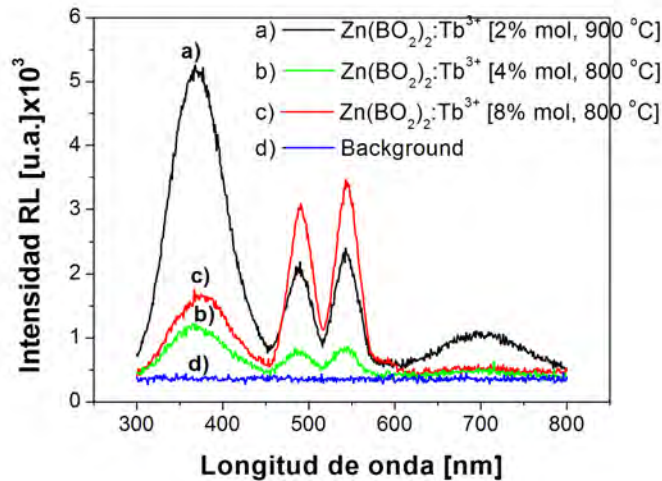


Figura 61: Espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ comparados en función de la concentración [2, 4 y 8 mol %] de Tb^{3+} , muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Polvos sin selección de tamaño de partículas $\leq 74 \mu m$; irradiados a radiación β de $^{90}Sr/^{90}Y$.

En este proyecto, también se midió RL pero con muestras de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 y 2 mol %] (Figura 62).

El espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] medido en México es muy parecido al que se midió en Argentina. Concluimos que las medidas RL son reproducibles en diferente laboratorio.

La muestra dopada con cerio (III) a una concentración de 0.5 mol % mostró la emisión RL más intensa.

En la Figura 62 se muestran ambos espectros RL del metaborato de zinc dopado con Ce^{3+} ; irradiados con radiación beta con una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$. Es probable que exista agregación

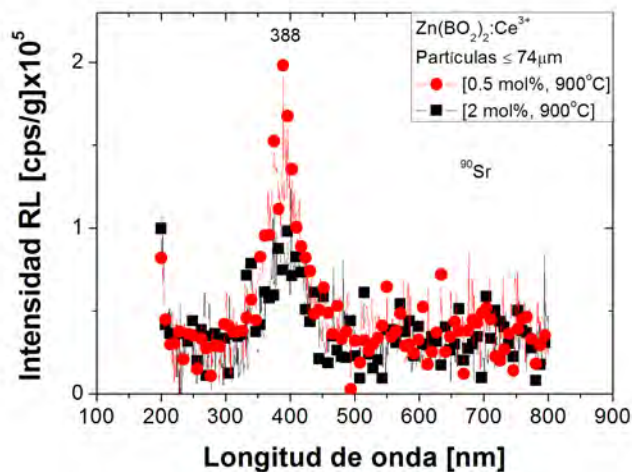


Figura 62: Comparación de los espectros RL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.5 y 2 mol%]. Polvos con tamaño de partículas; irradiados con radiación β de $^{90}Sr/^{90}Y$.

del Ce^{3+} dentro de la matriz anfitriona, de manera muy diferente a la del Tb^{3+} . Se observa una sola banda centrada en 388 nm que pudiera atribuirse a la matriz que lo contiene. Sin embargo, la emisión RL del metaborato sin dopar estaba en 372 nm (Figura 60 (a)), y con la presencia del Ce^{3+} se nota que se corre a 388 nm la cual puede ser una emisión del Ce^{3+} . Su intensidad de emisión RL no cambia cuando se aumentó la concentración a 2 mol % y tampoco se observaron las emisiones, esperadas, en aproximadamente 356 y 470 nm que corresponderían a las transiciones 5d-4f de los iones de Ce^{3+} . Sin embargo, sus curvas de brillo fueron anchas en su pico TL de 251 °C lo cual es indicativo de una distribución casi continua de trampas, en las que existirían niveles traslapados de atrapamiento de cargas lo cual mediante la deconvolución se revela que al menos está compuesto por tres picos (Figura (a) en Tabla 50). Así, el Ce^{3+} en el metaborato de zinc sigue siendo interesante de estudiar en un proyecto futuro debido a que se podría co-dopar, por ejemplo con Eu^{3+} para continuar con dosimetría y también para aplicaciones en diseño de diodos o lámparas. En estos espectros RL ha quedado de manifiesto la fuerte influencia de las emisiones intrínsecas de la red. Todas las muestras están normalizadas por su masa.

Del cociente entre el error absoluto y la media de los datos de la RL, se obtuvo que el error relativo de De los estudios realizados a las muestras de $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ se encontró que tienen propiedades TL, OSL y RL que lo hacen un material idóneo como TLD.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia las propiedades TL, RL y OSL del material metaborato de zinc no dopado y dopado con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} .

Para establecer un protocolo del procesamiento de $Zn(BO_2)_2$, se sintetizó el material con el método evaporación del solvente, a diferentes temperaturas desde 600 a 950 °C durante los periodos de tiempo desde 16 a 18 h. En la preparación de las muestras no dopadas y dopadas con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} se controló la temperatura, el tiempo de la síntesis y adicionalmente la concentración de dopante.

En la temperatura de síntesis de 600 °C durante 16 h, se obtiene como resultado un material amorfo.

Al incrementar la temperatura de 600 - 750 °C el material pasó de la fase amorfa a la cristalina, probado mediante el análisis DRX y SEM/EDS.

A excepción de lo que pueda pasar en la síntesis del metaborato para temperaturas mayores a 600 °C y menores a 750 °C; en principio 750 °C se puede considerar la temperatura para formar la fase del material metaborato de zinc.

Para la muestra sintetizada a 750 °C, el patrón de difracción de rayos-X evidenció que el material presentó dos fases: $Zn(BO_2)_2$ (100 % BCC) y ZnB_4O_7 (12 %, ortorrómbica), donde el 12 % es respecto del 100 % que presentó la fase de metaborato de zinc.

Al incrementar la temperatura a 800 °C por 18h en el procesamiento de síntesis, las dos fases observadas a 750 °C siguen presentes pero en un porcentaje relativo de 100 a 9.1 % disminuyó en 3 %. Por esta razón, la síntesis realizada por 18 h mejoró porque la fase secundaria es todavía menor.

El proceso de sintetizado óptimo fue controlado a 950 °C durante 16 horas; el sólido obtenido corresponde a una sola fase de metaborato de zinc ($Zn(BO_2)_2$).

El sintetizado óptimo para las muestras dopadas corresponde a 900°C durante 16 h, para las concentraciones de Tb^{3+} [0.5 y 1 mol %] y Ce^{3+} [0.2 y 0.5 mol %], porque de acuerdo con la DRX, estas muestras exhiben una sola fase. Además la respuesta TL para estas muestras resultó ser la más intensa del orden de 10^6 y 10^4 nC, respectivamente; en comparación con los metaboratos dopados a otras concentraciones.

La síntesis de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [2 mol %] se realizó en iguales condiciones y tuvieron la respuesta TL del mismo orden de magnitud que las anteriores.

Las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] preparadas a $800^\circ C$ durante 16 h, se consideran adecuadas sobre todo para las medidas de OSL, pese a que en su estructura cristalina se observan varias fases (ver Tabla 4). Lo cual todavía se puede investigar a futuro.

En general, los difractogramas DRX del $Zn(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ mostraron redes cúbicas (BCC) y ortorrómbicas. Estas formas morfológicas fueron confirmadas con las micrografías de SEM. La composición química del metaborato de zinc se identificó mediante EDS realizando el análisis puntual y por mapeo sobre la superficie.

Para el estudio de la propiedad de luminiscencia estimulada (TL, RL y OSL) las muestras de metaborato de zinc fueron irradiadas con fotones gamma de ^{60}Co , radiación beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ y fotones gamma de ^{137}Cs , respectivamente.

Se encontró que la señal TL más intensa se consiguió para las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5, 1 y 2 mol %] con el templado térmico de $400^\circ C$ durante 0.5 h.

El pico de brillo TL que corresponde a trampas poco profundas localizado en $\sim 100^\circ C$ en la curva de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ fue borrado con el blanqueo térmico de $120^\circ C$ por 5 min. Esto con la finalidad de conseguir mejor estabilidad en la emisión TL.

La intensidad TL entre las curvas de brillo con y sin blanqueo térmico, para las muestras con tamaño de partícula entre $74-420 \mu m$ difieren $\sim 2\%$, es decir, no depende del blanqueo. En cambio, la TL de las muestras con tamaño de partícula $\leq 74 \mu m$ es influida por este blanqueo.

En general se encontró que la intensidad de la señal TL depende de la temperatura de síntesis, del templado térmico para generar más vacancias y difundir la impureza en la red. La matriz del metaborato es sensible al tipo de ion impureza, a la concentración de dopante, el tamaño de partícula y al tamaño de los granos en la matriz del metaborato de zinc. Así también es dependiente de la energía de la radiación y de la dosis.

El $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ pueden ser muy útiles para aplicaciones en dosimetría de radiación beta o gamma debido a su propiedad debido a que presentaron respuesta lineal a la dosis. La reproducibilidad de las señales TL también fueron aceptables presentó alta estabilidad con desvanecimiento o fading muy bajo después de haberse borrado el pico en 2 h. En la TL, los parámetros cinéticos del atrapamiento de los portadores de carga se calcularon mediante deconvolución de las curvas de brillo. Para el $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol %] se encontró el traslape de dos picos (141 y $181^\circ C$) debajo de la envolvente en $155^\circ C$ de la curva de brillo TL. Para el pico cuyo máximo está en $181^\circ C$, el valor de la energía de activación se incrementó de 0.76 a 0.88 eV.

En cambio, la curva de brillo del metaborato dopado con Ce^{3+} [2 mol %] se deconvolucionó en seis picos cuyas energías E aumentaron desde 0.77 a 2.21 eV a medida que la $T_{m\acute{a}x}$ se incrementa entre 75 y 327°C. Los valores del orden de la cinética (b) varió entre (1.31 y 1.76).

La deconvolución de la curva de brillo se ajustó muy bien a la curva de datos experimentales (FOM <5 %) por lo que el modelo de orden general describe de manera aceptable el proceso de la termoluminiscencia considerada.

Las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ y $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$, absorben energías en el UV-VIS, por lo que también tiene blanqueo óptico y al fading.

Se realizaron medidas de OSL en modo de onda continua (CW-OSL). La mejor respuesta OSL la presentaron las muestras de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %]. Las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] irradiadas con ^{137}Cs exhibieron su dosis-respuesta OSL casi lineal de 1 a 10 Gy. La reproducibilidad de la OSL fue de casi el 90 % y fading OSL bajo de 3 h a 30 días.

La emisión de RL medida para las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2, 4 y 8 mol %] fueron intensas para las diferentes concentraciones.

Las bandas del espectro RL entre 300-450 y 535-575 nm pueden ser atribuidas a la matriz y al metaborato de zinc anhidro respectivamente, y se intensifican con la concentración de terbio en las muestras dopadas. Los picos centrados en 490 y 593 se atribuyeron a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de la impureza de Tb^{3+} en la red anfitriona. El fósforo $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] presentó propiedades TL, OSL y RL muy satisfactorias para su aplicación en dosimetría de la radiación.

Las muestras de metaborato de zinc dopadas Ce^{3+} exhibieron un comportamiento en sus propiedades TL, OSL y RL muy parecidas a las presentadas por las muestras dopadas con Tb^{3+} , sin embargo la intensidad de la señal es menos eficiente, probablemente debido a la agregación del cerio.

Finalmente, en este trabajo también se analizaron medidas de TL antes y después de medir OSL a las muestras $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [4 y 8 mol %] para correlacionar las emisiones estimuladas con calor y luz. Los resultados obtenidos, de la TL con y sin OSL, permitieron estimar que la correlación de recombinaciones radiativas fue de aproximadamente 35.99 y 25.85 %, respectivamente. Ello implica que ese porcentaje de recombinaciones radiativas fueron sensibles al fenómeno de OSL, y la población de trampas remanentes después de la OSL son sensibles todavía a la estimulación térmica y óptica.

El $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [2 mol %] se encontró que tienen propiedades TL, OSL y RL que lo hacen un material idóneo como TLD.

APÉNDICES:

A. GLOSARIO

ABSORCIÓN ÓPTICA: se origina por transiciones electrónicas de un electrón hacia niveles de mayor energía. Los electrones pueden regresar al estado base, al hacerlo pierden energía por la vibración de la red (fonones) y por la emisión de un cuanto de luz (Henderson, 1972).

ANCHO DE BANDA: diferencia entre las frecuencias que limitan una banda espectral en un sólido.

BORATOS: cada una de las sales o ésteres de los ácidos bóricos. El más importante es el tetraborato sódico decahidratado que existe como especie mineral (boráx).

BORÁX: es un mineral o sustancia inorgánica de origen natural conocido como borato de sodio o tetraborato sódico decahidratado, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Se utiliza para una infinidad de propósitos, como fundente en la industria cerámica y en soldadura, así como en la fabricación de vidrios resistentes al calor, productos de limpieza o como insecticida para cucarachas.

BORO: elemento químico de símbolo B, número atómico 5, masa atómica 10.81 u, y configuración electrónica $[He]2s^22p^1$ con seis nucleidos, dos de los cuales son estables. Tiene tres electrones de valencia y se comporta como no metal. Se puede sintetizar en forma cristalina o amorfa. En su forma cristalina se conocen hasta ocho formas alotrópicas de gran complejidad estructural, la mayor parte de las cuales tiene como celda unidad, el icosaedro regular.

COBALTO-60: uno de los 29 nucleidos del cobalto, tiene una vida media de 5.27 años. Decae radiativamente hasta un 99.98 % en β_1^- y 0.12 % en β_2^- con energías de (0.31 y 1.48 MeV) respectivamente. El núcleo hijo es el ^{60}Ni . Se caracteriza principalmente porque puede quedar en un estado excitado y para alcanzar su estado base emite fotones gamma de 1.17 y 1.33 MeV.

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN: también se conoce como coeficiente de atenuación, coeficiente de extinción o absorptividad. Se define como el cociente de la intensidad del haz que atraviesa la muestra analizada entre la intensidad del haz incidente en la ley de Lambert – Beer. La absorptividad es una constante que depende, sólo de la longitud de onda utilizada y de la muestra analizada.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X: fenómeno físico que se usa como técnica analítica y semicuantitativa para determinar las características de los sólidos en estado cristalino: las fases cristalinas, los índices de Miller, la distancia interplanar, el tamaño de las cristalitas entre otras. Para este

propósito se utilizan fotones X cuya longitud de onda es del orden de la distancia entre los átomos de los cristales, por lo que son difractados por estos.

DIFRACTOGRAMA: es una representación gráfica de la radiación que emana de una muestra en polvos en respuesta a su interacción con rayos X; el fenómeno se produce en un difractor donde los rayos X son enfocados dentro de la muestra, para producir patrones de difracción producto de la interferencia constructiva.

DIFRACTÓMETRO: es un sistema que se utiliza comúnmente para identificar las fases cristalinas mediante la difracción de un haz de rayos X sobre una muestra en polvos, se fundamenta en la ley de Bragg.

DOPADO: proceso en el cual se adiciona, en una red, iones impureza en concentraciones controlables con el fin de influir en sus propiedades físicas o químicas; como la dureza, conductividad, termoluminiscencia u otra.

DOSIS ABSORBIDA: energía absorbida por unidad de masa de la sustancia irradiada. La unidad es el Gray (Gy) en el Sistema Internacional. El rad es una unidad antigua y ya no es usada; se ha adoptado el Gray (Gy) que equivale a 1 J/kg.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN: es una medida cuantitativa de la fracción de la radiación de los fotones que absorbe una sustancia, dentro de un intervalo de frecuencias.

ESPECTRO DE EMISIÓN: espectro de los fotones que emite una fuente luminosa, clasificados según su longitud de onda.

ESPECTRO DE BANDAS: espectro formado por bandas brillantes (espectro de emisión) u oscuras (espectro de absorción), constituido por grupos de líneas muy próximas. Se origina por transiciones electrónicas, de vibración o rotacionales.

ESPECTRÓMETRO UV-VIS: instrumento óptico que sirve para medir la absorbancia o transmitancia de una sustancia, en un intervalo de longitudes de onda de 100 -800 nm; un espectrómetro de doble haz alcanza longitudes de 2700 nm.

FÓSFORO: denominación que se le da a un material luminiscente.

FOTOLUMINISCENCIA (PL): es la excitación de un electrón en un defecto cristalino dentro de un material. La excitación del electrón se realiza, vía la absorción de la luz de una lámpara o haz de láser, seguida por un monocromador (Bøtter-Jensen et al., 2003; García et al., 2005).

LONGITUD DE ONDA: distancia entre dos valles o crestas consecutivos de una onda periódica, medida a lo largo de la línea de la velocidad de propagación.

META: prefijo que se antepone al nombre de los derivados disustituídos del benceno en las posiciones 1 y 3. El prefijo meta (lo mismo orto, piro, tri, tetra, penta), hacen referencia al número de moléculas de agua añadidas al óxido para formar oxoácidos.

METABORATO: anión de valencia 1, $(BO_2)^{-1}$, que se origina durante una reacción química cuando el boro se añade a una molécula de agua.

MUESTRA: parte o cantidad pequeña de un compuesto químico, que se toma para someterlo a una observación experimental con el fin de estudiar, analizar e investigar las propiedades físicas o químicas del compuesto en su totalidad.

POLICRISTALINO: compuesto químico formado por más de dos cristales; el cloruro de sodio (NaCl) y la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) son ejemplos de compuestos policristalinos.

RADIACIÓN Cu $k\alpha$: radiación fluorescente de cobre y longitud de onda de $\sim 1.54 \text{ \AA}$, que se utiliza para el análisis de estructuras cristalinas en sólidos. Idealmente las muestras analizadas deben estar en forma de polvos o películas delgadas.

RADIACIÓN GAMMA: ondas electromagnéticas transversales de más alta energía de radiación (del orden de MeV) y con frecuencias de 10^{22} Hz dentro del espectro electromagnético. El sinónimo de fotones γ es radiación gamma.

RAYOS X: radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda está comprendida entre 6 nm - 1000 pm aproximadamente. Se producen por: a) la transición de los electrones corticales en átomos cuyo z es mayor que 10; b) cuando un electrón acelerado pasa por el campo eléctrico de un núcleo que ejerce un frenado en su movimiento. Se dividen en rayos X duros y blandos. Sinónimos: radiación X, rayos Röntgen, fotones X.

SÍNTESIS: proceso para obtener un nuevo compuesto químico a partir de otras sustancias de estructura conocida por medio de una reacción química o sucesión de reacciones.

TERBIO: elemento químico de símbolo Tb, número atómico 65, masa atómica 158.93 u y configuración electrónica $[Xe]4f^96s^2$, tiene 24 nucleidos, sólo uno es estable. Forma cristales metálicos con estructura hexagonal compacta. Pertenece a la serie de los lantánidos.

TERMOLUMINISCENCIA (TL): fenómeno de emisión de luz estimulado con temperatura; después de irradiar el sistema con la fuente de radiación ionizante. La presencia de defectos en el material tiene un rol importante en los procesos de atrapamiento durante la ionización, así una vacancia de ion negativo es una región con exceso de carga positiva; una trampa potencial para electrones libres. Si el electrón libre es capturado se crea el centro luminiscente F. El análogo es

un hueco atrapado en una vacancia de ion positivo, conocido como centro V_F .

Durante el proceso TL, la temperatura excita las cargas eléctricas fuera de sus estados metaestables; algunas de estas cargas se pueden recombinar en un centro luminiscente y emitir un fotón de luz (McKinlay, 1981; Furetta et al., 1998).

TIERRA RARA: cada uno de los elementos del grupo de los lantánidos: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), yterbio (Yb), lutecio (Lu), y por extensión el escandio (Sc) e itrio (Y). La mayoría de los iones de tierras raras se caracterizan por tener una configuración $4f^n$ de llenado incompleto. Donde las transiciones ópticas permitidas son de dos tipos: (a) de transferencia de carga para iones que pueden ser reducidos y (b) la transición $4f \rightarrow 5d$ para iones que pueden ser oxidados. Los iones Ce^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+} muestran bandas de absorción de transferencia de carga en el ultravioleta y además tienen la tendencia a ser tetravalentes (Blasse, 1994).

TRANSICIÓN ELECTRÓNICA: proceso en el que un electrón experimenta un salto cuántico, es decir pasa de un orbital a otro diferente produciendo un cambio en alguno de los cuatro números cuánticos que definen al electrón.

VACANCIA: Es el defecto puntual más simple de los sólidos. Se representa mediante un punto de red vacío en la estructura cristalina del material. Estos defectos de red intrínsecos se producen cuando un átomo es removido de un sitio normal de la red a algún otro lugar en el cristal. Si el átomo se mueve a la superficie del cristal o alguna otra superficie dentro del cristal, la vacancia resultante se llama defecto Schottky. Si el átomo desplazado es alojado en un sitio intersticial de la red; este otro defecto de vacancia es llamado defecto Frenkel (Henderson, 1972).

ZINC: elemento químico de símbolo Zn, número atómico 30, masa atómica 65.38 u y configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^2$, tiene 5 nucleidos, 5 de los cuales son estables. Forma cristales metálicos de estructura hexagonal compacta deformada. Es el último término de la primera serie de elementos de transición en la tabla periódica.

B. ACRÓNIMOS

BCC = Body-Centered Cubic, or cI

BEI = Backscattered Electron Image

C = Base-Centered Orthorhombic, or A, B, or S

CCP = Cubic Close-Packed

cP = Primitive cubic

CGCD = Computerized Glow Curve Deconvolution Program

CS = Simple Cubic

DRX = Espectroscopia por Difracción de Rayos X por el Método de Polvos

EDS = Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

FCC = Cubic-Centered Face, or cF, or F

FWHM = Full Width at Half Maximum

GOK = General Order Kinetics

ICDD = The International Centre for Diffraction Data

JCPDC = Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LABE = Low - Angle Backscattered Electron Detector

LED = Light-Emitting Diode

LEI = Low secondary Electron Image Detector

P = Primitive

PDF-2 = Powder Diffraction File

PL = Photoluminescence

PTM = Photomultiplier tube

SEI = Secondary electron imaging

SEM/EDS = Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis

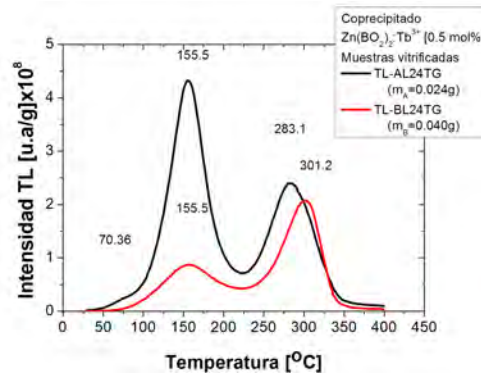
TL = Thermoluminescence

UV-VIS = Ultravioleta - Visible

C. RESPUESTA TL DEL $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] PREPARADO POR COPRECIPITACIÓN.

El $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 mol%] que se presenta en este apartado; fue sintetizado mediante coprecipitación. En el proceso de sinterizado la muestra se vitrificó.

El material se trituró. Se seleccionaron dos muestras con todos los tamaños de partículas vítreas y masas de 0.024 y 0.010 g, respectivamente. Las partículas vítreas, de tamaño no homogéneo, fueron templadas a $400^\circ C$ durante 30 min y enfriadas a temperatura ambiente. Enseguida fueron expuestas a fotones gamma de ^{60}Co a una dosis de 5 Gy.



(a)

Figura 63: Curvas de brillo TL para la muestra $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$, preparada mediante coprecipitación.

La curva de brillo TL muestra dos picos bien definidos en: 155.5 y 283.1 °C para la muestra A; para la muestra B se obtiene una curva muy parecida con máximos en 155.5 y 301.2 °C. Las curvas TL son casi gaussianas (con cinética de primer orden).

D. TABLAS DE DATOS EDS

Tabla 15: Análisis SEM/EDS del metaborato de zinc, $Zn(BO_2)_2$, no dopado y dopado con iones de Tb^{3+} [0.5 a 8 mol %] y Ce^{3+} [0.2 y 0.5 mol %] a la temperatura de sinterizado ($T_S = 800$ y 900 °C) y tiempo de sinterizado (t desde 16 a 18 h).

Muestra	Concentración [mol %]	T_S (°C)	t (h)	Elementos (porcentaje atómico %)						
				B K	O K	Zn L	Tb L	Al K	Cl K	C K
$Zn(BO_2)_2$	0	800	18	42.43	46.92	10.65				
				41.34	47.7	10.96				
				43.24	46.15	10.6				
				45.45	46.5	8.05				
0	900	16		75.64	24.36					
				75.88	24.12					
0.5 [Tb^{3+}]	900	16	44.24	44.29	5.48	5.99				
			79.53	9.14	1.16	10.18				
			100	0	0	0				
			73.02	24.53	2.45	0				
			79.44	20.56	0	0				
			41.75	58.25	0	0				
			44.78	44.13	11.09	0				
			40.89	45.87	13.24	0				
			37.39	48.76	13.85	0				
			80.82	19.18	0	0				
			98.69	0	1.31	0				

(Continúa en la página siguiente)

Muestra	Concentración [mol%]	T_S (°C)	t (h)	Elementos (porcentaje atómico %)						
				B K	O K	Zn L	Tb L	Al K	Cl K	C K
				84.84	15.16	0	0			
				75.92	21.73	2.35	0			
	1 [Tb ³⁺]	900	16	67.9	27.4	4.69	0			
				41.23	50.43	5.18	3.16			
				32.92	55.91	7.16	4.01			
				44.1	44.43	11.47	0			
				37.55	48.62	13.83	0			
				48.18	41.91	6.09	3.82			
				61.63	24.93	5.09	8.35			
				59.62	31.37	9.02	0			
				70.78	23.78	5.44	0			
				67.38	28.52	4.1	0			
	2 [Tb ³⁺]	900	17	49.07	42.05	8.87	0			
				46.74	44.43	8.84	0			
				52.37	40.25	7.37	0			
				45.28	44.79	9.93	0			
				52.29	47.43	0.28	0			
				49.92	41.53	8.55	0			
				48.23	42.33	9.45	0			
				39.12	54.12	5.42	1.35			
				43.48	50.04	4.49	0.97	1.02		
				41.14	58.86	0	0			

(Continúa en la página siguiente)

Muestra	Concentración [mol %]	T_S (°C)	t (h)	Elementos (porcentaje atómico %)						
				B K	O K	Zn L	Tb L	Al K	Cl K	C K
				53.02	38.28	8.7	0			
				82.42	17.58	0	0			
				76.25	22.35	1.4	0			
				70.45	25.42	4.13	0			
				58.59	35.96	5.45	0			
				0	100	0	0			
				84.21	15.79	0	0			
				87.07	12.93	0	0			
				53.19	42.01	3.38	0	1.42		
	4 [Tb ³⁺]	800	16	0	73.13	4.87	21.03		0.97	
				0	83.82	9.79	6.39		0	
				0	74.07	17.9	3.3		4.72	
				0	75.83	19.29	0		4.88	
				0	71.72	8.69	19.59		0	
				49.86	44.86	5.28				
				0	74.06	25.94	0		0	
				44.87	44	11.13	0			
				23.63	56.98	17.8	1.6			
				39.38	56.25	4.37	0			
				47.5	28.08	1.81	22.61			
				52.35	32.59	4.69	10.36			
				34.6	49.8	12.73	2.87			

(Continúa en la página siguiente)

Muestra	Concentración [mol %]	T_S (°C)	t (h)	Elementos (porcentaje atómico %)						
				B K	O K	Zn L	Tb L	Al K	Cl K	C K
				81.97	3.08	0	14.95			
				100	0	0	0			
				86.84	2.59	0	10.56			
				89.35	10.65	0	0			
				83.21	16.79	0	0			
				78.56	3.57	0	17.87			
				85.97	3.37	0	10.66			
	8 [Tb ³⁺]	800	17	0	81.85	8.69	9.46		0	
				0	81.85	8.69	9.46		0	
				0	83.43	8.44	8.13		0	
				0	76.48	23.52	0		0	
				41.02	49.46	5.87	3.66			
				26.6	59.37	7.17	6.86			
				36.67	53.04	6.06	4.22			
				62.37	28.23	9.41	0			
				87.38	10.44	2.18	0			
				77.58	19.92	2.51	0			
				51.47	33.55	3.29	11.69			
				76.35	12.17	1.3	10.19			
				31.46	52.8	14.67	1.08			
	0.2 [Ce ³⁺]	900	16	54.21	38.29	7.5	0			
				75.43	22.86	1.7	0			

(Continúa en la página siguiente)

Muestra	Concentración [mol%]	T_S (°C)	t (h)	Elementos (porcentaje atómico %)						
				B K	O K	Zn L	Tb L	Al K	Cl K	C K
				56.26	35.63	8.11	0			
				50.42	40	9.58	0			
				24.34	45.86	0.27	0			29.53
					76.51	20.96	0	2.54		
				87.56	11.04	1.4	0			
				42.35	57.65	0	0			
				51.7	38.13	10.18	0			
	0.5 [Ce ³⁺]	900	16	83.7	15.17	1.13	0			
				55.36	38.27	5.4	0	0.97		
				0	69.5	30.5	0			0
				0	79.89	20.11	0			0
				0	80.62	19.38	0			0
				0	76.72	23.28	0			0
					97.26	2.74				
<i>(Fin de la Tabla 15)</i>										

E. ESTADÍSTICA DE LAS MEDIDAS: TL, OSL Y RL

En este apéndice se ha colocado las tablas con promedios, desviación estándar y errores relativos. Datos que muestran la tendencia de las medidas experimentales del fenómeno luminescente para el metaborato de zinc sin dopar y dopado con iones de Tb^{3+} y Ce^{3+} . El material fue expuesto a diferentes fuentes de radiación ionizante: ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs y rayos-X.

Tabla 16: Estadística de los datos experimentales promedio, para la reproducibilidad TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	[0.5 mol %]		[1 mol %]	
	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm
Promedio	7726.65	32746.70	18107.30	27856.56
Desviación estándar	718.63	1380.55	2468.19	2675.005
Error absoluto	647.66	1181.22	2191.92	2487.19
Error relativo	0.08	0.04	0.12	0.09
Error porcentual %	8.38	3.61	12.11	8.93

Tabla 17: Estadística de los datos experimentales promedio, para la reproducibilidad TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	74-420 μm	
	[0.2 mol %]	[0.5 mol %]
Promedio	862.65	1237.43
Desviación estándar	60.64	122.87
Error absoluto	53.21	110.87
Error relativo	0.06	0.09
Error porcentual %	6.17	8.96

Tabla 18: Cálculos estadísticos de los datos experimentales, para el blanqueo térmico de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	[0.5 mol %]		[1 mol %]	
	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm	$\leq 74 \mu m$	74-420 μm
Promedio	4634.43	13721.93	5977.86	11508.28
Desviación estándar	386.21	2369.99	903.09	2090.19
Error absoluto	310.24	2112.67	824.04	1902.46
Error relativo	0.07	0.15	0.14	0.17
Error porcentual %	6.69	15.40	13.78	16.53

Tabla 19: Cálculos estadísticos de los datos experimentales, para el blanqueo térmico de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	74-420 μm	
	[0.2 mol %]	[0.5 mol %]
Promedio	1466.60	1989.04
Desviación estándar	773.51	1127.70
Error absoluto	685.93	1012.08
Error relativo	0.47	0.51
Error porcentual %	46.77	50.88

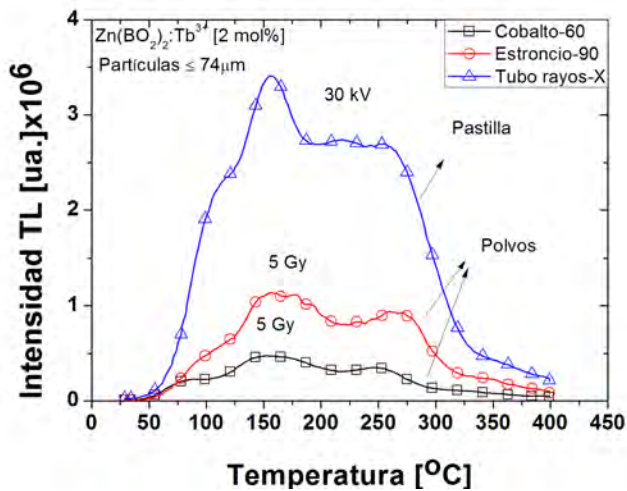
Tabla 20: Análisis estadístico de los datos experimentales promedio, para el decaimiento de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$ [0.5 y 1 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Tb^{3+}$	[0.5 mol %]		[1 mol %]	
	$\leq 74 \mu\text{m}$	74-420 μm	$\leq 74 \mu\text{m}$	74-420 μm
Promedio	9514.45	27215.69	20818.15	27956.62
Desviación estándar	2132.73	4465.27	2606.38	4454.48
Error absoluto	1321.49	2953.00	2106.30	3058.04
Error relativo	0.14	0.11	0.10	0.11
Error porcentual %	13.89	10.85	10.12	10.94

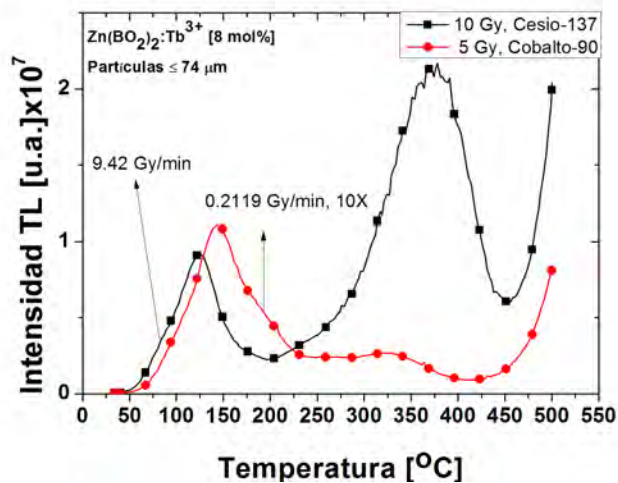
Tabla 21: Cálculo de datos estadísticos para las medidas experimentales de la reproducibilidad TL con blanqueo térmico parcial de la señal TL de $Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$ [0.2 y 0.5 mol %].

$Zn(BO_2)_2 : Ce^{3+}$	74-420 μm	
	[0.2 mol %]	[0.5 mol %]
Promedio	1024.77	1436.51
Desviación estándar	47.84	52.04
Error absoluto	40.30	48.40
Error relativo	0.04	0.03
Error porcentual %	3.93	3.37

F. CURVAS DE BRILLO DE $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol %] OBTENIDAS CON DIFERENTES FUENTES



(a)

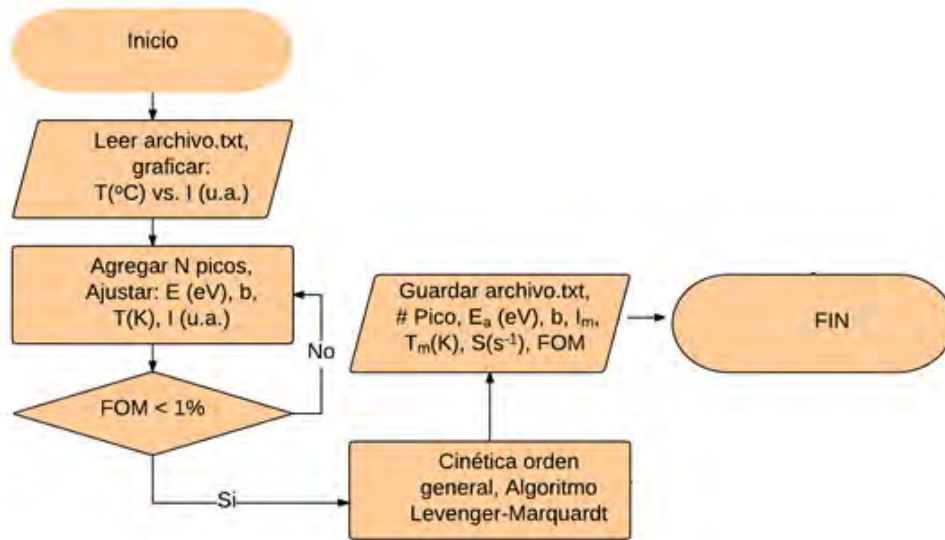


(b)

Figura 64: Comparación de las curvas de brillo TL para: a) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol %] irradiado con ^{60}Co , $^{90}Sr/^{90}Y$ y rayos-X, respectivamente; b) $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [8 mol %] irradiado con ^{60}Co y ^{137}Cs , respectivamente.

Las fuentes de ^{60}Co , $^{90}Sr/^{90}Y$, ^{137}Cs y rayos-X tienen diferentes razones de dosis. De la Figura 64 (a), se observó que las curvas de brillo de $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [2 mol %] dependen de la razón de dosis.

G. ALGORITMO COMPUTACIONAL



(a)

Figura 65: Diagrama de flujo del programa utilizado para la deconvolución de las curvas de brillo TL (Furetta, 2003; Pagonis et al., 2006; Rasheedy, 1993).

Referencias

1. Annalakshmi, O., Jose, M.T., Amarendra, G., 2011. Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate - An improved TL phosphor. *Radiat. Meas.* **46**, 669-675.
2. Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Subramanian, J., Venkatraman, B., Amarendra, G., Mandal, A.B., 2014. Thermoluminescence dosimetric characteristics of Thulium doped ZnB_2O_4 phosphor. *J. Lumin.* **146**, 295-301.
3. Ashcroft, Neil W., Mermin, N. David., 1976. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, United States of America.
4. Attix, Frank H., 2004. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
5. Askeland, Donald R., Phulé, Pradeep P., 2004. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta edición. Cengage Learning Editores, México.
6. Aznar, M.C., 2005. Real-time in vivo luminescence dosimetry in radiotherapy and mammography using $Al_2O_3 : C$. Risø-PhD-12(EN), Denmark.
7. Azorín, J., González, P.R., Gutiérrez, A., Salvi, R., 1984. Preparation and dosimetric properties of a highly sensitive $CaSO_4 : Dy$ thermoluminescent dosimeter. *Health Phys.* **46** (2), 269-274.
8. Azorín, J., Furetta, C., Scacco, A., 1993. Preparation and Properties of Thermoluminescent Materials (Review Article). *Phys. Stat. Sol. (a)*. **138** (9), 9-46.
9. Blasse, G., Grabmaier, B.C., 1994. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
10. Bos, A.J.J., 2001. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. **184**, 3-28.
11. Bos, A.J.J., Dorenbos, P., Bessière, A., Lecointre, A., Bedu, M., Bettinelli, M., Piccinelli, F., 2011. Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions. *Radiation Measurements*. **46**, 1410-1416.
12. Bos, A.J.J., Dorenbos, P., Bessière, A., Lecointre, A., Viana, B., 2008. Lanthanide energy levels in YPO_4 . *Radiation Measurements*. **43**, 222-226.
13. Bøtter-Jensen, L., McKeever, S.W.S., Wintle, A.G., 2003. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. 1st ed. Elsevier, Amsterdam.
14. Budd, T., Marshall, M., Peale, L.H., 1979. The low- and high temperature response of

- lithium fluoride dosimeters to x-rays. *Phys. Med. Bio.* **247**, 1-80.
15. Busuoli G., 1981. General characteristics of TL materials. Oberhofer M. and Scharmann A., 1981. Applied thermoluminescence dosimetry. Brussels and Luxembourg. 1st edition Thermoluminescence-Congresses., Published by Adam Hilger Ltd, Techno House, Redcliffe Way, Bristol, BS1 6NX. 83-96.
 16. Cameron J. R., Suntharalingam N., Kenney G. N., 1968. Thermoluminescent dosimetry. The University of Wisconsin Press. United States of America: The Colonial Press Inc.
 17. Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K., and Rana R. S., 1989. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics.* **90**, 3443-3457.
 18. Çetin, A., Kibar, R., Ayvacikli, M., Tuncer, Y., Buchal, Ch., Townsend, P.D., Karali, T., Selvi, S., Can, N., 2007. Optical properties of Tb implantation into ZnO. *Surface & Coatings Technology.* **201**, 8534-8538.
 19. Chang, Chi-Hsiu., Rufner, Jorgen F., Benthem, Klaus van., and Castro R. H. R., 2013. Design of desintering in tin dioxide nanoparticles. *Chem. Mater.* **25**, 4262-4268.
 20. Chithambo, M.L., Niyonzima, P., 2017. Radioluminescence of annealed synthetic quartz. *Radiation Measurements*, 1-5.
 21. Collins, R.J., Thomas, D.G., 1958. Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals. *Physical Review* **112** (2), 388-395.
 22. Cruz-Zaragoza, E., Barboza-Flores, M., Chernov, V., Ramos, S., Hernández, A.J., Murrieta, S.H., 2006. Optical absorption and thermoluminescence in single NaCl:Cu crystals exposed to ^{60}Co and UV ligh. *Radiat. Prot. Dosim.* **119** (1-4), 102-5.
 23. Cruz-Zaragoza, E., Barboza-Flores, M., Chernov, V., Ramos, S., Hernández, A.J., Murrieta, S.H., 2006. Thermoluminescence behaviuor of $KCl_{1-x}Br_x : Pb^{2+}$ exposed to gamma radiation. *Radiat. Prot. Dosim.* **119** (1-4), 280-284.
 24. Cruz-Zaragoza, E., Chernov, V., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M., 2009. Gamma-radiation effects on NaCl:Cu crystals. *Physica Status Solidi A.* **206** (7), 1425-1428.
 25. Cruz-Zaragoza, E., González, P.R., Azorín, J., Furetta, C., 2011. Heating rate effect on thermoluminescence glow curves of LiF:Mg,Cu,P+PTFE phosphor. *Applied Radiation and Isotopes.* **69** (10), 1369-1373.
 26. Cruz-Zaragoza, E., Ortiz Morales, A., Furetta, C., Flores, C., Murrieta, H., 2011. Applied

- Radiation and Isotopes **69** (2), 334-339.
27. Delacroix, D., Guerre, J. P., Leblanc, P., Hickman, C., 2002. Radionuclide and radiation protection data handbook. 2nd Edition. Published by Nuclear Technology Publishing.
28. Dexter, D. L., and Schulman, J. H., 1954. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. J. Chem. Phys. **22** (6), 1063-1070.
29. Driscoll, C.M.H., Mundy, S.J., Elliot, J.M., 1981. Sensitivity and fading characteristics of thermoluminescent magnesium borate. Radiat. Prot. Dosim. **1** (2), 135-137.
30. Driscoll, C.M.H., Barthe, J.R., Oberhofer, M., Busuoli, G., Hickman, C., 1986. Annealing procedures for commonly used radiothermoluminescent materials. Radiat. Prot. Dosim. **14** (1), 17-32.
31. Egerton, Ray F., 2005. Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM and AEM. Second Edition. United States of America: Springer.
32. Farag, M.A., Sadek, A.M., Shousha, Hany.A., El-Hagg, A.A., Atta, M.R., Kitis, G., 2017. Radiation damage and sensitization effects on thermoluminescence of LiF:Mg,Ti (TLD-700). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **407**, 180-190.
33. Furetta, C., 2003. Handbook of thermoluminescence. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
34. Furetta, C., Pao-Shan, Weng., 1998. Operational thermoluminescence dosimetry. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
35. Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Kitis, G., 2000. Dosimetric characteristics of a new production of $MgB_4O_7 : Dy, Na$ thermoluminescence material. Appl. Radiat. Isot. **52**, 243-250.
36. García, S. J., Bausá, L. E., Jaque, Garcia D., 2005. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. John Wiley & Sons, Inc.
37. Garlick, G. F. J., and GIBSON, A. F., 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proceedings of the Physical Society **60** (6), No. 308, 574-590.
38. Gartia, R. K., 1977. Optical bleaching - a technique to clean thermoluminescence peaks. Phys. Stat. Sol. (a) **42**, K155.
39. Gastéllum, S., Cruz-Zaragoza, E., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M., 2007. Dose rate effects on the thermoluminescence properties of MWCVD diamond films.

- Radiation Effects & Defects in Solids. **162** (7-8), 587-595.
40. Gherase, Mihai R., Vargas, Andres Felipe., 2017. Effective X-ray beam size measurements of an X-ray tube and polycapillary X-ray lens system using a scanning X-ray fluorescence method. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **395**, 5-12.
41. González, P.R., Cruz-Zaragoza, E., Furetta, C., 2016. Kinetic parameters of thermally stimulated light emission phenomenon in CaF_2 doped with Tm^{3+} ions. Applied Radiation and Isotopes **117** (2), 118-122.
42. González, P.R., Cruz-Zaragoza, E., Furetta, C., Azorín, J., Alcántara, B.C., 2013. Effect of thermal treatment on TL response of $CaSO_4 : Dy$ obtained using a new preparation method. Applied Radiation and Isotopes **75**, 58-63.
43. González, P.R., Furetta, C., Calvo, B.E., Gaso, M.I., Cruz-Zaragoza, E., 2007. Dosimetric characterization of a new preparation of $BaSO_4$ activated by Eu ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **260** (2), 685-692.
44. Gorlova, O., Depalma, J.W., Wolke, C.T., Brathwaite, A., Odbadrakh, T.T., Jordan, K.D., McCoy, A.B., Johnson, M.A., 2016. Characterization of the primary hydration shell of the hydroxide ion with H_2 tagging vibrational spectroscopy of the $OH^-(H_2O)_{n=2,3}$ and $OD^-(D_2O)_{n=2,3}$ clusters. Journal of Chemical Physics **145** (13).
45. Guarneros-Aguilar, C., Cruz-Zaragoza, E., Marcazzó, J., Palomino-Merino, R., Espinosa, J.E., 2013. Synthesis and TL characterization of $Li_2B_4O_7$ doped with copper and manganese. AIP Conf. Proc. **1544**, 70-77.
46. Hammond Christopher. The Basics of Crystallography and Diffraction. Third Edition. Oxford University Press, pp. 449, 2009.
47. Hahn, Theo., 2005. International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry. Fifth Edition. Springer, 101 Philip Drive, Norwell, MA 02061, USA.
48. Henderson B., 1972. The Structure and Properties of Solids I. Defects in Crystalline Solids. First published. Crane, Russak & Company, Inc., New York.
49. HORIBA Scientific, "A Guidebook to Particle Size Analysis". HORIBA INSTRUMENTS, INC., pdf [en línea] 2016: [Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2016] Disponible en: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf
50. Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application

- to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* **60**, 1-114.
51. Huang, Bo., Zhou, Yaxun., Yang, Fengjing., Wu, Libo., Qi, Yawei., Li, Jun., 2016. The 1.53 μm spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped tellurite glasses containing silver nanoparticles. *Optical Materials.* **51**, 9-17.
52. Jacobsohn, L.G., McPherson, C.L., Oliveira, L.C., Kucera, C.J., Ballato, J., Yukihiro, E.G., 2017. Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth doped and co-doped YF_3 . *Radiation Measurements.*, 1-5.
53. Johnson, N. J. J., He, S., Diao, S., Chan, E. M., Dai, H., and Almutairi, A., 2017. Direct evidence for coupled surface and concentration quenching dynamics in lanthanide-doped nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **139** (8), 3275-3282.
54. Kitis, G. J., Gomez-Ros, M., and Tuyn, J. W. N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2636–2641.
55. Kittel Charles., 1996. Introduction to Solid State physics. 7th ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
56. Klug Harold P., Alexander Leroy E., 1974. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Edition.
57. Krbetschek, M.R., Trautmann, T., 2000. A spectral radioluminescence study for dating and dosimetry. *Radiat. Meas.* **32**, 853-857.
58. Kucuk, N., Halit Gozel, A., Yüksel, M., Dogan, T., Topaksu, M., 2015. Thermoluminescence kinetic parameters of different amount La-doped ZnB_2O_4 . *Appl. Radiat. Isot.* **104**, 186-191.
59. Kucuk, N., Kucuk, I., Cakir, M., Kaya Keles, S., 2013. Synthesis, thermoluminescence and dosimetric properties of La -doped zinc borates. *J. Lumin.* **139**, 84-90.
60. Kucuk, N., Kucuk, I., Yüksel M., Topaksu, M., 2015. Thermoluminescence characteristics of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 : \text{Ce}^{3+}$ under beta irradiation. *Radiat. Prot. Dosim.*, advance access published July 4, 2015, doi:10.1093/rpd/ncv360.
61. Kurudirek, M., Kurudirek, S.V., 2015. Collisional, radiative and total electron interaction in compound semiconductor detectors and solid state nuclear track detectors: Effective atomic number and electron density, *Applied Radiation and Isotopes.* **99**, 54–58.
62. Li, J., Zhang, C.X., Tang, Q., Zhang, Y.L., Hao, J.Q., Su, Q., Wang, S.B., 2007.

- Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and dosimetry properties of novel phosphor $Zn(BO_2)_2 : Tb$. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 143-147.
63. Li, J., Zhang, C., Tang, Q., Hao, J., Zhang, Y., Su, Q., Wang, S., 2008. Photoluminescence and thermoluminescence properties of dysprosium doped zinc metaborate phosphors. *J. Rare Earths* **26**, 203-206.
64. Lieser, Karl Heinrich., 1997. Nuclear and radiochemistry : fundamentals and applications. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), VCH Publishers, Inc., New York, NY (USA).
65. Liu, Jie., Wu, Zhang-Chao., Wang, Ping., Mei, Yong-Mei., Jiang, Man., and Kuang, Shao-Ping., 2014. The effects of charge compensation on photoluminescence properties of a new green-emitting $ZnB_2O_4 : Tb^{3+}$ phosphors. *The Journal of Biological and Chemical Luminescence* **29**, 868-871.
66. Lorrain, S., David, J.P., Visocekas, R., Marinello, G.A., 1986. A study of new preparations of radiothermoluminescent lithium borates with various activators. *Radiat. Prot. Dosim.* **17**, 385-392.
67. LUXEON., 2003. power light source Luxeon TM V Technical Data DS30. StarLumileds Lighting. U.S., LLC.
68. Marcazzó, J., Santiago, M., Khaidukov, N., Caselli, E., 2012. Modelling the optical bleaching of the thermoluminescence of $K_2YF_5 : Pr^{3+}$. *Radiation Measurements* **47**, 951-956.
69. Manohara, S.R., Hanagodimath, S.M., Thind, K.S., Gerward, L., 2008. On the effective atomic number and electron density: a comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266**, 3906-3912.
70. May, C.E., Partridge, J.A., 1964. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.* **40** (5), 1401-1409.
71. McKinlay, A. F., 1981. Medical Physics Handbook. Thermoluminescence Dosimetry. First published. The Adam Hilger book-publishing.
72. McKeever, Stephen. W. S., 1988. Thermoluminescence of solids. Cambridge university press (Cambridge).
73. McKeever, Stephen. W. S., 2001. Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **184**, 29-54.

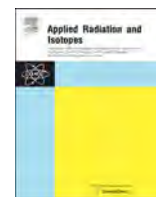
74. McKeever, Stephen. W. S., and Chen, R., 1998. Luminescence models. *Radiation Measurements* **27** (5/6), 625-661.
75. McKeever, S. W. S., Moscovitch, M., Townsend, P. D., 1995. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Pub. Ashford (United Kingdom).
76. Millett, Paul C., Panneer, Selvam R., Saxena, Ashok., 2007. Stabilizing nanocrystalline materials with dopants. *Acta Materialia*. **55**, 2329-2336.
77. Nafsin, Nazia., and Castro R. H. R., 2017. Direct measurements of quasi-zero grain boundary energies in ceramics. *J. Matter. Res.* **32** (1), 2329-2336.
78. Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., and Steiner, T., 2004. ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today* **7** (6), 34-40.
79. Nöth, H., and Wrackmeyer, B., 1978. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds (NMR, basic principles and progress). Springer - Verlag Berlin Heidelberg.
80. Ortiz Morales, A., Furetta, C., Kitis, G., Negrón Mendoza, A., Cruz Zaragoza, E., 2006. Thermoluminescent properties of NaCl monocrystal double doped with $CaCl_2$ and $CdCl_2$. *Radiation Effects and Defects in Solids*.
81. Ogasawara, K., Watanabe, S., Sakai, Y., Toyoshima, H., Ishii, T., Brik, M. G., and Tanaka, I., 2004. Calculations of complete $4f^n$ and $4f^{n-1} 5d^1$ energy level schemes of free trivalent Rare-Earth ions. *Japanese Journal of Applied Physics*. **43** (5A), L611-L613.
82. Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J., and Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. **98** (4), 041301-1-041301-103.
83. Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C., 2006. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer Science+Business Media, Inc. New York, USA
84. Paun, J., Iozsa, A., Jipa, S., 1977. Dosimetric characteristics of alkaline-earth tetraborates radiothermoluminescent detectors. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **28** (5-6), 411-421.
85. Pető, Á., Kelemen, A., 1996. Radioluminescence properties of alpha-Al₂O₃ TL doseimeters. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 139-142.
86. Podmaniczky, F., Tóth, Gyula I., Tegze, G., Pusztai, T., Gránásy, L., 2017. Phase-field crystal modeling of heteroepitaxy and exotic modes of crystal nucleation. *Journal of Crystal Growth*. **457**: 24-31.
87. Prokić, M., 2000. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of

- some phosphors. *Appl. Radiat. Isot.* **52**: 97-103.
88. Prokić, M., 2001. Lithium borate solid TL detectors. *Radiat. Meas.* **33**, 393-396.
89. Randall, J. T., and Wilkins, M.H.F., 1940. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 365-389.
90. Rasheedy, Mahmoud Said., 1993. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. *Journal of Physics: Condensed Matter.* **5**, 633-636.
91. Ropp, R. C., 2004. *Luminescence and the Solid State*, 2nd edition, ELSEVIER B.V., Amsterdam, The Netherlands.
92. Rudolph Peter., 2014. *Handbook of crystal growth: bulk crystal growth*. ELSEVIER.
93. Ruiz Mejía, C., 1987. *Trampas de luz*, 1ra edición, Colec. LA CIENCIA PARA TODOS., Fondo de Cultura Económica.
94. Sabharwal, S.C., and Sangeeta., 1998. Effect of sodium doping on TL and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single crystals. *J. Crystal Growth* **187**, 253-258.
95. Santiago, M., Grasele, C., Caseli, E., Lester, M., Lavat, A., Spano, F., 2001. Thermoluminescence of $SrB_4O_7 : Dy$. *Phys. Stat. Sol. (a)* **185** (2), 285-289.
96. Santiago, M., Lester, M., Caseli, E., Lavat, A., Ges, A., Spano, F., Kessler, C., 1998. Thermoluminescence of sodium borates compounds containing copper. *J. Mater. Sci. Letters* **17**, 1293-1296.
97. Sattler Klaus D., 2010. *Handbook of nanophysics: nanomedicine and nanorobotics*. CRC PRESS.
98. Schulman, J.H., Kirk, R.D., West, E.J., 1967. Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry. In: *Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, US AEC Symposium series CONF-650637, Stanford University, USA, pp. 113-117.
99. Shim, J., Venkata Reddy, Ch., Sarma, G.V.S.S., Narayana Murthy, P., Ravikuma, R.V.S.S.N., D. R., 2015. Effect of Co^{2+} and Ni^{2+} -doped zinc borate nano crystalline powders by co-precipitation method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **142** (5), 279-285.
100. Srikant V., and Clarke, D. R., 1998. On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics.* **83** (10), 5447-5451.
101. Strebler, David; Burow, Christoph; Brill, Dominik; Brückner, Helmut., 2017. Using R

- for TL dating, *Quaternary Geochronology* **37**, 97-107.
102. Soramasu, N., Yasuno, Y., 1996. Perfectly tissue equivalent TLD phosphor $Li_2B_4O_7 : Cu, Pb$. Proceedings of the 9th International Congress IRPA, April 1996, Vienna, Austria: Vol. 4, pp.312-314.
103. Sun, Conroy., Prax, Guillem., Carpenter, Colin M., Liu, Hongguang., Cheng, Zhen., Gambhir, Sanjiv Sam., Xing, Lei., 2011. Synthesis and radioluminescence of PEGylated Eu^{3+} -doped nanophosphors as bioimaging probes. *Advanced Materials*.**23** (24), H195–H199.
104. Takenaga, M., Yamamoto, O., Yamashita, T., 1980. Preparation and characteristics of $Li_2B_4O_7: Cu$ phosphor. *Nuclear Instruments and Methods*. **175** (1), 77–78.
105. Trautmann, T., Krbetschek, M.R., Dietrich, A., Stolz, W., 1999. Radioluminescence dating: a new tool for quaternary geology and archaeology. *Naturwissenschaften* 86, 441-444.
106. Trautmann, T., Krbetschek, M.R., Dietrich, A., Stolz, W., 2000. The basic principle of radioluminescence dating and a localized transition model. *Radiation Measurements*. **32**, 487-492.
107. Sutton, Adrian P., 1993. *Electronic structure of materials*. Clarendon Press Oxford, New York.
108. Vij, D. R., 1998. *Luminescence of Solids*. Plenum Press, New York.
109. Vinila, V. S., Jacob, Reenu., Mony, Anusha., Nair, Harikrishnan G., Issac, Sheelakumari., Rajan, Sam., Nair, Anitha S., Isac Jayakumari., 2014. XRD Studies on nano crystalline ceramic superconductor $PbSrCaCuO$ at different treating temperatures. *Crystal Structure Theory and Applications* 3, 1-9. [Se puede consultar desde <http://dx.doi.org/10.4236/csta.2014.31001>]
110. West, Anthony R., 2014. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley and Sons, Ltd., Chichester.
111. Watts, R. K., 1975. *Stepwise upconversion and cooperative phenomena in fluorescent systems*, Editor Baldassare Di Bartolo, Plenum Press, New York.
112. Willmott Neville; Daly, John M., 1993. *Handbook of microspheres and regional cancer therapy*. CRC PRESS.
113. Wu, Longjia., Dey, Sanchita., Gong, Mingming., Liu, Feng., and Castro R. H. R., 2014. Surface segregation on manganese doped ceria nanoparticles and relationship with nanostability. *Radiat. J. Phys. Chem.* **118**, 30187-30196.

114. Yukihiro, Eduardo. G and McKeever, Stephen W. S., 2011. Optically Stimulated Luminescence. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom.
115. <http://es.webqc.org/balance.php>
116. <http://www.colorado.edu/learncheme/thermodynamics/BasicTernaryPhaseDiagram.html>
117. <http://periodictable.com/Isotopes/027.60/index2.dm.html>

H. ARTICULOS



Synthesis and stimulated luminescence property of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$



G. Cedillo Del Rosario^{a,b}, E. Cruz-Zaragoza^{a,*}, M. García Hipólito^b, J. Marcazzó^c,
J.M. Hernández A.^d, H. Murrieta S^d

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-543, 04510 México D.F., México

^b Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, A. P. 70-360, 04510 México D.F., México

^c Instituto de Física Arroyo Seco-CIFICEN, CONICET-UNCPBA, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

^d Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364, 01000 México D.F., México

ARTICLE INFO

Keywords:

Metaborate
Thermoluminescence
Radioluminescence
Terbium
Dosimetry

ABSTRACT

Zinc borate, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, doped with different concentrations of terbium (0.5–8 mol%) was synthesized and polycrystalline samples were characterized by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. The $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ was formed in the pure samples sintered at 750 and 800 °C which has the body centered cubic structure, and a ZnB_4O_7 primitive orthorhombic phase was present. The thermoluminescent intensity was dependent on the thermal treatment (250–500 °C) and also on the impurity concentration. The linear dose-response was obtained between 0.022–27.7 Gy and 0.5–50 Gy when the samples were exposed to beta and gamma radiation, respectively. The complex structure of the glow curves was analyzed by the Computerized Glow Curve Deconvolution method. The kinetics parameters were calculated assuming the general order kinetics model describing accurately the TL process. The glow curves of Tb^{3+} -doped zinc borate phosphor were well deconvolved by six glow peaks. Zinc borate with 8 mol% of impurity concentration exhibited an intense radioluminescent emission. The radioluminescent spectra show their maximum bands at 370, 490, 545 and 700 nm related to the terbium ion in the zinc borate. These obtained results suggest that the terbium doped zinc borate is a promising phosphor for use in radiation dosimetry because of its high TL sensitivity to the ionizing radiation.

1. Introduction

Since the initial proposal by Schulman et al. (1967), the lithium metaborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$) was accepted as a material dosimeter for ionizing radiation by using their thermoluminescent property. Also various alkaline earth (Li, Mg, Ca, Sr, Ba) based on tetraborate doped with different ions have been synthesized to use in radiation dosimetry. (Schulman et al., 1967; Paun et al., 1977; Takenaga et al., 1980; Sabharwal and Sangeeta, 1998; Soramasu and Yasuno, 1996; Furetta et al., 2000; Santiago et al., 2001; Guarneros-Aguilar et al., 2013).

Because of their atomic number is very close to that of soft tissue equivalent ($Z_{\text{eff}}=7.4$) material, large linearity of dose-response, and good thermoluminescent (TL) sensitivity to gamma, beta and neutron radiation makes tetraborates an interesting phosphor to develop and to investigate on its TL and optically stimulated luminescent (OSL) properties for radiation dosimetry in general. However, the linearity of the dose-response, its TL sensitivity, and variability of the TL features within a batch as well as among different batches has been observed (Driscoll et al., 1981, 1986). Following, some efforts were made in

increase the TL sensitivity of the tetraborates by using different dopant and co-dopants as efficient luminescent centers (Takenaga et al., 1980; Lorrain et al., 1986; Prokić, 2000). Copper ion, instead of manganese, was used with successful to increase the TL intensity due to its emission spectrum at about 360 nm in the lithium borate (Prokić, 2001). Furthermore, the Li ion as co-dopant enhanced the TL sensitivity in the tetraborates phosphors doped with Mn, Dy, or Tm ions. Recently some authors have been reported a new zinc tetraborate compound prepared by different methods (Li et al., 2007, 2008; Annalakshmi et al., 2011, 2014; Kucuk et al., 2013, 2015, 2016) and subject to different annealing procedures. It is important to mention that the annealing is a process of a heating material to a given temperature and then cooling. The TL intensity of the dosimetric peak (~300 °C) in thulium (Tm) doped zinc tetraborate (Annalakshmi et al., 2014) was about twenty times higher than that of commercial $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ (TLD-100) dosimeter. When the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ borate was doped with Ce^{3+} ions and exposed to beta radiation the main glow peak was at about 230 °C and increases with increasing doses (Kucuk et al., 2016). In the case of terbium (Tb) doped zinc borate the TL and photoluminescence emission

* Corresponding author.

E-mail address: ecruz@nucleares.unam.mx (E. Cruz-Zaragoza).

bands were at about 490, 543, 584 and 620 nm, and they were associated to Tb^{3+} ions when the samples were excited with wavelength 261 nm (Li et al., 2007). In addition, the borate phosphor has an important advantages over the lithium fluoride (LiF:Mg,Ti) that has a complex glow curve structure and it requires complicated thermal treatment for re-use. However, a disadvantage of the zinc borates is their high effective atomic number ($Z_{eff} \approx 22.4$). In the case of the phosphors with high Z_{eff} , such as $CaSO_4$ ($Z_{eff} = 15.3$) and CaF_2 ($Z_{eff} = 16.3$), have a dependence of the photon energies, i.e., at photon energy below about 100 keV the TL response becomes significantly greater than that at higher energies. In the case of environment or medical applications, the possible dependence on the photon energy may be improved by using adequate filters (Pradhan et al., 1992; Lakshmanan et al., 1986).

Other important property of some phosphors and natural material for dating is the radioluminescence (RL) (Santiago et al., 1998; Krbetschek and Trautmann, 2000; Santiago et al., 2001) and this property also is present in our Tb^{3+} doped zinc borate. The luminescence stimulated response and emission in real-time from the natural and synthetic samples during irradiation. It has been recently investigated mainly for dating purposes (Trautmann et al., 1999; Krbetschek and Trautmann, 2000), also the RL has been proposed to be used for radiation protection and dosimetry using some phosphor materials (Petö and Kelemen, 1996; Aznar, 2005). In this phenomenon, the real-time measurement is possible to carry out, it is the main advantage on the TL method.

This work has motivation in the potentialities of the borate for the application in radiation dosimetry at low doses and searching their TL and RL characteristics. Also the zinc borate is in the framework of the develop phosphor material to radiation detector in our laboratory. The purpose of this work was to synthesize the pure and terbium doped zinc borate by the solvent evaporation method obtaining a higher TL sensitivity, and to analyze its TL properties under gamma and beta radiation, and the RL property under beta radiation too. The influence of sintering temperature on the zinc borate compound is also reported.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of zinc borate

The zinc borate doped and undoped have been synthesized by the solvent evaporation method. The reagents zinc acetate ($(CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O$ purity 98.9% and boric acid (H_3BO_3) purity 99.999% were mixed in the stoichiometric ratio (1:2). The terbium chloride ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) of 99.9% purity as aqueous solution, in the required concentration was added to obtain an impurity content ranging from 0.5 to 8 mol%. The reagents thoroughly stirred in a flask on a hot plate at 250 °C for 15 min and then raised to 400 °C during 16 min. After stirring and desiccation the mixture material was sintered in air at 750, 800, 900 and 950 °C temperatures for different periods of time (15–18 h) and the porous molten mass was obtained. An alumina crucible in a Barnstead/Thermolyne furnace type 1500 Thermo Scientific were used. The molten mass was then cooled to room temperature, crushed, and sieved to obtain powder less than 74 μm and 74–420 μm particle sizes. These particles sizes were selected in order to obtain the best TL intensity and well defined peaks along of the glow curves.

2.2. Sample analyses

The characterization of the zinc borate powder samples was carried out by using X-ray diffraction (XRD) to analyze the effect of doping on the structure of the undoped sample and identifying the phases in the samples. The X-ray analysis was made using a Bruker AXS D8-Advance diffractometer with $Cu-K\alpha$ (30 kV, 0.5 min^{-1} , $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$) radiation of wavelength 0.15418 nm. The morphological structure, detailed

mapping and chemical composition of the borate samples were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL JSM-7600F, model Stereoscan 440) coupled to an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) detector model Pentafet ISIS link.

2.3. Thermoluminescent measurements

All thermoluminescent (TL) measurements were carried out on double aliquots of 6.00 ± 0.01 mg powder samples using a Harshaw model 3500 TLD reader. The glow curves were obtained by a constant heating rate of 2 °C/s, from room temperature up to 450 °C and under nitrogen atmosphere in order to avoid the spurious TL signals. Samples were exposed to gamma photon and beta radiation, using a ^{60}Co Gammacell-200 AECL-Nordion with 0.1689 Gy/min and with a 3.7×10^8 Bq ophthalmic $^{90}Sr/^{90}Y$ beta-source with 0.022 Gy/min dose rate, respectively. The irradiations were made at room temperature. The zinc borate samples were placed in acrylic plates with 3 mm thickness to have the electronic equilibrium condition during irradiation.

3. Results and discussion

3.1. Effect of sintering temperature and X-ray diffraction patterns

The zinc borate (ZnB_2O_4) was doped with terbium ion at different concentration (0.5, 1, 2, 4, 8 mol%) and this powder material was sintered at 600, 750, 800, 900 and 950 °C during different period of time (15–18 h) in order to obtain the best crystallization of the samples, and different phases formed at these temperatures were observed. Sintering at 600 °C for 16 h, the undoped zinc borate was an amorphous phase. Then the polycrystalline powder samples of undoped and terbium-doped zinc borate were sintered at higher temperatures.

At 750 °C temperature, the formation of $Zn(BO_2)_2$ cubic phase combined with ZnB_4O_7 orthorhombic was obtained. The best preparation of undoped zinc borate was obtained at 800 °C for 18 h and at 900 °C during 16 h, because the single $Zn(BO_2)_2$ phase was obtained. At these sintered temperatures prevail the zinc borate phase with 100% crystallinity. The XRD patterns for crystal structure and phase identification of the $Zn(BO_2)_2$ were obtained.

The X-ray diffractograms of the undoped samples, sintered at 750 and 800 °C, shown the evidence of the $Zn(BO_2)_2$ has the body centered cubic (bcc) structure and ZnB_4O_7 primitive orthorhombic phase of the crystal system. Finally, at 950 °C sintered temperature, the XRD identified a single phase material when a porcelain crucible was used, but not so in the case of alumina crucible. In this last case, three phases were identified: 46.78% of $Zn(BO_2)_2$, 8.34% of hexaboron oxide (B_6O) was formed and 8.34% of corundum (Al_2O_3) phase. This last phase is due to that material could not be separated cleanly from the base of the alumina crucible. Figs. 1 and 2, shown the XRD patterns from the terbium doped zinc borate and from the standard JCPDC card number 039–1126 (Figs. 1a and 2a). Zinc borate was crystallized into a bcc structure with lattice parameter of $a = 7.473 \text{ \AA}$ and space group $Im3m$. Figs. 1b and 2b, shown the X-ray diffraction patterns of $Zn(BO_2)_2$ pure and terbium doped [4 mol%] samples, respectively. It was choose the sample $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ [4 mol%] because their better TL response. Besides, zinc borate doped with terbium [4 mol%] and sintered at 800 °C for 16 h, has a defined structural morphology as discussed by SEM-EDS analysis. In this preparation samples, the main phase was $Zn(BO_2)_2$ which contributes about 80% of the intensity in the X-ray pattern, also the zinc-borate- ZnB_4O_7 , zinc borate- α - $Zn_5B_4O_{11}/5ZnO \cdot 2B_2O_3$, and zinc hydroxide- ϵ - $Zn(OH)_2$ phases were found. It was observed that the XRD patterns showed a decrease in the crystallinity of $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$ with increasing the dopant concentration (0.5–8 mol%). This behavior was related to the defect formation that comes from the charges of $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ dopant as well as impurity phases present in the final product of zinc borate material.

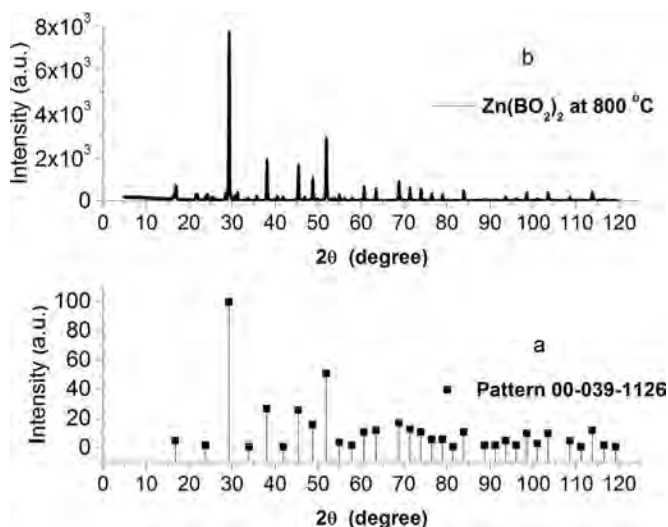


Fig. 1. XRD pattern of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, (a) corresponding to JCPDC data file 039-1126, and (b) pure $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ with 800 °C sintering temperature during 18 h.

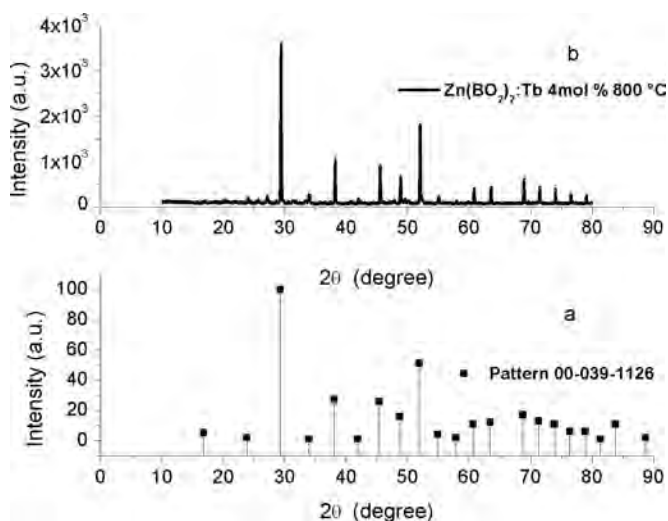


Fig. 2. XRD pattern of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, (a) from JCPDC data file number 039-1126, and (b) $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ doped with $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4 mol%] and sintered at 800 °C during 16 h.

3.2. SEM micrographs and EDS spectrum analyses

The surface of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] samples was analyzed by SEM-EDS. The images have been obtained with magnifications of 500 to 50,000 with lower secondary electron and the low-angle backscattered electron (LABE) detector coupled to the SEM equipment. SEM image showed grains with cubic and orthorhombic structures (Fig. 3a), which were well defined at a magnification of X500. These grains with size of microns there are clumps of zinc, boron, terbium and oxygen elements that are present in the samples. The chemical composition of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] was determined using the EDS detector. The main elements were oxygen (49.8 at%), boron (34.6 at%) and zinc (12.73 at%), also terbium impurity was determined in the samples at about 2.87 at%. It is important to mention, various scanning by EDS on the surface of the block structure (Fig. 3b) reveal the zinc borate atomic composition was formed with terbium at 1.08 at%, and the oxygen, boron, and zinc, at 52.80, 31.46, 14.67 at%, respectively. The significant atomic percent (1.08–2.87) of terbium present in the zinc borate may be ascribed to the aggregation of the impurity in the material and might depends on the impurity concentration used. It was observed, when the zinc borate was doped with terbium at the lower concentration (0.5 mol%), the impurity was not

detected by EDS, however the TL signal was sensible to this last terbium concentration in the phosphor. Also the sintering temperature is an important factor to growth the grains and to provide a crystalline material and by the subsequent annealing treatment help to the impurity diffusion in the lattice phosphor to obtain the same initial condition to the TL experiments. Finally, particles with higher contrast were observed in the SEM image (Fig. 3a and b), they have the same chemical composition to the block structure but different atomic percent of the composition; oxygen was present at 56.98 at%, boron and zinc at 23.63 and 17.8 at%, respectively, and Tb^{3+} impurity at 1.6 at% were detected.

3.3. Thermoluminescence response of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ exposed to gamma and beta radiation

Thermoluminescence glow curves of the borates samples were analyzed at different annealing temperature (250–500 °C) because the TL intensity depends on the thermal treatment and on the impurity concentration too. As can be seen from Fig. 4, the highest TL intensity was obtained at 400 °C annealing temperature. This temperature (400 °C) was used subsequently in the pre-irradiation annealing and readout cycle of the TL measurements of the samples. The structure or shape of the glow curves by different annealing of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ was similar for both gamma and beta irradiation (Fig. 5). The thermoluminescent (TL) intensity was dependent on the thermal treatment of the samples and also on their impurity concentration. The grain size influenced the TL intensity of the terbium doped zinc borate samples. The TL intensity of the second peak height (152 °C) of the large particles selected for the samples (74–420 μm) was approximately 2.9 times more intense than that of the glow curve belonging to 74 μm particles samples. Similar behavior to the dose-response was observed, i.e. the total area under the glow curves increased with the grain size particles increases of the samples. The glow curves of zinc borate doped with terbium showed a TL glow peak at about 91 °C which disappeared after 2 h of storage in darkness and at room temperature or under a thermal bleaching at 120 °C due to thermal detrapping. Then it was necessary to perform a post-irradiation annealing procedure at 120 °C during 5 min in order to eliminate this low temperature peak. It is important to mentioning that this annealing does not affect the main TL glow peak at 152 °C. Taken this into account, the fading was carried out over a period of 30 days using a post-irradiation annealing with 120 °C to eliminate the glow peak at low temperature with fast fading. The samples were irradiated with gamma radiation at 5 Gy. At the end of 24 h no fading was observed, while at the end of 30 days the decay of the TL signal was 8.3%.

The reproducibility of the TL signals from the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ was carried out by ten times sequentially irradiating at the same dose (5 Gy) and taking readout for the samples using the same temperature (120 °C) as post-irradiation annealing temperature. In this context, the standard deviation of 4.3% was obtained. Furthermore, the lower detection limit (D_{LDL}) defined as three times the standard deviation of the zero-dose reading was calculated. The average and standard deviation of ten readout with zero-dose were carried out and a $D_{LDL}=0.01$ Gy was found.

The dose-response was linear between 0.5 and 50 Gy when the samples were irradiated with ^{60}Co in Gammacell-200 irradiator. At less doses, the TL dose-response was obtained between 0.02 and 27 Gy from $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ samples under beta radiation of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ source. Fig. 6 shows the integrated TL response as a function of the beta and gamma doses in the investigated dose range of the zinc borate samples. As can be seen, a good linearity is observed within the whole dose-response measured. In the inset of the figure, the glow curves dependence of sample $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ irradiated with beta radiation from 0.02 up to 27 Gy is shown.

The peaks in the glow curves at different beta doses were similarly to those in the TL curves of the zinc borates samples irradiate with

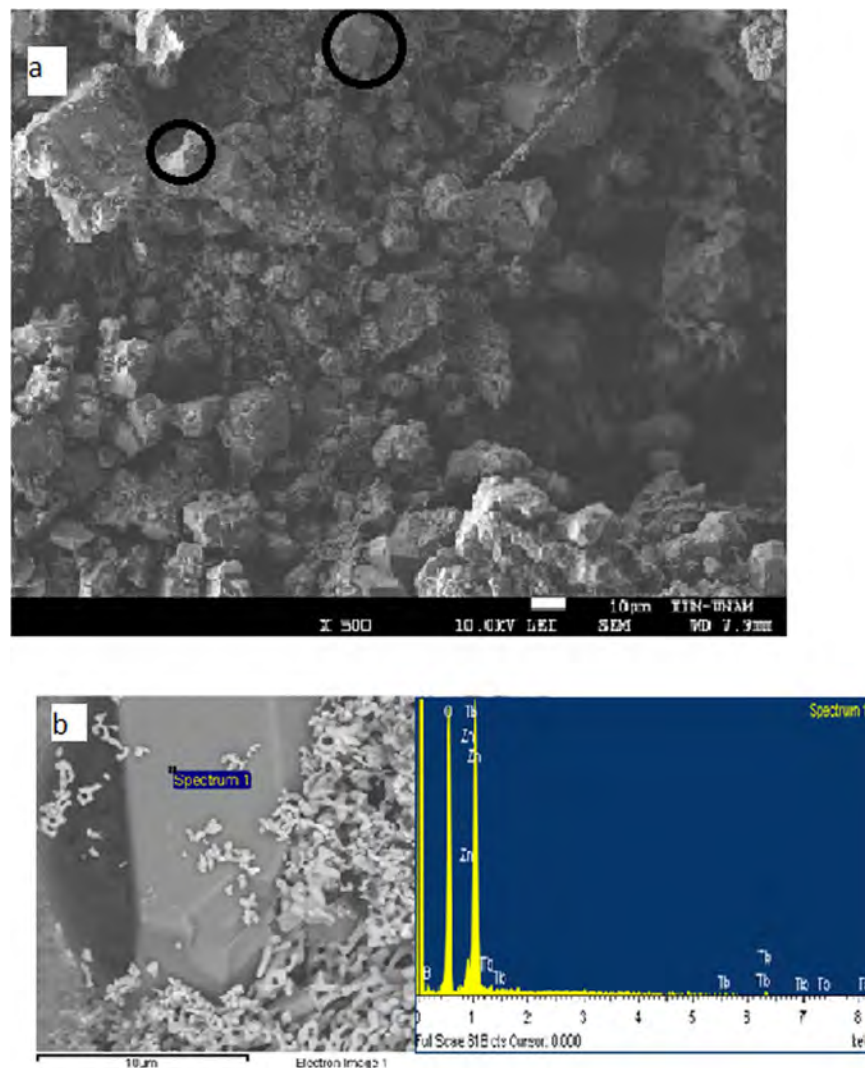


Fig. 3. (a) Scanning electron micrograph of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%], magnification of X500. (b) The cubic and orthorhombic structures (in circles) were observed, EDS analysis was carried out on the surface of the block structure.

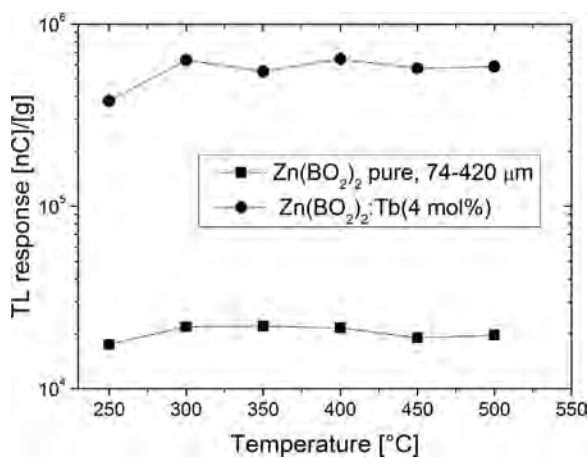


Fig. 4. TL response at different annealing temperature (250–500 °C), pure sample and Tb^{3+} [4 mol%] doped zinc borate. Both samples exposed to 5 Gy gamma dose of ^{60}Co .

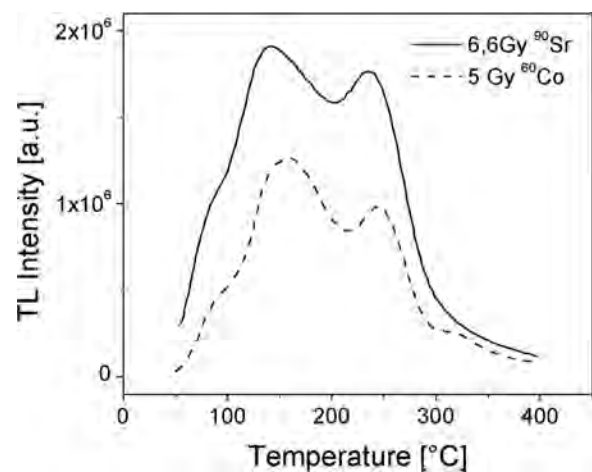


Fig. 5. Glow curves of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] irradiated with a beta dose of 6.6 Gy (solid line) and with a gamma dose of 5 Gy (dash line). The samples received 400 °C annealing temperature.

gamma doses. It was related to the same kind of traps and defects are present during recombination mechanisms in the terbium doped zinc borate material. All glow curves of the zinc borate samples showed a complex structure that was solved in overlapped glow peaks. The analysis of the glow curves was carried out by a computerized glow

curve deconvolution program (CGCD) assuming the general order kinetics (GOK) model (May and Partridge, 1964). TL glow curves of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] irradiated with 5 Gy of gamma dose and

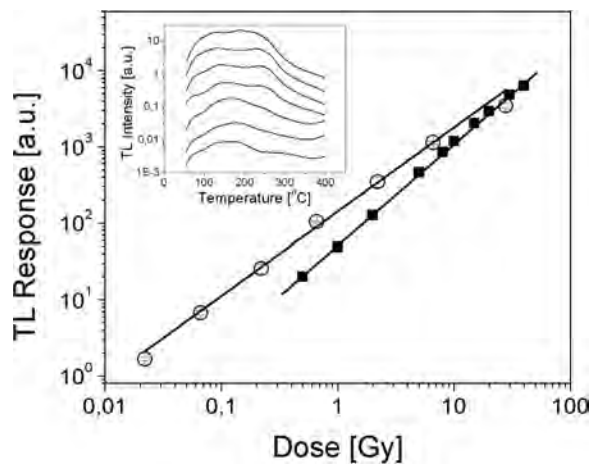


Fig. 6. Integrated TL response of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] as a function of beta dose from 0.02 up to 27 Gy (open circle) and as a function of gamma dose from 0.5 up to 50 Gy (black square), respectively. Each symbol represents the average of three measurements. In the inset, glow curves of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] at different beta doses.

without annealing treatment were well deconvolved by six glow peaks. Goodness of fit was evaluated by means the figure of merit (FOM) (Horowitz and Yossian, 1995) given by

$$\text{FOM} = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{\text{fit}}(T) - I_{\text{exp}}(T)|}{\sum_{i=1}^N |I_{\text{exp}}(T)|} * 100\%$$

where $I_{\text{exp}}(T)$ and $I_{\text{fit}}(T)$ are the experimental and fitted glow curves, respectively. A set of parameters is acceptable if the FOM is less than 5%. In this work, a very acceptable FOM of 1.1% was obtained.

The main peak at 154 °C in the experimental glow curves was solved by deconvolution in two overlapped peaks (142 and 179 °C) (Table 1), and slightly increase value of the activation energy (0.95 eV) was determined for the second peak (179 °C). The activation energy (E) values increase as maximum temperature (T_m) peak was increased along of the glow curve (88–385 °C), and the kinetic order (b) was between first and second order (1.5–2.1). The frequency factor values ($s \sim 10^{10}$ – 10^{12} s^{-1}) were in the expected range of the solid state matter (10^5 – 10^{13} s^{-1}). The positions of the maximum of the overlapped peaks were in agreement with those observed in the experimental glow curves.

3.4. Radioluminescence and RL emission spectra of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$

The RL-sensitivity and spectral emission of different concentration of terbium doped $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ under beta radiation are analyzed, for the first time, in order to investigate the terbium participation in the luminescence emission and to assess their possible use for in-vivo and in real time dosimetry.

Radioluminescence curves were measured as a function of time during beta irradiation. All the samples were irradiated at RT with the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta-source and the light emitted by the samples was collected by means of a $\phi=1$ mm communication grade optical fiber and

Table 1

Kinetics parameters (FOM < 5%) of terbium-doped zinc borate phosphor, obtained by CGCD deconvolution program assuming the general order kinetics (GOK) model.

Peak	T_m [K]	E [eV]	s [s^{-1}]	b
1	361 (88 °C)	0.83	1.96×10^{12}	2.1
2	415 (142 °C)	0.91	1.33×10^{11}	2.1
3	452 (179 °C)	0.95	5.96×10^{10}	2.1
4	518 (245 °C)	1.13	7.74×10^{10}	1.5
5	588 (315 °C)	1.16	4.86×10^9	1.5
6	658 (385 °C)	1.20	9.04×10^9	1.9

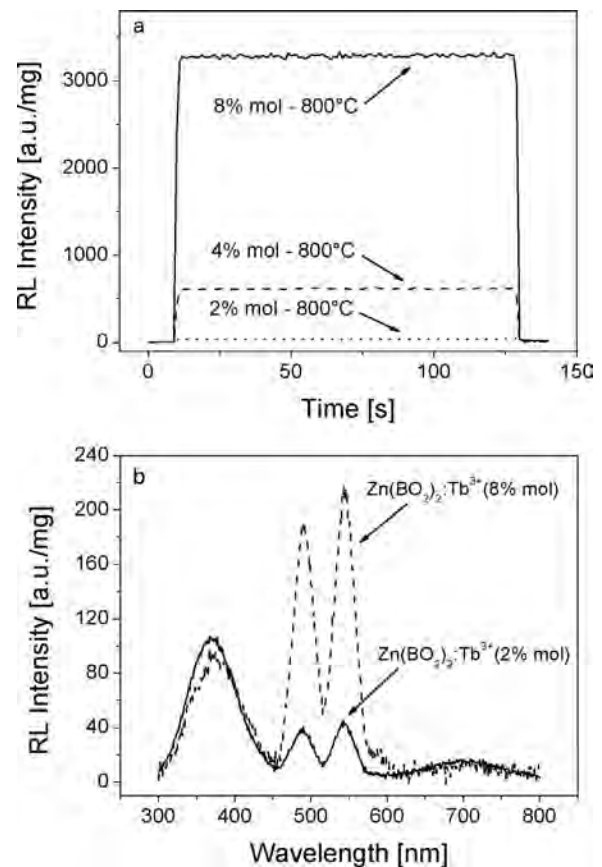


Fig. 7. (a) RL curves from $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ doped with different Tb^{3+} concentrations [2,4,8 mol %] and sintered at 800 °C, (b) RL spectra of samples doped with 2 and 8 mol% of terbium impurity.

projected onto a Sens-Tech P25PC-02 photon counting PMT. RL spectra were recorded by means of an Acton Research SP-2155 0.150 m monochromator featuring the same Sens-Tech P25PC-02 PMT. Spectra were measured within the wavelength range of 300–700 nm and at a rate of 1 nm seg^{-1} . A resolution of approximately 5 nm was obtained.

Fig. 7a shows the RL intensity as function of time and under beta irradiation of zinc borate samples doped with different concentrations of terbium [2,4,8 mol%] and sintered at 800 °C. All samples have been normalized by sample weight. Among the terbium doped samples, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [8 mol%] shows the most intense RL emission. Besides, no change in RL sensitivity during irradiation was observed. In order to obtain information about recombination centers that are involved in the recombination process, RL spectra of two concentration of terbium [2,8 mol%] under beta irradiation are shown in Fig. 7b. It is apparent that characteristic bands of Tb^{3+} are observed for the three different concentrations. In particular, the peaks centered at 480 and 540 nm can be assigned to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions of Tb^{3+} . The broad band between 300 and 450 nm can be attribute to the host because the ratio between peaks centered at 480 and 540 nm and the broad band between 300 and 450 nm increase with terbium impurity concentration.

4. Conclusions

In this work the TL properties under gamma and beta radiation, and RL properties under beta radiation, of undoped and several concentrations of Tb^{3+} doped zinc borates samples have been reported. The $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ was synthesized by solvent evaporation method at different temperature and sintered during different period of time. The X-ray diffractograms of the pure and doped samples showed the cubic (bcc)

phase in this material. The chemical composition determined by SEM-EDS analysis corresponds to the terbium doped borate compound. The TL intensity was dependent on the thermal treatment and also on the impurity concentration. The higher TL intensity of the signals was presented at 400 °C annealing temperature during 0.5 h. The low peak (88–92 °C) in the glow curve was erased by using a post-irradiation annealing at 120 °C. The deconvolution method showed two peaks are involved in the main glow peak (~154 °C) of the glow curves. The maximum of the deconvolved peaks and the kinetics parameters are in agreement with those of the experimental glow peaks and according to the range values in solid state matter, respectively.

TL characterization of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [4 mol%] under gamma and beta radiation showed a good linear response, acceptable reproducibility and no fading (at the end of 24 h) if it is performed a post-irradiation annealing procedure at 120 °C during 5 min without affecting the main glow peak centered at 152 °C. Besides, the RL response at different impurity concentration was studied and it was found that $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [8 mol%] showed the highest RL emission in the RL response during irradiation. Taking into account these TL and RL properties, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ appears to be a promising detector deserving further investigations. The broad band of the RL spectra between 300 and 450 nm can be attribute to the host and increase with terbium impurity concentration. Finally, the peaks centered at 480 and 540 nm were ascribed to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions of Tb^{3+} impurity in the lattice.

Acknowledgments

We would like to acknowledge the fine work of Adriana Tejada, Omar Novelo and Josué Romero (IIM-UNAM) by characterizing the metaborate material with XRD and SEM/EDS. Also thank Francisco García and Benjamín Leal (ICN UNAM) for carried out the irradiation of the samples. The first author (Guillermina Cedillo) acknowledges financial support from CONACYT Mexico for the doctoral fellowship (202043). This work was partially supported by PAPIIT-DGAPA UNAM under projects number IN115814 and IN112617.

References

- Annalakshmi, O., Jose, M.T., Amarendra, G., 2011. Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate - An improved TL phosphor. *Radiat. Meas.* 46, 669–675.
- Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Subramanian, J., Venkatraman, B., Amarendra, G., Mandal, A.B., 2014. Thermoluminescence dosimetric characteristics of Thulium doped ZnB_2O_4 phosphor. *J. Lumin.* 146, 295–301.
- Aznar, M.C., 2005. Real-Time In Vivo Luminescence Dosimetry in Radiotherapy and Mammography Using $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. *Risø-PhD-12(EN)*, Denmark.
- Driscoll, C.M.H., Mundy, S.J., Elliot, J.M., 1981. Sensitivity and fading characteristics of thermoluminescent magnesium borate. *Radiat. Prot. Dosim.* 1 (2), 135–137.
- Driscoll, C.M.H., Barthe, J.R., Oberhofer, M., Busuoli, G., Hickman, C., 1986. Annealing procedures for commonly used radiothermoluminescent materials. *Radiat. Prot. Dosim.* 14 (1), 17–32.
- Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Kitis, G., 2000. Dosimetric characteristics of a new production of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, Na thermoluminescence material. *Appl. Radiat. Isot.* 52, 243–250.
- Guarneros-Aguilar, C., Cruz-Zaragoza, E., Marcuzzó, J., Palomino-Merino, R., Espinosa, J.E., 2013. Synthesis and TL characterization of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ doped with copper and manganese. *AIP Conf. Proc.* 1544, 70–77.
- Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 60, 1–114.
- Kucuk, N., Kucuk, I., Cakir, M., Kaya Keles, S., 2013. Synthesis, thermoluminescence and dosimetric properties of La-doped zinc borates. *J. Lumin.* 139, 84–90.
- Kucuk, N., Gozel, A.H., Yüksel, M., Dogan, T., Topaksu, M., 2015. Thermoluminescence kinetic parameters of different amount La-doped ZnB_2O_4 . *Appl. Radiat. Isot.* 104, 186–191.
- Kucuk, N., Kucuk, I., Yüksel, M., Topaksu, M., 2016. Thermoluminescence characteristics of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Ce}^{3+}$ under beta irradiation. *Radiat. Prot. Dosim.* 168 (4), 450–458.
- Krbetschek, M.R., Trautmann, T., 2000. A spectral radioluminescence study for dating and dosimetry. *Radiat. Meas.* 32, 853–857.
- Lakshmanan, A.R., Chandra, B., Pradhan, A.S., Supe, S.J., 1986. Application of thermoluminescence dosimeters for personnel monitoring in India. *Radiat. Prot. Dosim.* 17, 49–52.
- Li, J., Zhang, C.X., Tang, Q., Zhang, Y.L., Hao, J., Q., Su, Q., Wang, S.B., 2007. Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and dosimetry properties of novel phosphor $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}$. *J. Phys. Chem. Solids* 68, 143–147.
- Li, J., Zhang, C., Tang, Q., Hao, J., Zhang, Y., Su, Q., Wang, S., 2008. Photoluminescence and thermoluminescence properties of dysprosium doped zinc metaborate phosphors. *J. Rare Earths* 26, 203–206.
- Lorrain, S., David, J.P., Visocekas, R., Marinello, G.A., 1986. A study of new preparations of radiothermoluminescent lithium borates with various activators. *Radiat. Prot. Dosim.* 17, 385–392.
- May, C.F., Partridge, J.A., 1964. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.* 40, 1401–1409.
- Paun, J., Iozsa, A., Jipa, S., 1977. Dosimetric characteristics of alkaline-earth tetraborates radiothermoluminescent detectors. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 28 (5–6), 411–421.
- Pető, Á., Kelemen, A., 1996. Radioluminescence properties of alpha- Al_2O_3 TL dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.* 65, 139–142.
- Pradhan, A.S., Gopalakrishnan, A.K., Iyer, P.S., 1992. Dose measurement at high atomic number interfaces in megavoltage photon beams. *Med. Phys.* 19, 355–356.
- Prokić, M., 2000. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors. *Appl. Radiat. Isot.* 52, 97–103.
- Prokić, M., 2001. Lithium borate solid TL detectors. *Radiat. Meas.* 33, 393–396.
- Sabharwal, S.C., Sangeeta, 1998. Effect of sodium doping on TL and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single crystals. *J. Cryst. Growth* 187, 253–258.
- Santiago, M., Grasel, C., Caseli, E., Lester, M., Lavat, A., Spano, F., 2001. Thermoluminescence of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$. *Phys. Status Solidi (a)* 185 (2), 285–289.
- Santiago, M., Lester, M., Caseli, E., Lavat, A., Ges, A., Spano, F., Kessler, C., 1998. Thermoluminescence of sodium borates compounds containing copper. *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 1293–1296.
- Soramasu, N., Yasuno, Y., 1996. Perfectly tissue equivalent TLD phosphor $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, Pb. In: *Proceedings of the 9th International Congress IRPA*, Vol. 4. Vienna, Austria. pp. 312–314.
- Schulman, J.H., Kirk, R.D., West, E.J., 1967. Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry. In: *Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, US AEC Symposium series CONF-650637, Stanford University, USA. pp. 113–117.
- Takenaga, M., Yamamoto, O., Yamashita, T., 1980. Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ phosphor. *Nucl. Instrum. Methods* 175, 77–78.
- Trautmann, T., Krbetschek, M.R., Dietrich, A., Stolz, W., 1999. Radioluminescence dating: a new tool for quaternary geology and archaeology. *Naturwissenschaften* 86, 441–444.

Radio-Optically- and Thermally Stimulated Luminescence of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ exposed to Ionizing Radiation

E CRUZ-ZARAGOZA^{1*}, G CEDILLO DEL ROSARIO^{1,2}, M GARCÍA HIPÓLITO², J MARCAZZÓ³, J M HERNÁNDEZ A⁴, E CAMARILLO⁴ AND H MURRIETA S⁴

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-543, 04510 Ciudad de México, México

²Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, A. P. 70-360, 04510 Ciudad de México, México

³Instituto de Física Arroyo Seco-CIFICEN, CONICET-UNCPBA, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

⁴Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364, 01000 Ciudad de México, México

*Email: ecruz@nucleares.unam.mx

Published online: August 07, 2017

The Author(s) 2017. This article is published with open access at www.chitkara.edu.in/publications

Abstract The optical absorption of zinc tetraborate at different concentrations of the terbium impurity (0, 0.5, 1, 2, 4, 8 mol%) was analyzed. The radioluminescence (RL) emission spectra was obtained after beta irradiation of a $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ source. The RL spectrum showed the characteristics bands of Tb^{3+} with two main emissions at 489 nm and 546 nm which corresponding to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions respectively in this ion. The OSL and TL characteristics have been analyzed. The stimulation blue light (497 nm) of a diode laser at 500 mA was used to bleach the thermoluminescent (TL) signals obtained with 5Gy of ^{60}Co source. The two main glow peaks (79 and 161 °C) are sensitives under 497 nm stimulation, and they were shifted to higher temperature values and faded their TL intensities. Similar behavior of TL glow curves before and after OSL stimulation with blue light was observed when the samples were exposed to 30 Gy gamma dose of ^{137}Cs irradiator. The OSL signal response was linear with the dose range of 1-10 Gy and increased their response up to 200 Gy gamma dose. The OSL shows a bleaching sensitive shallow traps and diminishing the intensity of the TL glow curves remaining a complex traps distribution. The RL, TL and OSL properties were investigated in $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ phosphor.

Journal of Nuclear
Physics, Material
Sciences, Radiation and
Applications
Vol-5, No-1,
August 2017
pp. 169–178

Cruz-Zaragoza, E
Del Rosario, GC
Hipólito, MG
Marcazzó, J
Hernández A, JM
Camarillo, E
Murrieta S, H

Keywords: Optically Stimulated Luminescence; Radioluminescence; Thermoluminescence; Radiation effects; Zinc borate

1. INTRODUCTION

The thermoluminescence (TL) and photoluminescence properties, using various alkaline earth ions (Li, Ca, Mg, Ba, Sr, Zn) based on tetraborate and various dopants, have been analyzed [Schulman et al., 1967; Takenaga et al., 1980; Sabharwal & Sangeeta, 1998; Furetta et al., 1999; Santiago et al., 2001; Li et al., 2007; Cruz-Zaragoza et al., 2016; Cedillo Del Rosario et al., 2017]. Important features of borate material such as near soft tissue, high TL sensitivity and its good performances for gamma, beta and neutron dosimetry have been the base for enhancement of this TL phosphor [Kazanskaya et al., 1974; Prokic, 1980; Li et al., 2008]. In this case, the zinc tetraborate has a high effective atomic number ($Z_{\text{eff}} = 22.4$) close to that of CaF_2 (16.90) and it last is near to the compact bone (13.59) [Bos, 2001]. However, the thulium-doped zinc tetraborate showed a TL intensity peak at $\sim 300^\circ\text{C}$ and it was more higher than that of LiF:Mg,Ti dosimeter [Annalakshmi et al., 2014]. In the case of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ borate doped with terbium, the photoluminescence emission bands (490, 543, 584 and 620 nm) were ascribed to Tb^{3+} impurity when the borate were excited with wavelength 261 nm [Li et al., 2007]. It is well known that an important property of some phosphors is the radioluminescence (RL) [Santiago et al., 1998; Krbetschek & Trautmann, 2000], and in our Tb^{3+} doped zinc borate is present too.

The RL phenomenon is the luminescence emission *in situ* and in real-time during irradiation from some natural and synthetic material. It has been analyzed mainly for dating purposes and the RL has been also proposed to be uses for radiation dosimetry [Petö, 1996; Petö & Kelemen, 1996; Aznar; 2005]. Because the RL measurement of the phosphors is possible to carry out in real-time while the TL is obtained post-irradiation of the samples, then RL has an important advantage to TL dosimetry. It is accepted that to produce the TL response which is come from the recombination of charges mainly electron-hole in the band gap of the solid phosphor previously irradiated. Similar phenomenon occurred when the phosphor was stimulated by light of an appropriate wavelength and it is known as optically stimulated luminescence (OSL). The OSL is ascribed to the transitions of charge carriers at different trapping levels associated with impurities and point defects present in the lattice of the crystalline solid [Chen & Pagonis, 2011]. Various efforts [Huntley et al., 1985; McKeever & Chen, 1997; Olko, 2010] have been dedicated to analyze the TL and OSL properties related to the common

traps in the luminescent phosphors material, then there are interesting features to investigate in the material with both TL and OSL properties. The aim of this paper is to study the thermoluminescent and optically stimulated luminescence properties, including the RL emission, of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ doped with terbium ion.

Radio-Optically-
and Thermally
Stimulated
Luminescence of
 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$
exposed to Ionizing
Radiation

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Samples preparation

The terbium-doped zinc borate phosphor was synthesized by the solvent evaporation method as reported in a recent paper [Cedillo Del Rosario et al., 2017] obtaining a higher TL sensitivity under gamma and beta radiation. All zinc borate samples were sintered at 800 °C for 18 h or at 900 °C during 16 h, in both cases the single $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ phase was obtained. The XRD patterns for crystal structure and phase of the $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ were identified and they previously were reported [Cedillo Del Rosario et al., 2017]. Samples of undoped and terbium-doped $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ were selected in powder form with less than 74 μm particle sizes. For absorption measurements some pellets of thickness 1 mm and diameter 6mm were used. These particles sizes were selected to obtain the well-defined TL and OSL signals.

2.2 Irradiation samples

Beta- ^{90}S / ^{90}Y irradiations using a 0.017 Gy/min dose rate for radioluminescence emission, and gamma- ^{60}Co Gammacell-200 Nordion with 0.1689 Gy/min and from ^{137}Cs Gammacell-3000 Elan Best Theratronics (9.42 Gy/min) self-irradiators were used to carried out the irradiations for TL and OSL measurements. The samples were placed in acrylic plates with 3 mm thickness to have the electronic equilibrium condition during the irradiations. Previously to irradiation the samples received the annealing with 400 °C for 30 min in the oven. Samples were irradiated at room temperature. The TL and OSL measurements were done on double samples of 12.00 ± 0.01 mg. Glow curves were obtained in a Harshaw model 3500 TLD reader, and the OSL and RL signals were measured by the same photon counting in an OSL equipment made in our Luminescence and Dosimetry Laboratory at the Nuclear Science Institute (ICN-UNAM). The glow curves were obtained at the same heating rate ($2 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$) from room temperature up to 450 °C and with nitrogen atmosphere in order to avoid the spurious TL signals. The optical absorption of the pellets samples was carried out in a UV-VIS spectrophotometer Cary 5000 at Optical Property of Solids Laboratory at Physics Institute (IF-UNAM).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Optical Absorption and Radioluminescence

The optical absorption of undoped and terbium-doped $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ samples at different concentrations (0-8 mol%) were obtained before gamma irradiation (Figure 1). Two main bands observed around 234 and at 278 nm were related to the structure of the material, and they were sensible and increased with the terbium dopant concentration in the lattice of the zinc tetraborate. However, in the samples with higher terbium concentration (8 mol%) fourth optical absorption bands were observed at: 487, 547, 589 and 620 nm, which were related to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) electronic transitions of the Tb^{3+} ion [Çetin et al., 2007]. Following the samples were exposed to gamma radiation from ^{60}Co at 3 and 6 kGy doses and not apparent change in the optical absorption was observed, i.e., absent bands associated to the color centers and to the Tb^{4+} ion, in this last case the finding is in agreements to those found by others authors [Li et al., 2007].

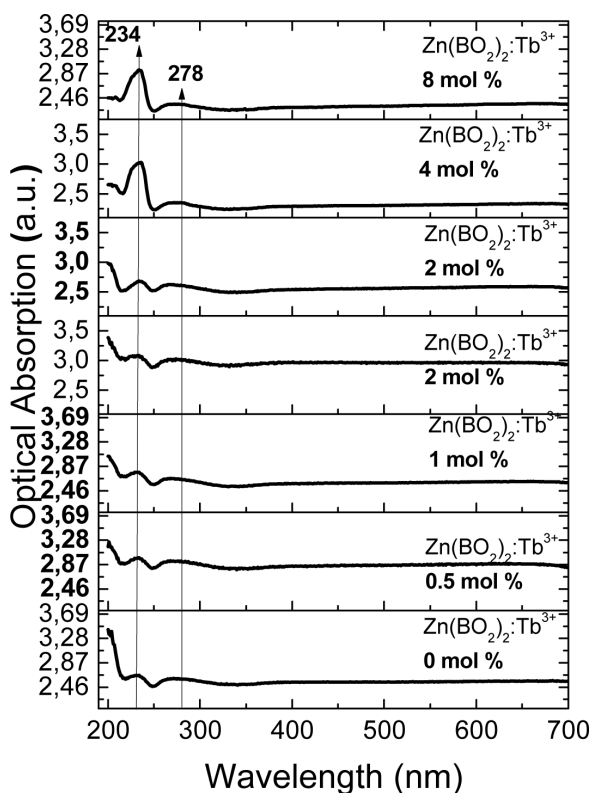


Figure 1: Optical absorption of undoped $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ and $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ [0.5-8 mol%].

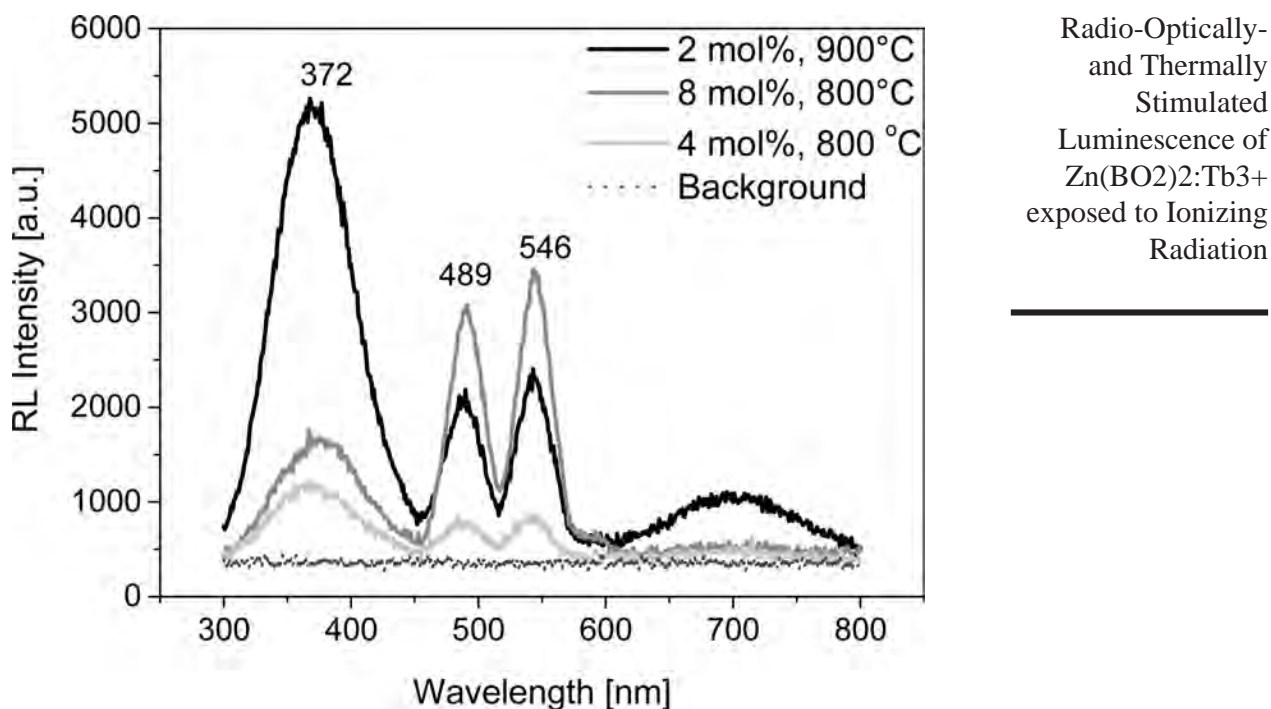


Figure 2: Radioluminescence (RL) spectra of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}^{3+}$ with the main emissions at 489 and 546 nm belonging to the terbium impurity. The samples were exposed to $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ source

The RL emission was obtained from the samples during beta irradiation. It can be seen in figure 2 three bands peaked at 372, 489 and 546 nm for all terbium-doped samples. The first band (372 nm) and a broad band at 700 nm were observed too in the undoped sample. These bands should be assigned to the intrinsic emission of the structure of the zinc tetraborate or some phase present in the material. It seems that the sample with higher sintered temperature (900 °C) presents a highest RL intensity of their first emission band. In particular, the peaks centered at 489 and 546 nm can be ascribed to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions of Tb^{3+} .

3.2 Thermoluminescence and OSL Properties

Because the zinc tetraborate presents a broad optical absorption band, it was decided to use a blue light (467.5 nm) from LED to carried out the optical bleaching of the glow curves. At least three glow peaks (Figure 3) were observed: 80, 160 and 282 °C, in the glow curves obtained at 5 Gy of ^{60}Co . At the end of 60 min of illumination samples irradiated, the first two glow peaks were shifted at higher temperature: 85 and 189 °C. The glow peaks seem very

Cruz-Zaragoza, E
Del Rosario, GC
Hipólito, MG
Marcazzó, J
Hernández A, JM
Camarillo, E
Murrieta S, H

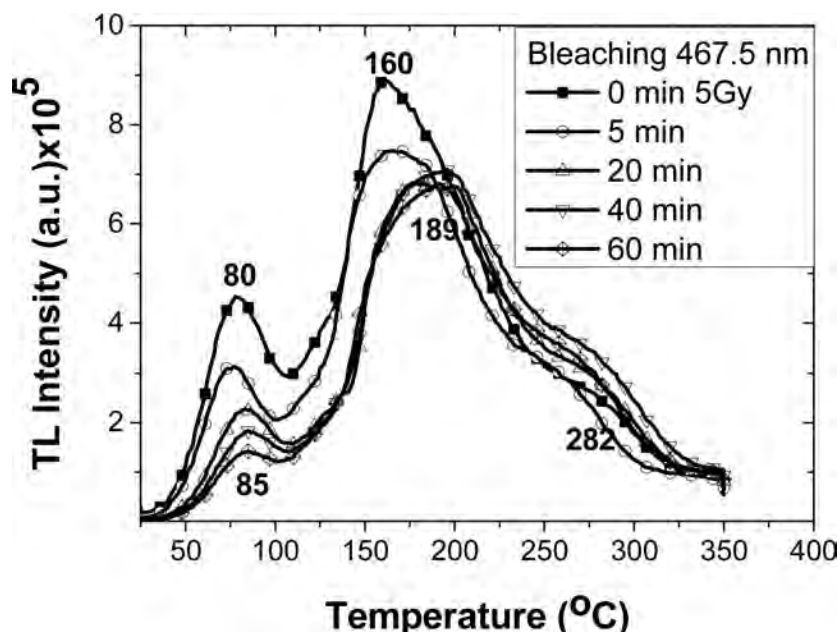


Figure 3: Optical bleaching by blue light of LED (467.5 nm) effect on TL glow curves obtained between 0 and 60 min from zinc tetraborate doped with Tb^{3+} [0.5 mol%]. The gamma- ^{60}Co dose was 5 Gy.

sensible to the blue light, and possible some traps are in relationship with the optically stimulated luminescence. The broad glow curves seem a traps distribution are in the band gap of zinc tetraborate phosphor and overlapping of glow peaks remaining under the whole glow curve. The glow peak at 80 °C was partially bleaching and may related to the terbium impurity in the sample, while the bleached peak at 189 °C may influenced by the blue light on the structure of the material. A single glow peak at that position temperature (190 °C) was observed in dysprosium and sodium co-doped MgB_4O_7 phosphor [Furetta et al., 2000], and that peak can be in relation with the structure of tetraborate.

The terbium-doped tetraborate samples at different concentrations were irradiated with 30 Gy in order to fill the traps for OSL signals detection (Figure 4). At lower terbium concentration, 0.5 and 1 mol%, the OSL intensity signal was very weak and it was increased as the concentration increases. At higher concentration, 8 mol%, the OSL presents very high intensity, this behavior was similar for RL emission where the 489 and 546 nm were the most higher bands intensity. Furthermore, the OSL response was investigated between 1 and 200 Gy using gamma radiation from ^{137}Cs . The linear dose response was from 1 to 10 Gy and the OSL response was proportional to the

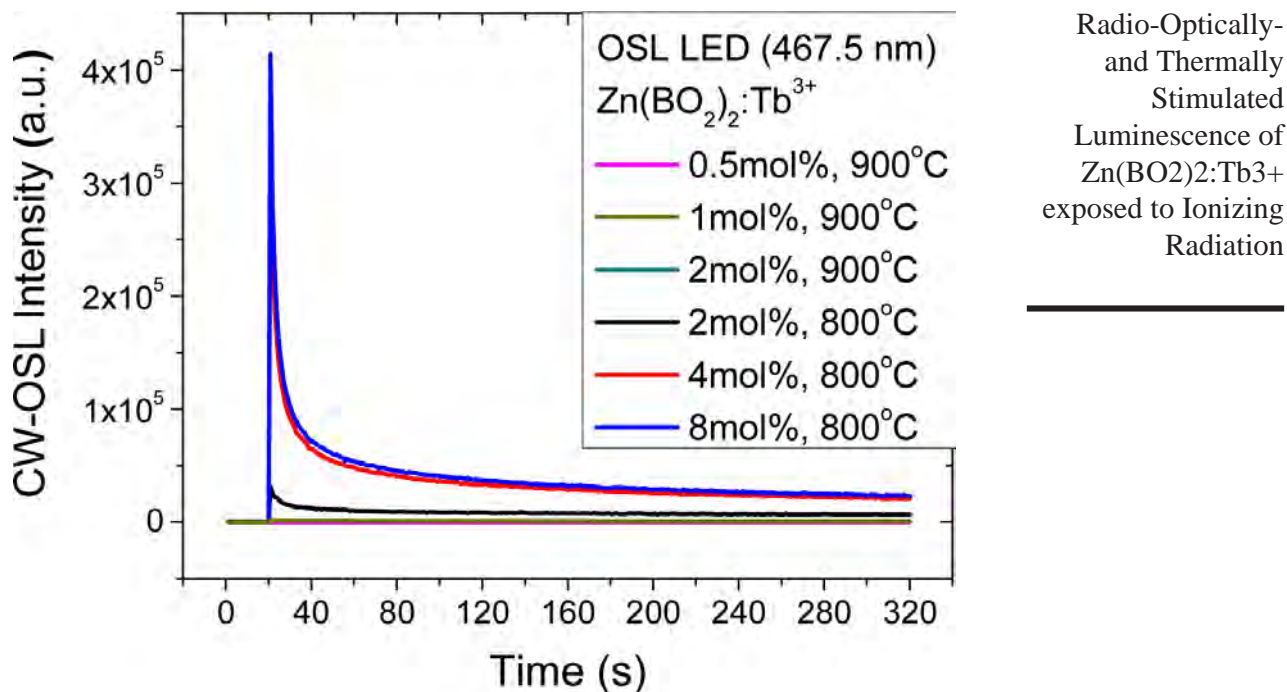


Figure 4: Continuous-wave optically stimulated luminescence (CW-OSL) of zinc tetraborate doped with Tb^{3+} [0.5-8 mol%] stimulated with blue light of diode laser (LED). Samples were irradiated with ^{137}Cs at 30 Gy.

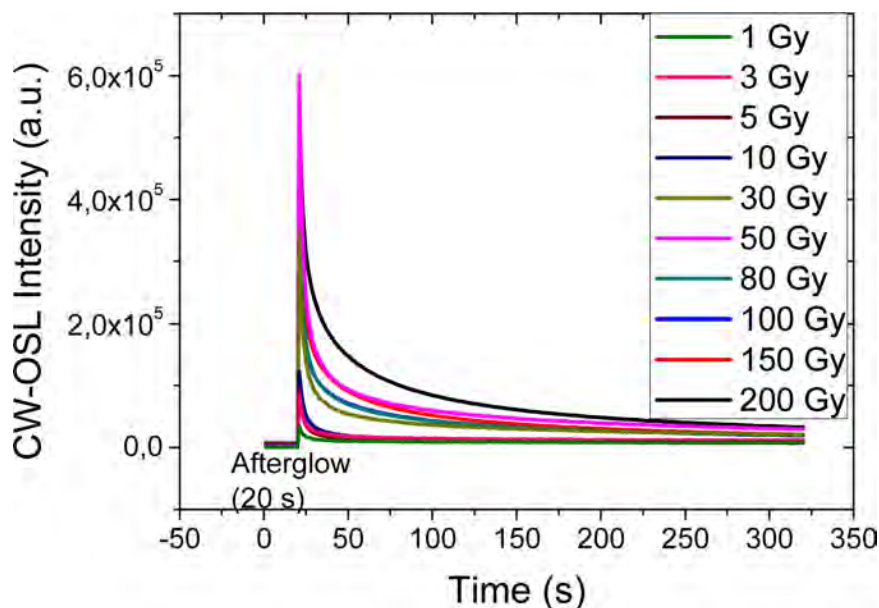


Figure 5: OSL signals response of terbium-doped zinc tetraborate [4 mol%] exposed between 1 and 200 Gy gamma doses of ^{137}Cs Gammacell-3000 Elan self-irradiator.

Cruz-Zaragoza, E
Del Rosario, GC
Hipólito, MG
Marcazzó, J
Hernández A, JM
Camarillo, E
Murrieta S, H

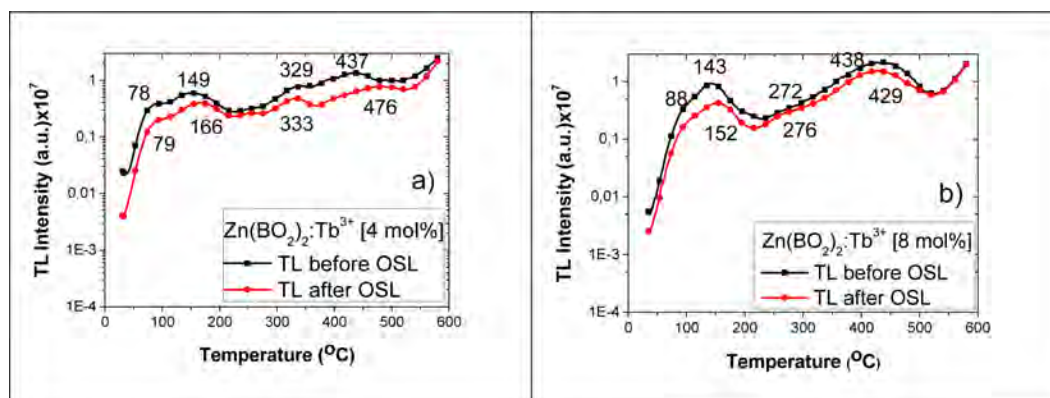


Figure 6: TL glow curves before and after OSL read out of the samples with Tb³⁺, a) 4 mol% and b) 8 mol%, using blue light (497 nm) during stimulation. The gamma-¹³⁷Cs dose was 10 Gy.

number of trapped charges taking place in the OSL process. Followed an increasing stage of the dose response up to 200 Gy, implying that the trapped charge concentration should also grow with dose. Finally, the relationship between OSL and TL traps were analyzed for 4 and 8 mol% of terbium concentration which have the most higher TL and OSL intensities. Figures 6 a, b, shown the TL glow curves before and after OSL measurement was carried out in the samples using blue light (497 nm). All TL peaks (Figure 6 a, b) shifted at higher temperature suggesting some traps were sensitive to OSL stimulation but remain the complex distribution of traps for TL glow curves in the band gap of zinc tetraborate phosphor.

CONCLUSIONS

The optical absorption, radioluminescence (RL), TL and OSL properties of the Zn(BO₂)₂:Tb³⁺ were investigated. The bands of the RL spectra at 372 and 700 nm can be attribute to the intrinsic emission of the structure of the zinc tetraborate. The RL peaks centered at 489 and 546 nm were ascribed to the ⁵D₄ → ⁷F₆ and ⁵D₄ → ⁷F₅ transitions of Tb³⁺ impurity in the lattice of the phosphor. These bands growth as the impurity concentration increases. The TL and OSL properties by using gamma and beta radiation, respectively, shown that the zinc tetraborate doped with terbium present these properties and it is an interesting material deserving further study. The TL traps are in relation to the those of OSL property of this zinc tetraborate. The OSL linear dose-response was between 1 and 10 Gy gamma dose. A good reproducibility and fading of the OSL signals was found. Also the RL and OSL response at different impurity concentration was analyzed and it was found that zinc tetraborate at

higher concentrations of terbium makes more intensity the RL emission and TL intensity and OSL linear response during irradiation.

Radio-Optically-
and Thermally
Stimulated
Luminescence of
Zn(BO₂)₂:Tb³⁺
exposed to Ionizing
Radiation

ACKNOWLEDGEMENTS

We want to acknowledge the technical work from staff: Adriana Tejada, Omar Novelo and Josué Romero (IIM-UNAM) for characterizing our samples using XRD, SEM and EDS. Also thanks Dr. Jesus Roman Lopez (CONACYT and ICN-UNAM) for help in RL measurements. The first author (Guillermina Cedillo) acknowledges the financial support from CONACYT Mexico for the doctoral fellowship number 202043. This work was partially supported by PAPIIT-DGAPA UNAM under project number IN112617.

REFERENCES

- [1] Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Subramanian, J., Venkatraman, B., Amarendra, G., Mandal, A.B. (2014). Thermoluminescence dosimetric characteristics of thulium doped ZnB₂O₄ phosphor. *J. Lumin.* **146**, 295–301.
- [2] Aznar, M.C. (2005). Real-time in vivo luminescence dosimetry in radiotherapy and mammography using Al₂O₃:C. Risø-PhD-12(EN), Denmark.
- [3] Bos, A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instrum. Methods B* **184**, 3-28 (2001).
- [4] Cedillo Del Rosario, G., Cruz-Zaragoza, E., García Hipólito, M., Marcazzó, J., Hernández, J.M.A., Murrieta H.S. (2017). Synthesis and stimulated luminescence properties of Zn(BO₂)₂:Tb³⁺. *Applied Radiation and Isotopes* **127**, 103–108.
- [5] Çetin, A., Kibar, R., Ayvacikli, M., Tuncer, Y., Buchal, Ch., Townsed, P.D., Karali, T., Selvi, S., Can, N. (2007). Optical properties of Tb implantation into ZnO. *Surface & Coatings Technology* **201**, 8534–8538.
- [6] Chen, R., & Pagonis, V. (2011). *Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.
- [7] 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. *J. Lumin.* **179**, 260–264.
- [8] Furetta, C., Kitis, G., Weng, P.S., Chu, T.S. (1999) Thermoluminescence characteristics of MgB₄O₇:Dy,Na. *Nucl. Instrum. Methods A* **420**, 441–445.
- [9] Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Kitis, G. (2000). Dosimetric characterization of a new production of MgB₄O₇:Dy,Na thermoluminescent material. *Applied Radiation and Isotopes* **51**, 243–250.
- [10] Huntley, D.J., Godfrey-Smith, D.I., Thewalt, M.L.W. (1985). Optical dating of sediments. *Nature* **313**, 105–107.

Cruz-Zaragoza, E
Del Rosario, GC
Hipólito, MG
Marcazzó, J
Hernández A, JM
Camarillo, E
Murrieta S, H

- [11] Kazanskaya, V.A., Kuzmin, V.V., Minaeva, E.E., Sokolov, A.D. (1974). Magnesium borate radiothermoluminescent detectors. In Proc. 4th Int. Conf. Luminescence Dosimetry (pp. 581-592). Krakow, Poland.
- [12] Krbetschek, M.R., Trautmann, T. A (2000). spectral radioluminescence study for dating and dosimetry. *Radiat. Meas.* **32**, 853–857.
- [13] Li, J; Zhang, C.X., Tang, Q., Zhang, Y.L., Hao, J.Q., Su, Q., Wang, S.B. (2007). Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and dosimetry properties of novel phosphor $Zn(BO_2)_2:Tb$. *J. Phys. Chem. Solids* **68**,143-147.
- [14] Li, J., Zhang, C., Tang, Q., Hao, J., Zhang, Y., Su, Q., Wang, S. (2008). Photoluminescence and thermoluminescence properties of dysprosium doped zinc metaborate phosphors. *J. Rare Earths* **26**, 203–206.
- [15] McKeever, S.W.S., & Chen R. (1997). Luminescence models. *Rad. Meas.* **27**(5/6), 625-661.
- [16] Olko, P. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry (2010). *Rad. Meas.* **45**, 506–511.
- [17] Petö, Á. (1996). Relative yields of radioluminescence and thermoluminescence in several TL phosphors. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**(1/4), 123–126.
- [18] Petö, Á., Kelemen, A. (1996). Radioluminescence properties of alpha- Al_2O_3 TL doseimeters. *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 139–142.
- [19] Prokic, M. (1980). Development of highly sensitive $CaSO_4:Dy/Tm$ and $MgB_4O_7:Dy/Tm$ sintered thermoluminescent dosimeters. *Nucl. Instrum. Methods* **175**, 83–86.
- [20] Sabharwal, S.C., (1998). Sangeeta. Effect of sodium doping on TL and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single crystals. *J. Crystal Growth* **187**, 253-258.
- [21] Schulman, J.H., Kirk, R.D., West, E.J. (1967). Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry. In Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, US AEC Symposium series CONF-650637 (pp. 113-117). Stanford University, USA.
- [22] Santiago, M., Graseli, C., Caseli, E., Lester, M., Lavat, A., Spano, F. (2001). Thermoluminescence of $SrB_4O_7:Dy$. *Phys. Stat. Sol. (a)* **185**(2), 285–289.
- [23] Santiago, M., Lester, M., Caseli, E., Lavat, A., Ges, A., Spano, F., Kessler, C. (1998). Thermoluminescence of sodium borates compounds containing copper. *J. Mater. Sci. Letters* **17**, 1293–1296.
- [24] Takenaga, M., Yamamoto, O., Yamashita, T. (1980). Preparation and characteristics of $Li_2B_4O_7:Cu$ phosphor. *Nucl. Instrum. Methods* **175**, 77–78.