



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y análisis de las propiedades de luminiscencia, térmica y ópticamente,
estimulada de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Quím. Osiel Legorreta Alba

Tutor: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., FEBRERO, 2019



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.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría (número de becario: 604038).

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por su dirección, discusión y apoyo durante la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. David Díaz, de la Facultad de Química, por permitirme realizar en su laboratorio la síntesis por el método asistido por solución y también el uso de su equipo para la caracterización estructural mediante la difracción de rayos X de los compuestos estudiados en este trabajo.

Al Dr. Enrique Camarillo García, del Instituto de Física, por permitirme realizar en su laboratorio las medidas de absorción óptica.

Al Mtro. Rafael Iván Puente Lee, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la USAII de la Facultad de Química, por los análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X de las muestras.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer, del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su colaboración para los análisis de termogravimetría.

Al Dr. Jesús Román López, de Cátedra CONACYT en el Instituto de Ciencias Nucleares, por su apoyo en algunas medidas realizadas con el equipo Lexsyg Research TL/OSL.

Al Dr. Julián Marcazzo, del Instituto de Física Arroyo Seco y del Cificen-Conicet, por su apoyo para la obtención de las medidas de radioluminiscencia.

Al Dr. Adolfo E. Cordero Borboa, del Instituto de Física, por su disposición a la discusión de este trabajo.

A los miembros del jurado, por sus valiosas observaciones durante el proceso de revisión de este trabajo.

“Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (proyecto IN112617). Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida”.

ÍNDICE

	Página
Planteamiento del problema.....	i
Objetivo.....	ii
Resumen.....	iii
Introducción.....	vi
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	
1. El estado cristalino.....	1
2. Defectos en cristales.....	3
2.1 Defectos intrínsecos.....	4
2.2 Defectos extrínsecos.....	6
2.2.2 Elementos de tierras raras.....	8
3. Teorías de bandas de energía.....	10
4. Interacción de la radiación ionizante con la materia.....	13
4.1 Defectos producidos.....	14
5. Luminiscencia.....	17
5.1 Termoluminiscencia.....	18
5.1.1 Modelo de una trampa-un centro de recombinación.....	21
5.2 Luminiscencia ópticamente estimulada.....	24
5.2.1 Modelo de una trampa-un centro de recombinación.....	25
5.3. Radioluminiscencia.....	28

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Síntesis de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$	30
1.1 Método cerámico.....	33
1.2 Método asistido por solución.....	34
2. Caracterización de los compuestos obtenidos.....	34
3. Tratamiento térmico de recocido de las muestras.....	36
4. Condiciones de medidas de termoluminiscencia, radioluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.....	36

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización estructural y morfológica.....	39
1.1 Difracción de rayos X por el método difractométrico de polvos.....	39
1.2 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.....	46
2. Termoluminiscencia.....	53
2.1 Influencia del método de síntesis sobre la curva de brillo.....	53
2.2 Reproducibilidad del método de síntesis.....	58
2.3 Efecto de la concentración de Dy^{3+}	61
2.4 Influencia de la temperatura de sinterizado.....	67
2.5 Tratamiento térmico de pre-irradiación.....	73
2.6 Respuesta termoluminiscente.....	74
3. Radioluminiscencia.....	87
3.1 Respuesta radioluminiscente.....	87

3.2 Espectros de radioluminiscencia.....	88
4. Luminiscencia ópticamente estimulada.....	92
 CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	
1. Conclusiones.....	102
Perspectivas.....	105
 ANEXOS	
Anexo A Comparación de las curvas de brillo de las fases $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ (1.0 % molar), $Mg_2B_2O_5:Dy^{3+}$ (1.0 % molar) y $DyBO_3$	106
Anexo B. Parámetros cinéticos de la curva TL del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizado por el método asistido por solución.....	109
Anexo C. Espectros de absorción óptica del MgB_4O_7 y $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ (1.0, 4.0 % molar) sintetizados tanto por el método cerámico como también por el método asistido por solución.....	111
Anexo D. Representación esquemática de la constitución del equipo Lexsyg Research TL/OSL.....	114
Referencias.....	118

Planteamiento del problema

En el grupo de investigación del Laboratorio de Luminiscencia en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M., se han estudiado las propiedades de termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés) de diversos materiales, entre ellos principalmente halogenuros alcalinos, diamantes y sólidos cristalinos más complejos como las perovskitas. Recientemente, se ha iniciado la investigación de las propiedades luminiscentes de boratos, como es el caso del metaborato de zinc. Este compuesto, cuando se impurifica con iones Ce^{3+} y Tb^{3+} , ha mostrado interesantes propiedades de luminiscencia térmica y ópticamente estimulada, las cuales resultan prometedoras en aplicaciones de dosimetría de radiación ionizante [Cedillo del Rosario, G., 2017]. Siguiendo con el estudio de los boratos, se planteó la idea de investigar las propiedades de TL y OSL del MgB_4O_7 cuando se impurifica con iones de Dy^{3+} . El estudio del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ resulta interesante debido a que es un material cercanamente equivalente con el tejido biológico, que presenta alta sensibilidad, un solo pico de TL en $\sim 200^\circ\text{C}$, con linealidad de su curva dosis-respuesta en un amplio intervalo de dosis, buena reproducibilidad y bajo desvanecimiento de su señal TL. En la actualidad, aunque los trabajos relacionados con el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ han seguido orientados en la evaluación de las condiciones de síntesis óptimas para obtener buenas propiedades dosimétricas, también se han centrado en determinar la influencia que sus características estructurales tienen sobre sus propiedades luminiscentes. En este sentido, sabiendo que las características de un material dependen en gran medida de su método de obtención, se decidió estudiar las propiedades de TL y OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ cuando es sintetizado por dos rutas diferentes: el método cerámico y un método asistido por solución.

Objetivo

El objetivo del presente trabajo consiste en estudiar las propiedades de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ cuando es sintetizado por el método cerámico y por un método asistido por solución.

Para cumplir este objetivo, se siguió la estrategia experimental descrita a continuación:

- Sintetizar el MgB_4O_7 y el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ tanto por el método cerámico como también por el método asistido por solución.
- Caracterizar estructuralmente, mediante difracción de rayos X, los materiales obtenidos.
- Determinar la morfología, a través de microscopía electrónica de barrido, del MgB_4O_7 cuando es obtenido por ambas rutas de síntesis.
- Corroborar, mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, la presencia del Dy^{3+} dentro de la matriz de MgB_4O_7 .
- Exponer a radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) los compuestos obtenidos y, posteriormente, medir su respuesta térmicamente estimulada con la finalidad de:
 - (i) determinar propiedades como: dosis-respuesta, reproducibilidad de la señal y desvanecimiento.
 - (ii) establecer la influencia de: la concentración de Dy^{3+} , un tratamiento térmico de recocido y un tratamiento térmico de sinterizado.
- Obtener los espectros de radioluminiscencia de los materiales sintetizados.
- Irradiar con radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) los compuestos sintetizados y, posteriormente, medir su respuesta ópticamente estimulada con los propósitos de obtener su curva dosis-respuesta y de establecer la influencia que, sobre esta respuesta, tienen tanto la luz de estimulación como también los filtros de detección.

Resumen

Se presentan las propiedades de termoluminiscencia (TL) y de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés) del MgB_4O_7 impurificado con Dy^{3+} cuando es previamente expuesto a radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Este fósforo fue sintetizado, tanto por el método cerámico (MC) como también por un método asistido por solución (MAS), utilizando diferentes concentraciones de impureza ($\text{Dy}^{3+} = 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ y 4.0 % molar). La formación de la matriz cristalina fue determinada mediante análisis de difracción de rayos X. Los resultados de microscopía electrónica de barrido mostraron diferencias morfológicas en la matriz cristalina obtenida por el MC y por el MAS. Se encontró que tanto las propiedades termoluminiscentes como también las de OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ dependen del método de síntesis.

En cuanto a los experimentos de TL se encontró que la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MC consiste de un pico intenso en ~ 200 °C y otros dos de menor intensidad en ~ 284 y ~ 356 °C. Cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es sintetizado por el MAS la estructura de su curva de brillo consiste de un pico de intenso localizado entre 323 y 336 °C junto con otros dos picos de menor intensidad en ~ 195 y ~ 124 °C. Se determinó que independientemente de la ruta de síntesis, cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es sinterizado su respuesta TL disminuye a medida que la temperatura de este tratamiento térmico aumenta. En cuanto a la estructura de la curva de brillo, se encontró que para el compuesto obtenido por el MAS, el sinterizado la modifica de tal manera que conforme la temperatura de este tratamiento térmico se incrementa tiende a adquirir una forma cada vez más parecida a la que presenta la curva del compuesto sintetizado por el MC. La mayor sensibilidad de la matriz cristalina se alcanza cuando al ser sintetizada por MC y MAS se impurifica con concentraciones de Dy^{3+} correspondientes a 1.0 % y 4.0 %, respectivamente. Para

$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizados por MC y MAS, respectivamente, se evaluó su respuesta TL en función de la temperatura del tratamiento térmico de recocido (entre 100 y 550 °C) y de la dosis de radiación (en intervalos de 1 mGy a 2 Gy y de 1 Gy a 100 Gy utilizando, en cada intervalo, diferentes equipos para leer la respuesta TL). También, se determinó la reproducibilidad y estabilidad con el tiempo de almacenamiento de la respuesta TL. En relación al tratamiento térmico de recocido se encontró que la mayor sensibilidad para $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y para $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) se alcanza cuando son calentados, durante 30 min, a 500 y 450 °C, respectivamente. Las medidas de la respuesta de TL en función de la dosis mostraron que la región lineal del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) va desde 1 mGy hasta 750 mGy, en el intervalo de 1 mGy a 2 Gy, y de 1 a 20 Gy, en el intervalo de 1 a 100 Gy. Para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) se encontró una región lineal desde 1 mGy hasta 500 mGy, en el primer intervalo y de 1 a 100 Gy en el segundo intervalo. En cuanto a la reproducibilidad de la respuesta, los valores de los coeficientes de variación de los compuestos sintetizados por el MC y por el MAS fueron 1.45 % y 0.18 %, respectivamente, los cuales se consideran aceptables ya que son menores al valor de 7.5 % que ha sido establecido como un límite que permite determinar si un material es útil como detector de radiación ionizante. En los experimentos de la estabilidad de la respuesta de TL durante el tiempo de almacenamiento, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) obtenido por el MC mostró una pérdida de su señal de ~2.5 % al cabo de 30 días mientras que, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) presentó una disminución del ~62 % en el mismo intervalo de tiempo.

Los experimentos de radioluminiscencia (RL) mostraron que los espectros de emisión de RL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, independientemente del método de síntesis, se encuentran formados por una banda ancha centrada en ~375 nm junto con dos bandas bien

definidas ubicadas en ~480 y ~570 nm. La banda en ~375 fue asociada a una emisión intrínseca de la matriz cristalina mientras que, se determinó que las bandas en ~480 y ~570 nm son debidas a transiciones $^4F_{9/2}$ - 6H_J del ión Dy^{3+} . La intensidad de la respuesta RL se incrementa a medida que aumenta la concentración de Dy^{3+} dentro de la matriz de MgB_4O_7 . El $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ sintetizado por el MAS mostró una respuesta RL de mayor intensidad en relación al $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ obtenido por el MC.

En los experimentos de OSL se encontró que cuando el $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ es estimulado con luz de un diodo IR, el compuesto sintetizado por el MAS presenta una sensibilidad mayor en relación al compuesto obtenido por el MC. Al ser estimulado con luz IR, la curva OSL del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$, ya sea sintetizado por el MC o por el MAS, puede ser modelada utilizando una ecuación con dos términos exponenciales, uno de decaimiento rápido y el otro de decaimiento lento. El $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ puede ser útil en la detección de radiación β ($^{90}Sr/^{90}Y$) utilizando el fenómeno de la OSL cuando es estimulado con luz IR.

Independientemente del método de síntesis, el $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ no responde adecuadamente cuando es estimulado con luz correspondiente al intervalo azul del espectro electromagnético.

Introducción

La luminiscencia es un fenómeno que involucra la emisión de luz por un material el cual ha sido excitado o ionizado a través de la absorción de energía de una fuente de excitación y, posteriormente, se ha estimulado para hacerlo regresar a su estado basal. Dependiendo de la fuente de estimulación, la luminiscencia es clasificada de diferentes maneras [McKeever, S.W.S., 1985]. En este trabajo se abordará, en particular, el fenómeno de la luminiscencia cuando el material (históricamente llamado fósforo) es térmicamente estimulado, lo cual se conoce como termoluminiscencia (TL), y ópticamente estimulado, lo cual se conoce como luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés). Para tener un panorama general del desarrollo de la TL y de la OSL, en particular en aplicaciones de dosimetría de radiación ionizante, a continuación se presenta una breve reseña histórica. Aunado a esto, se expone una revisión en relación al estudio de las propiedades de TL y de OSL, enfocadas a aplicaciones de dosimetría, del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ el cual es el material de estudio esta tesis.

El fenómeno de TL también conocido, quizá más adecuadamente, como luminiscencia térmicamente estimulada se conoce desde el siglo XVII cuando Robert Boyle reportó [Boyle, R., 1663] a la Real Sociedad de Londres el brillo que era emitido por un diamante cuando lo sostenía durante en buen rato sobre una parte cálida de su cuerpo. Este fenómeno no encontró una interpretación propia por alrededor de tres cuartos de siglo hasta que, en 1738, Du Fay propuso [Du Fay C.F., 1738] la primera comprensión clara de esta observación, mostrando que este tipo de emisión era, de hecho, una fosforescencia retrasada. Posteriormente, el descubrimiento de los rayos X, hecho por Röntgen en 1895 [Röntgen, W.C., 1895], dio un estímulo adicional a los trabajos sobre TL. A pesar de los

numerosos estudios en relación a este fenómeno, medidas de TL en la forma de curva de brillo fueron quizá llevadas a cabo por primera vez entre 1925 y 1930 por Urbach y Frisch en el Instituto Przibram en Vienna [Scharmman A, *et al.*, 1971]. Subsecuentemente, las bases teóricas acerca de las curvas de brillo fueron dadas por primera ocasión en 1945 por Randall y Wilkins [Randall, J.T., Wilkins, M.H.F. 1945]. Enseguida, una modificación de esta teoría fue hecha por Garlick y Gibson [Garlick, G.F.J.; Gibson, A.F., 1948].

La utilidad del fenómeno de TL, principalmente en dosimetría de radiación ionizante, cobró un gran auge en el periodo posterior a la segunda guerra mundial debido al rápido incremento del uso de fuentes de radiación y reactores tanto en el campo militar como también en el campo civil [Oberhofer M. and Scharmman A., 1981]. Esto condujo al desarrollo de materiales que detectaran de manera cada vez más adecuada los niveles de radiación a los que se encontraba expuesto el ser humano, con la finalidad de minimizar los riesgos sobre su salud. En general, se considera que un material es ideal para dosimetría TL y de OSL si cuenta con las siguientes características [Furetta C., 2003]:

- Relación lineal entre la respuesta y la radiación absorbida en el intervalo de dosis de interés.
- Baja dependencia de la TL u OSL en función de la energía de fotón.
- Estabilidad de la información almacenada, es decir, bajo desvanecimiento tanto térmico como también óptico.
- Alta sensibilidad a la radiación.
- Curva de brillo de estructura sencilla, con TL máxima situada entre 180 y 250 °C.
- Reproducibilidad de su señal durante diferentes ciclos de irradiación-lectura.
- Homogeneidad dentro de un lote.

- Buena resistencia a factores ambientales.
- Bajo límite de detección.

Se debe señalar que no hay ningún material que cumpla con todas las características anteriormente mencionadas. No obstante, se han encontrado fósforos como LiF [Daniels *et al.*, 1953], CaF₂ [Ginther y Kirk, 1957] y Li₂B₄O₇ [Schulman, J.H., *et al.*, 1965] con características adecuadas para propósitos dosimétricos.

Aunque la TL es el fenómeno preferido para el estudio de las propiedades dosimétricas de un material, la OSL también resulta adecuada para este propósito por lo que en años recientes ha cobrado gran importancia, sobre todo por sus ventajas ante la TL [Chen, R., 2001]. A pesar de esto, pocos materiales han sido estudiados en relación a sus características de OSL por lo que, esta investigación trata de aportar conocimientos acerca, precisamente, de las propiedades de OSL del MgB₄O₇:Dy³⁺.

Aunque resulta difícil identificar cuándo se describieron en la literatura los primeros estudios de OSL, ciertamente el fenómeno fue insinuado por Edmond Becquerel en 1843 y, posteriormente, Henri Becquerel en 1883 quienes observaron que la fosforescencia del ZnS y CaS era abatida cuando se exponían a iluminación infrarroja después de ser sometidos a una fuente de radiación ionizante [Yukihara, E.G.; McKeever, S.W.S., 2011]. Existen dos sucesos de gran relevancia que contribuyeron al establecimiento de la OSL como una herramienta en dosimetría de radiación ionizante:

El primero, fue el trabajo realizado por Huntley y colaboradores [Huntley, D.J. *et al.*, 1985] quienes usaron la OSL del cuarzo natural para estimar la dosis absorbida por este material en el medio ambiente natural. La importancia de dicho trabajo, desde el punto de vista de la dosimetría de radiación, consiste en que demostró que la OSL puede ser utilizada

en materiales aislantes para determinar la dosis de radiación absorbida a lo largo de mucho tiempo.

El segundo, se refiere al desarrollo del $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ el cual es el único material que ha sido exitosamente comercializado para aplicaciones de dosimetría de radiación utilizando la OSL. A raíz de estos dos sucesos, se ha estudiado algunos materiales útiles en OSL entre los cuales se encuentran el MgS , CaS , SrS y SrSe impurificados con diferentes elementos de tierras raras tal como Ce , Sm y Eu [Mckeever, S.W.S., 2001]. Aunque estos materiales presentaron alta sensibilidad a la radiación ionizante así como también una gran eficiencia al ser estimulados con luz infrarroja, mostraron la desventaja de sufrir un desvanecimiento significativo de su señal luminiscente a temperatura ambiente como consecuencia de la recombinación de portadores de carga atrapados en trampas superficiales. Otra desventaja que presentan estos fósforos es un número atómico efectivo muy alto por lo que exhiben una fuerte dependencia de su respuesta OSL en función de la energía de fotón, lo cual es inaceptable para su uso en dosimetría personal. Debido a estas desventajas, nuevos materiales continúan siendo estudiados.

La importancia del desarrollo de dosímetros novedosos, particularmente de estado sólido, ha llegado a tal punto que, hoy en día, los científicos en alrededor de 25-30 países están comprometidos en la investigación de nuevos materiales para dosimetría de estado sólido [Oberhofer M., Scharmann A., 1981]. En relación a esto, ejemplos de tales materiales los constituyen los boratos, los cuales son considerados importantes compuestos luminiscentes que, entre otras propiedades interesantes, presentan excelente estabilidad térmica y química, síntesis simple, materiales de partida baratos y bajo número atómico. Particularmente, el metaborato de zinc, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ es un material con atractivas propiedades luminiscentes cuando se impurifica con iones de Tb^{3+} y Ce^{+3} [Cedillo del Rosario, G.,

2017]. Continuando con el estudio de las propiedades luminiscentes de los boratos, en el presente trabajo se reportan algunas características de TL y OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ cuando es sintetizado por el método cerámico y por un método asistido por solución.

Se debe mencionar que, hasta donde el autor de este trabajo ha investigado, las propiedades de OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ no han sido reportadas. No obstante, sus propiedades de TL han sido ampliamente investigadas. El origen del interés del estudio de la TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ surge a raíz de que la matriz cristalina presenta un número atómico efectivo (Z_{eff}) cercano al del tejido biológico suave ($Z_{eff}=7.4$), lo cual en general implica una baja dependencia de la energía de fotón [Souza *et al.* 2015]. El hecho de que se estudien las propiedades TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ y no las propiedades TL únicamente del MgB_4O_7 es resultado de que este último compuesto presenta poca sensibilidad. Debido a este inconveniente, y sabiendo [Tolga Depci *et al.*, 2010] que la adición a la matriz anfitriona de pequeñas cantidades de otros iones (particularmente de tierras raras) incrementa su luminiscencia, fue que se decidió impurificarlo con Dy.

Los primeros estudios de las propiedades de TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ fueron realizados por Hitomi y colaboradores [Hitomi *et al.*, 1971]. Posteriormente, se continuaron en el Instituto Boris Kidric de Ciencias Nucleares en Belgrado, Yugoslavia. En ellos, Prokic reportó [Prokic, M.S., 1980] atractivas características las cuales incluyeron alta sensibilidad, curva de brillo simple, equivalencia con el tejido, bajo desvanecimiento, ninguna necesidad de recocido e insensibilidad a la luz, por lo que se consideró como un material prometedor en dosimetría personal. Sin embargo, estudios posteriores revelaron una alta variación en su sensibilidad [Driscoll *et al.*, 1981], desvanecimiento de su señal inducido por la luz [Driscoll *et al.*, 1981; Prokic, 1982] y un considerable desvanecimiento de su respuesta a temperatura ambiente [Barbina *et al.*, 1981; Barbina *et al.*, 1982]. En

estudios subsecuentes, Oduko junto con su equipo de trabajo descubrieron [Oduko *et al.*, 1984] que la curva de brillo del material no era tan simple como inicialmente había sido reportado por Prokic [Prokic, M.S., 1980] ya que debajo de 300 °C estaba compuesta de al menos cinco picos. Posteriormente, Campos y Fernandes encontraron [Campos, L.L.; Fernandes Filho, O.O, 1990] en pellets de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ características dosimétricas adecuadas entre las que destaca la reproducibilidad de su respuesta TL hasta en 20 ciclos de irradiación-lectura. Por su parte, Shahare y colaboradores determinaron [Shahare *et al.*, 1993] que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ es un material altamente sensible que presenta una buena respuesta lineal y una bajo desvanecimiento de su señal termoluminiscente. Además, en 1993 Prokic encontró que el desvanecimiento del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ anteriormente observado podía reducirse cambiando el método de síntesis [Prokic, M.S., 1993].

De lo expuesto anteriormente queda claro que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ es un material prometedor en el campo de la dosimetría, sin embargo, a lo largo del tiempo ha existido discordancia entre los investigadores acerca de sus propiedades de TL. En la actualidad, los trabajos relacionados con el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ aunque han seguido enfocados en evaluar las condiciones óptimas de un material altamente sensible [Subanakov *et al.*, 2014] también se han centrado en determinar la influencia que presentan sus características estructurales, como por ejemplo el tamaño de partícula [Lochab *et al.*, 2007], sobre sus propiedades dosimétricas. En este contexto, sabiendo [Tolga Depci *et al.*, 2010] que las características de un material dependen fuertemente de su método de obtención, resulta interesante evaluar las propiedades de TL y OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ cuando se obtiene por diferentes rutas de síntesis.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordan algunos elementos teóricos útiles para la comprensión del análisis de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis. Estos elementos comprenden algunos conceptos tales como el estado cristalino y los defectos que en él se forman, la teoría de bandas de energía, la interacción de la radiación ionizante con la materia y, finalmente, la luminiscencia, particularmente la termoluminiscencia, la radioluminiscencia y la luminiscencia ópticamente estimulada.

1. El estado cristalino

Un cristal o red cristalina se define como todo aquel cuerpo que es obtenido en su totalidad por la repetición traslacional, periódica, tridimensional e infinita de un módulo mínimo material (*mmm*) el cual es más comúnmente conocido como motivo. Entiéndase por *mmm* la mínima porción de materia tal que por su reproducción traslacional, periódica e infinita a lo largo de tres direcciones independientes se construye la red cristalina [Legorreta-Alba, O., 2015].

El entendimiento estructural de un cristal (figura I.1 (a)) se puede realizar mediante un proceso de abstracción, pasando de una concepción material de los cuerpos a una concepción matemática; de conjuntos de átomos a puntos. Para esto, cuando a cada *mmm* de la red cristalina (un Cl^- y un Na^+ en el esquema de la figura I. 1 (b)) se le asocia, mediante una regla de asociación, un punto (P), que en Cristalografía se denomina “punto de red”, se consigue la denominada “red puntual” (figura I.1 (c)). Esta regla de asociación establece que siempre que se tome un *mmm*, la distancia, dirección y sentido de asociación entre éste y su punto de red deben de ser los mismos. Una vez obtenida la red puntual, se

establece un marco de referencia que se construye con tres vectores linealmente independientes que cumplen con la regla de la mano derecha y que van de un punto de red a su punto de red vecino más cercano. A tales vectores se les llama “vectores unidad” \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 y \mathbf{c}_0 , los cuales generan un paralelepípedo denominado “celda unidad” (figura I. 1 (c)). A los ángulos α , β y γ entre los vectores unidad ($\alpha \neq \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$; $\beta \neq \mathbf{a}_0, \mathbf{c}_0$; $\gamma \neq \mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0$) y a las magnitudes $|\mathbf{a}_0|$, $|\mathbf{b}_0|$ y $|\mathbf{c}_0|$ de estos tres vectores se les conoce como “parámetros de red”. Aunque el número de celdas unidad que se pueden generar para estudiar los cristales es una infinidad, Augusto Bravais demostró formalmente en 1848 que bastan 14 diferentes celdas unidad para describir todas las redes cristalinas que se conocen. Estas celdas unidad pueden ser agrupadas en siete sistemas cristalinos, según ciertas condiciones geométricas basadas en sus parámetros de red [Cullity, B.D., 1978].

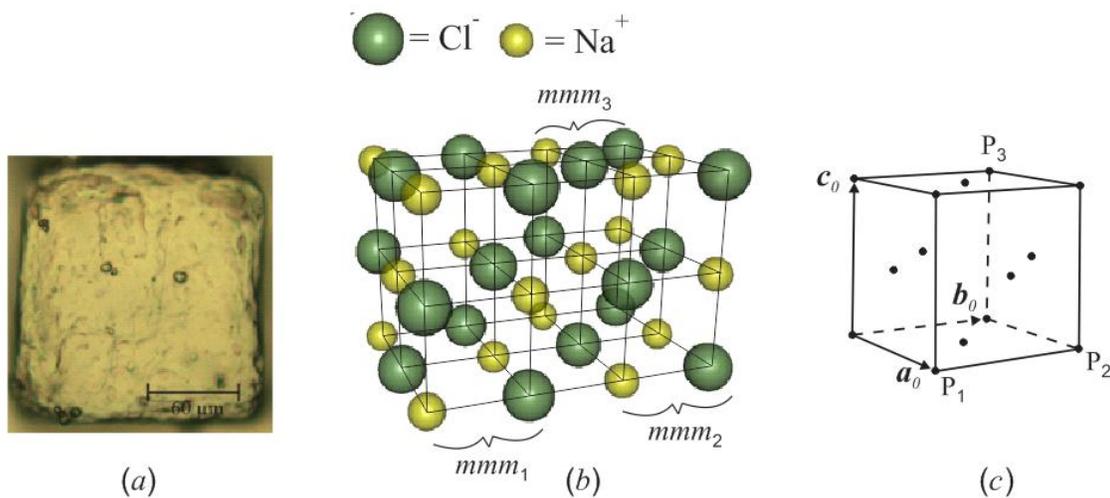


Figura I.1 (a) Monocristal de NaCl visto al microscopio de epifluorescencia; (b) esquema de parte de la red cristalina del NaCl, con tres mmm 's marcados (mmm_1 , mmm_2 y mmm_3); (c) parte de la red puntal del NaCl, incluyendo los puntos de red (P_1, P_2 y P_3) asociados a mmm_1 , mmm_2 y mmm_3 , respectivamente (modificado de: Legorreta-Alba, O., 2015).

2. Defectos en cristales

Un defecto cristalino puede ser definido como la ausencia de la periodicidad en el arreglo de la red cristalina. En un cristal, existen diferentes tipos de defectos cristalinos los cuales pueden ser clasificados, en función de su dimensionalidad, como [Tilley, R.J.D., 2008]: puntuales (adimensionales, en el sentido de que ocupan una posición aislada en la red cristalina); lineales (unidimensionales); superficiales (bidimensionales) y; volumétricos o extendidos (tridimensionales). En particular, los defectos puntuales, a su vez, se dividen en *intrínsecos* (p. ej. vacancias, defectos Schottky y defectos Frenkel), los cuales no originan cambios en la composición química del cristal; y *extrínsecos* (p. ej. impurezas sustitucionales e intersticiales), que ocasionan modificaciones en la composición química de la red cristalina. Estos defectos también son denominados *estequiométricos* y *no estequiométricos*, respectivamente.

En el caso de los defectos extrínsecos, son resultado de la presencia, durante el crecimiento del cristal, de partículas de diferente naturaleza a las que conforman la red cristalina.

Por su parte, los defectos cristalinos intrínsecos son resultado de razones puramente termodinámicas. La tercera ley de la termodinámica, la cual establece que no se puede alcanzar una temperatura de 0 K, impide la existencia de cristales sin imperfecciones. Esto es resultado de que, a cualquier temperatura superior al cero absoluto, las partículas (átomos, iones o moléculas) que conforman un cristal, se mueven azarosamente fuera de su posición normal de red. Como resultado de que las partículas oscilan sin atenerse a una estricta concordancia es posible que una redistribución de la energía procedente de sus

oscilaciones ocasiona una fluctuación energética necesaria para generar algún defecto. [Gueguzin, Y.E., 1983].

A continuación, se dará una explicación un poco más detallada acerca de algunos defectos intrínsecos y extrínsecos.

2.1 Defectos intrínsecos

Una vacancia es un defecto intrínseco que consiste de la ausencia de una partícula en su posición normal de red. En cristales iónicos, por ejemplo el NaCl, las vacancias son de dos tipos: catiónicas, donde se tiene la ausencia de cationes, y aniónicas, donde se tiene la ausencia de aniones. Como consecuencia del “principio de neutralidad de la carga a gran escala”, el cual establece que en un sistema la suma de las cargas positivas debe de ser igual a la suma de las cargas negativas, el exceso de carga positiva o negativa que resulta de la formación de una vacancia de anión o de catión, respectivamente, debe de ser compensado de algún modo. Una manera de compensar tal exceso es mediante la formación de una vacancia del ión de carga contraria. Tal situación fue investigada por primera vez por Schottky y Wagner [Tilley, R.J.D., 2008] cuyas ideas, presentadas en 1931, detallan el proceso de producción de pares de vacancias. Actualmente, a los defectos que surgen de la población balanceada de vacancias de anión y de catión en cualquier cristal se les conoce como *defectos Schottky* (figura I.2). Entiéndase por población balanceada, al conjunto de vacancias de anión y de catión resultante de mantener la electroneutralidad eléctrica del cristal. Como ejemplos, en Al_2O_3 un defecto Schottky está formado por dos vacancias de catión y tres vacancias de anión mientras que en NaCl está formado por un par vacancia de catión-vacancia de anión.

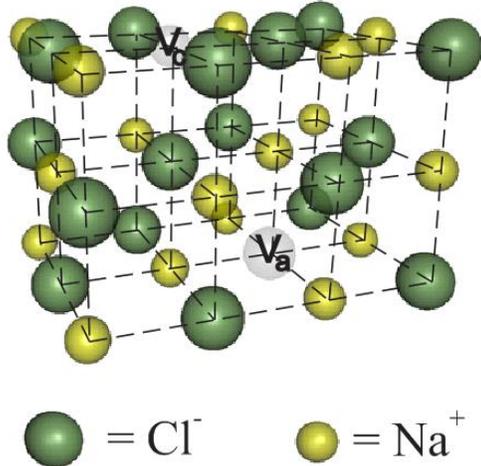


Figura I.2

Representación esquemática de una porción de la red cristalina del NaCl en donde se ilustra un defecto Schottky, formado por un par vacancia de catión (V_c)-vacancias de anión (V_a)

La concentración de defectos Schottky (n_s) en un cristal puede calcularse utilizando la siguiente ecuación [Smart, E.L.; Moore, A.E., 2005]:

$$n_s \approx N \exp(-\Delta H_s / 2RT) \quad (1)$$

donde: ΔH_s , es la entalpía requerida para formar un mol de defectos Schottky; N , es el número de pares catión-anión en el cristal ideal; R , es la constante de los gases y; T , es la temperatura absoluta.

Otro tipo de defecto intrínseco está relacionado con la existencia de partículas en sitios de red normalmente vacíos, los cuales se conocen como intersticios. Este tipo de defectos se denomina *defecto Frenkel* ya que, precisamente, fue Frenkel [Tilley, R.J.D., 2008] quien sugirió por primera vez su existencia. Estructuralmente, están constituidos (figura 1.3) tanto por una partícula de la red cristalina ubicada en un intersticio del cristal como también por la vacancia que deja tras su movimiento. En cristales iónicos, un defecto Frenkel puede ser de naturaleza catiónica o aniónica, dependiendo del ión que se mueve fuera de su posición normal de red. Se debe mencionar que la energía necesaria para formar un defecto Frenkel de tipo aniónico es mayor que la energía necesaria para formar un

defecto Frenkel de tipo catiónico. Esto es resultado de que es más difícil que un anión, en relación a un catión, ocupe una posición intersticial como consecuencia de su mayor tamaño. Debido a esto, la concentración de defectos Frenkel catiónicos suele ser mayor a la concentración de defectos Frenkel aniónicos. Ya que los iones se mueven internamente, la formación de un defecto Frenkel no genera problemas en la electroneutralidad del cristal.

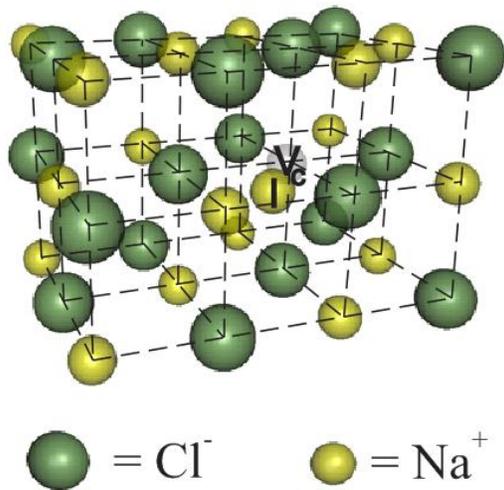


Figura I.3

Esquema de una porción de la red cristalina del NaCl en donde se representa un defecto Frenkel catiónico formado por un catión intersticial (I) más su vacancia asociada (V_c).

La concentración de defectos Frenkel (n_F) puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación [Smart, E.L.; Moore, A.E., 2005]:

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp(-\Delta H_F/2RT) \quad (2)$$

donde: N , es el número de sitios de red en el cristal ideal; N_i , es el número de sitios intersticiales disponibles; ΔH_F , es la entalpía requerida para formar un mol de defectos Frenkel; R , es la constante de los gases y; T , es la temperatura absoluta.

2.2 Defectos extrínsecos

En un cristal iónico, la incorporación de un ión de diferente naturaleza a la de los iones que lo forman se puede realizar de dos maneras diferentes: *intersticialmente*, es decir,

colocándose en sitios generalmente vacíos en el cristal o, *sustitucionalmente*, es decir, ocupando posiciones normales de red (figura I.4). Si el ión que se incorpora tiene una carga mayor a la del ión que reemplazó, el desequilibrio producido en la neutralidad eléctrica de la red cristalina debe ser compensado de alguna manera. Por ejemplos, incorporando un ión de carga opuesta que neutralice el exceso de carga o mediante la formación de vacancias del ión que ha sido reemplazado. Este tipo de vacancias, conocidas como vacancias extrínsecas, juegan un papel muy importante, como se verá con mayor detalle más adelante en este texto, en la estabilización de defectos electrónicos formados por la interacción entre un cristal y la radiación ionizante.

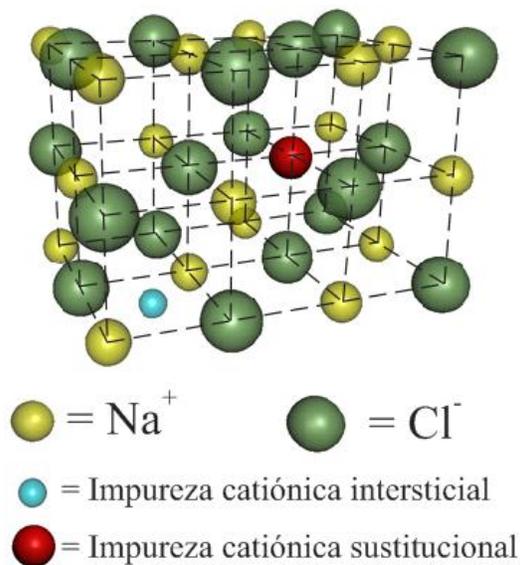


Figura I.4

Representación esquemática de la red cristalina del NaCl en la que se muestra tanto la incorporación de una impureza cationica intersticial como también la incorporación de una impureza cationica sustitucional.

La introducción de impurezas, ya sea sustitucional o intersticialmente, afecta las propiedades de un material. Particularmente, la incorporación de iones ópticamente activos, como es el caso de los iones de las tierras raras, influye en las propiedades de luminiscencia de los materiales. El hecho de que los iones de tierras sean ópticamente activos es resultado de que presentan su capa *4f* incompleta, como se verá con mayor detalle a continuación.

2.2.1 Elementos de tierras raras

La Unión Internacional de Química pura y aplicada (IUPAC, por su siglas en inglés) define como elementos de tierras raras a un conjunto de 17 elementos químicos de la tabla periódica, específicamente a los 15 elementos 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), iterbio (Yb) y lutecio (Lu)) más el escandio (Sc) y el itrio (Y). El Sc y el Y son considerados elementos de tierras raras ya que tienden a ocurrir en los mismo depósitos minerales que los lantánidos y exhiben propiedades químicas similares [Borges De Lima, I.; Leal Filho, W., 2016]. En el caso de los lantánidos, tienen la característica que, después del La, presentan una configuración electrónica en la cual el nivel de energía $4f$ comienza a ocuparse, $[\text{Xe}]4f^n6s^2$. La carga iónica más estable que presentan los lantánidos es $3+$. No obstante, se conoce que algunos elementos como el Sm, Eu y Tm también pueden estabilizar una carga $2+$ mientras que Ce, Tb y Pr pueden encontrarse como iones $4+$ cuando son incorporados en alguna matriz cristalina [Pérez-Cruz, L., 2016].

En la siguiente figura, se presenta una parte del diagrama de niveles de energía que se originan de una configuración $[\text{Xe}]4f^n$ de los iones lantánidos trivalentes. En este diagrama, los niveles de energía a partir de los cuales se producen transiciones luminiscentes se han marcado en rojo mientras que, los niveles correspondientes al estado base se encuentran resaltados en color azul. Del análisis de este diagrama se encuentra que las propiedades ópticas de los iones lantánidos se originan principalmente de transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$. Aunque estas transiciones están prohibidas por las reglas de selección de Laporte [Lalanne, J.R. *et al.*, 1999], las cuales no permiten que transiciones

electrónicas con la misma paridad se efectúen ($\Delta J = 0$), la mezcla de los niveles de energía que corresponden a los orbitales $5d$ y $4f$, como resultado de la pérdida de la simetría del entorno de coordinación de los iones, produce estados con paridades no definidas lo que ocasiona que la transiciones $f-f$ puedan efectuarse.

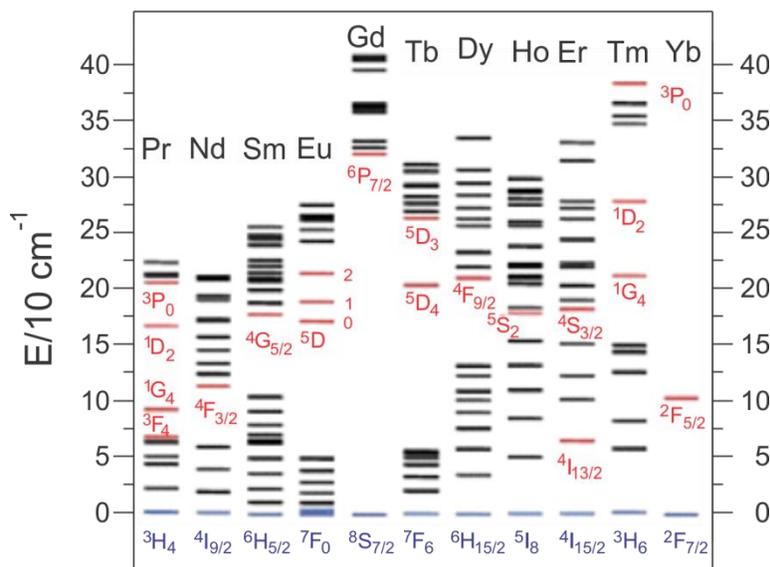


Figura I.5.

Diagrama de niveles de energía de los iones lantánidos tripositivos [Jean-Claude G. Bunzli and Claude Piguet, 2005].

Por último, se debe mencionar que los iones de elementos lantánidos tienen la característica de que, al ser incorporados como impurezas en diferentes cristales, sus propiedades ópticas prácticamente no cambian. Esto es resultado de que los orbitales $4f$, los cuales son muy penetrantes, se encuentran apantallados por orbitales menos penetrantes como los $5s$ y $5p$ lo cual, a su vez, ocasiona que el efecto del campo cristalino local sobre el ión sea débil. Debido a esta característica, es posible hacer inferencias acerca del mecanismo que da lugar a la luminiscencia de los iones de tierras raras como impurezas en matrices cristalinas que no han sido estudiadas a partir de aquellas que ya han sido investigadas. Para el Dy^{3+} , cuya configuración electrónica es $[Xe]4f^9$, se ha encontrado que cuando se introduce como impureza en diferentes matrices cristalinas da lugar a la formación de dos bandas de emisión, una en la región azul y otra en la región verde-

amarilla del espectro electromagnético, las cuales resultan de transiciones ${}^4F_{9/2} - {}^6H_J$ [Shrivastava, R. *et al.*, 2016].

3. Teoría de bandas de energía

Diversas propiedades de los sólidos, como las eléctricas y las ópticas, pueden explicarse utilizando la teoría de bandas de energía. Esta teoría involucra estados de energía los cuales pueden, o no, estar permitidos para que sean ocupados por electrones [Oberhofer, M.; Scharmann, A., 1981].

Cuando átomos libres se unen para formar un cristal, a medida que la distancia que los separa disminuye, los niveles de energía atómicos tienden a formar estados casi continuos denominados bandas de energía. Los niveles de energía de los electrones de la capa de valencia, que en un aislante está totalmente llena, constituyen el estado continuo de niveles de energía permitidos denominado *banda de valencia* (figura I.6). El siguiente estado continuo de niveles de energía permitidos, en el cual se dice que los electrones se mueven de manera libre, es el denominado *banda de conducción* (figura I.6) el cual normalmente se encuentra vacío. Dependiendo de la contribución de los orbitales a la formación de las bandas de energía estas pueden clasificarse como principalmente de carácter *s*, *p* o *d* [Tilley, R.J.D., 2008]. Entre la banda de valencia y la banda de conducción existe un continuo de niveles de energía no permitidos que se conoce como “brecha de energía prohibida” (figura I.6). El ancho de esta brecha es de una magnitud mayor a 1 eV para semiconductores y de 6 eV para aislantes por lo que las transiciones de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción no ocurren a temperaturas normales [Syed Naeem Ahmed, 2015]. No obstante, se debe mencionar que estos valores son convencionales. Dichas transiciones pueden ocurrir si se incrementa lo suficiente la

temperatura del sólido o se excita con radiación de alta energía, como por ejemplo la radiación ionizante.

Como se mencionó en la sección I.2, los cristales sin imperfecciones no existen. En la teoría de bandas de energía, la presencia de defectos cristalinos introduce niveles de energía adicionales cuya posición y distribución depende de la naturaleza del defecto y de la matriz anfitriona [McKeever S.W.S, 1985]. Aunque estos niveles pueden estar dentro de las bandas de valencia o de conducción, los que tienen mayor influencia sobre las propiedades electrónicas y ópticas del sólido se encuentran ubicados en la brecha prohibida, debajo del borde la banda de conducción y por encima del borde de la banda de valencia (figura I.6). Los niveles cercanos a estos bordes son llamados “niveles de poca profundidad o superficiales” mientras que, aquellos cercanos al centro de la brecha prohibida son denominados “niveles profundos”. A diferencia de las bandas, las cuales se extienden a través del cristal, los niveles de energía adicionales están localizados en los defectos cristalinos.

Considerando un cristal de halogenuro alcalino, la formación de niveles dentro de la brecha prohibida es entendida de la siguiente manera [McKeever S.W.S, 1985]: la energía necesaria para liberar un electrón que es atrapado en algún defecto, como por ejemplo una vacancia de halogenuro, es menor que la energía necesaria para liberar un electrón de la banda de valencia de un ión halógeno. Por lo tanto, la vacancia de anión tiene asociado un nivel de energía que se encuentra en algún lugar entre las bandas de valencia y de conducción. Una situación similar surge con las vacancias catiónicas, donde la ausencia del catión resulta en una deficiencia de carga positiva la cual, a su vez, ocasiona una disminución de la energía requerida para liberar un electrón de un ión halógeno vecino. De nuevo, un nivel de energía ubicado dentro de la brecha prohibida es asociado con esta

vacancia. La posición de un nivel localizado dentro de la brecha prohibida es determinada por el decrecimiento en la energía requerida para liberar al electrón (ver figura I.6). En el caso de las vacancias catiónicas, las posiciones de sus niveles de energía se encuentran por debajo del nivel de Fermi de equilibrio por lo que, estos defectos se encuentran llenos de electrones como consecuencia de lo cual constituyen trampas potenciales para huecos. Las vacancias de anión, sin embargo, tienen una energía por encima del nivel de Fermi lo cual significa que están vacías de electrones por lo que son defectos que constituyen trampas para estas partículas. Argumentos similares se aplican a la incorporación de iones de impurezas (catiónicas o aniónicas) dentro de la red cristalina, ya sea en posiciones sustitucionales o intersticiales. Como se ha mencionado en la sección anterior, dentro de los iones comúnmente utilizados como impurezas se tienen los de elementos del grupo de las tierras raras ya que, en el estado de oxidación el que más comúnmente se encuentran (3+), presentan la característica de ser ópticamente activos [Gafta, D. *et al.*, 2005].

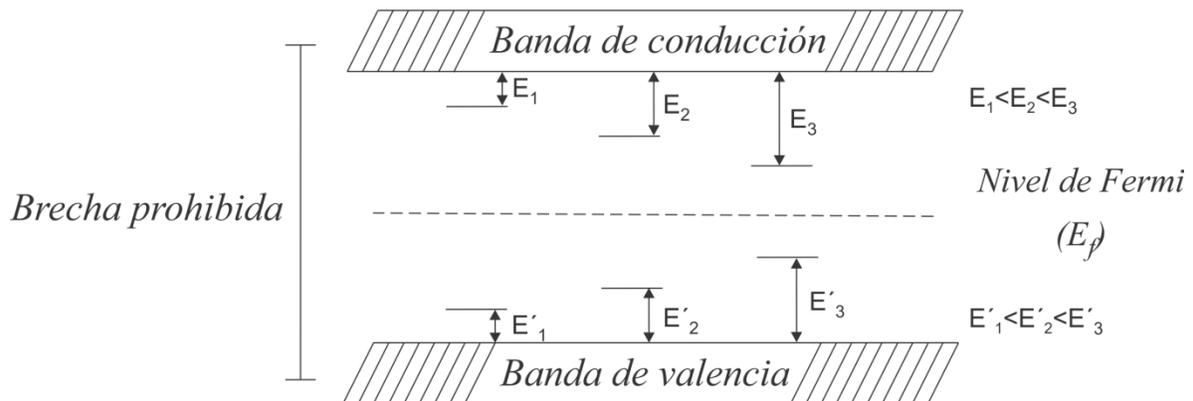


Figura I.6 Representación esquemática del modelo de la teoría de bandas de energía correspondiente a un sólido cristalino aislante o semiconductor. E_1 , E_2 , E_3 , E'_1 , E'_2 y E'_3 representan las energías asociadas a la formación de diferentes defectos estructurales. Entre más alejados se encuentren del borde de las bandas de valencia o de conducción, se dice que los niveles son de mayor magnitud.

4. Interacción de la radiación ionizante con la materia

Con la finalidad de discutir la interacción de la radiación ionizante con la materia, lo que ocasiona el fenómeno de ionización para que ocurra el proceso de luminiscencia, la radiación ionizante puede ser dividida en cuatro diferentes categorías [Suntha, C.M., 2015]: i) partículas pesadas cargadas, p. ej. partículas α y protones; ii) partículas ligeras cargadas, las cuales esencialmente consisten de electrones que, dependiendo de su fuente de origen, son nombrados como rayos catódicos o partículas β ; iii) radiación electromagnética, p. ej. fotones γ y rayos X; iv) radiación de partículas sin carga, como los neutrones. Para los fines de este trabajo, únicamente se considerará la interacción existente entre las partículas ligeras cargadas y la materia

Cuando un electrón incidente se mueve a través de un cuerpo, ejerce una fuerza coulombica de repulsión sobre los electrones externos de los átomos que lo constituyen. La energía cedida a estos electrones depende tanto del tiempo que la partícula incidente pasa en la vecindad de los electrones externos como también de la distancia de aproximación. Si suficiente energía es transferida, los electrones externos salen expulsados de los átomos. En el caso de aislantes y semiconductores cuando esto sucede se dice que se origina un par electrón-hueco el cual, como se verá en secciones posteriores, puede recombinarse o estabilizarse mediante su atrapamiento en diferentes defectos estructurales presentes en el material. Cuando las interacciones entre los electrones incidentes y los electrones externos de un átomo son suficientemente cercanas, estos últimos pueden ser eyectados con bastante energía cinética. Tales electrones son conocidos como rayos delta. Estos disipan su energía de la misma manera que los electrones originalmente incidentes.

Cuando electrones suficientemente energéticos pasan a través del campo coulombico de un núcleo pierden su energía, mediante la emisión de rayos X, por la acción de frenado de dicho campo. Este fenómeno, conocido como *proceso de emisión bremsstrahlung*, el cual es más marcado en elementos objetivo con número atómico elevado, se vuelve importante para electrones con energías arriba de varios MeV. Esto se debe a que, cuanto más grande es el número atómico mayor es la carga nuclear y, por lo tanto, la magnitud de la acción de frenado se incrementa. La radiación bremsstrahlung interactúa en la muestra ya sea mediante el efecto fotoeléctrico o mediante el efecto Compton. A su vez, estos efectos involucran la salida de electrones de los átomos del material.

Por último, se debe mencionar que, a diferencia de las partículas α , las partículas ligeras cargadas no tienen una trayectoria de línea recta como consecuencia de las múltiples dispersiones que sufren en el campo coulombico tanto de los electrones como también de núcleos los. De esta manera, la ionización producida en la muestra es uniforme para un haz de electrones.

4.1 Defectos producidos

Como se ha mencionado anteriormente, cuando un material interacciona con la radiación ionizante se forman pares electrón-hueco los cuales, posteriormente, pueden ser estabilizados mediante su atrapamiento en defectos estructurales. Estos defectos, debido a su carga efectiva, tiene la propiedad de atraer y enlazar en su campo coulombico ya sea electrones o huecos. Cuando esto sucede, se generan otros tipos de defectos. En el caso del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, hasta donde el autor ha investigado, no se ha realizado un estudio estructural de los defectos formados por su interacción con la radiación ionizante. No obstante, se sabe

que, como se ha mencionado en la sección 2 de este capítulo, al igual que todos los cristales, presenta defectos formados por razones puramente termodinámicas, por ejemplos los defectos Schottky y Frenkel. Además, contiene vacancias creadas para mantener la neutralidad eléctrica de la matriz cristalina como resultado de la incorporación del ión Dy^{3+} el cual, a su vez, también constituye un defecto estructural en la red del MgB_4O_7 . Considerando que los defectos estructurales mencionados anteriormente pueden funcionar como trampas ya sea de electrones o huecos y teniendo en cuenta el conocimiento adquirido en otros sistemas cristalinos acerca de su interacción con la radiación ionizante, a continuación se intentará entender la probable estructura de los defectos formados en el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ por su interacción con la radiación ionizante.

Se sabe que en los halogenuros alcalinos (HA) el principal defecto, el cual se ha estudiado extensamente, formado por su interacción con la radiación ionizante es el centro F (del alemán *Farben* que significa color) [Teichmann, J.; Szymborski, K., 1992]. Este defecto, según su primer modelo estructural propuesto por De Boer [De Boer, 1937] está constituido por un electrón atrapado en una vacancia de anión. En el caso de cristales como el MgO , sabiendo que el centro F en HA es un sistema sin carga eléctrica neta con respecto a la red cristalina, se ha propuesto que este defecto se encuentra estructuralmente formado por una vacancia de anión que ha capturado dos electrones [Sonder, E.; Sibley, W., 1972]. Considerando lo anterior, se puede asumir que en el MgB_4O_7 también es posible que se tenga la formación de centros F , en el sentido estructural del MgO , cuando dos electrones caen en una vacancia de O^{2-} . Ahora, si en lugar de capturar dos electrones, la vacancia de O^{2-} captura uno o tres electrones podría dar lugar a la formación de un centro F^+ o un centro F^- , respectivamente, de la misma manera que se ha planteado para el MgO . Considerando que los centros F forman agregados, al igual que en los HA, si dos de estos defectos

se asocian entre sí darían lugar en un defecto conocido como centro M . Ahora, en el caso de que tres y cuatro centros F se asociaran entre sí formarían los defectos conocidos como R y N , respectivamente. Si en el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ el centro F se asocia con la impureza de Dy^{3+} , como ocurre en los HA impurificados, se originaría otro tipo de defecto conocido como F_A . Además de asociarse con el centro F , se sabe que el Dy^{3+} también puede funcionar como trampa de electrones, dando lugar a la formación del defecto Dy^{2+} [Yukihara, E.G. *et al.*, 2014]. La captura de un electrón por parte del Dy^{3+} es resultado de que este ión presenta una carga efectiva mayor a la de los cationes que forman la matriz cristalina por lo que también presenta un campo coulombico de mayor intensidad.

Por otro lado, una clase diferente de defectos presentes en HA son los denominados centros V . Aunque existen centros V estructuralmente distintos, en general consisten de huecos atrapados en vacancias de catión [Agulló López. *et al.*, 1982]. En el caso del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, también se podrían formar estos defectos como resultado del atrapamiento de huecos en vacancias de Mg^{2+} .

Los anteriores, son algunos defectos que muy probablemente se formen en el sistema $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ debido a la captura de huecos y electrones en las imperfecciones estructurales de la matriz cristalina. Sin embargo, para conocer la naturaleza exacta de los imperfecciones formadas en este sistema cristalino por su interacción con la radiación ionizante sería necesario realizar investigaciones detalladas de la estructura de estos defectos lo cual se encuentra fuera del objeto de estudio del presente trabajo.

5. Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno el cual consiste en la emisión, por parte de un cuerpo, de radiación electromagnética, generalmente en el intervalo UV-visible del espectro electromagnético. Este fenómeno inicia con la absorción de cierta cantidad de energía por parte de los electrones del material, pasando desde su estado base a un estado excitado (transición (i) en figura I.7). Posteriormente, cuando el electrón excitado regresa a su estado base (transición (ii) en figura I.7) el exceso de energía se libera en forma de radiación electromagnética. Dependiendo de la fuente de excitación, el fenómeno de luminiscencia es clasificado de diferentes maneras. Por ejemplo, se conoce como *triboluminiscencia* si la fuente de excitación es energía mecánica, como *bioluminiscencia* si es energía bioquímica y como *quimioluminiscencia* si es energía química. Adicionalmente, si la fuente de excitación es radiación, se clasifica como *fotoluminiscencia* (excitación por luz óptica o UV), *catodoluminiscencia* (excitación con haz de electrones) y *radioluminiscencia* (excitación con radiación nuclear, p. ej. fotones γ , partículas β y rayos X). En el caso de la excitación con radiación ionizante, cuando la emisión de luz requiere un fenómeno de estimulación adicional también puede ser clasificada de diferentes maneras. Por ejemplo, cuando la fuente de estimulación es calor se conoce como luminiscencia radio-termo-estimulada o simplemente como termoluminiscencia mientras que, cuando la fuente de estimulación es luz se conoce como luminiscencia ópticamente estimulada. Tanto el fenómeno de termoluminiscencia como también el fenómeno de luminiscencia estimulada ópticamente serán tratados con más detalle en las siguientes secciones.

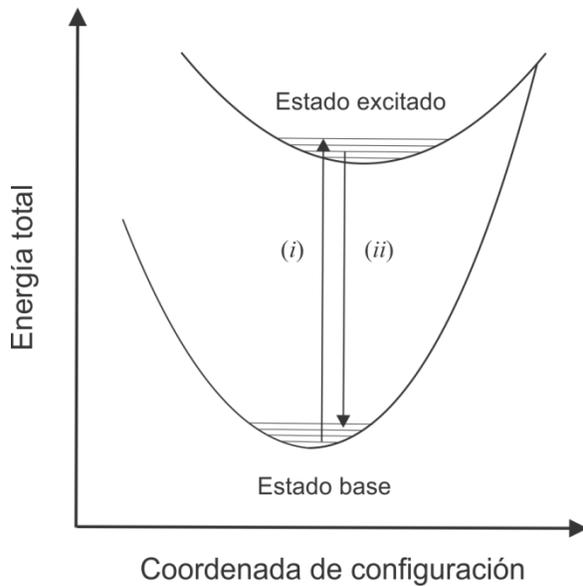


Figura I.7

Diagrama de coordenada configuracional en el que se representa el fenómeno de luminiscencia el cual consiste de un proceso de excitación (transición *i*) seguido de un proceso de des-excitación radiativo (transición *ii*).

5.1 Termoluminiscencia

Es importante mencionar que la termoluminiscencia (TL) no debe confundirse con la incandescencia. Aunque los dos fenómenos involucran emisión de radiación como resultado de un proceso de calentamiento, en la TL tiene que existir una excitación previa, mediante radiación ionizante para que exista dicha emisión.

Como se ha mencionado anteriormente, el fenómeno de la TL comprende dos etapas: (a) La excitación por radiación ionizante y (b) la relajación por estimulación térmica. Estas etapas se describen con mayor detalle a continuación:

(a) *Excitación por radiación ionizante*

Cuando un sistema, como un aislante o un semiconductor, es expuesto a radiación ionizante alcanza, luego de la ionización, un estado de equilibrio mediante el almacenamiento de energía. La energía almacenada es resultado de la producción, y

posterior estabilización, de pares electrón-hueco. Estos pares se forman cuando un electrón de la banda de valencia absorbe radiación de suficiente energía para pasar a la banda de conducción (transición (i) en figura I.8), estado en el cual se mueve libremente a través de la red. Al pasar a la banda de conducción, el electrón deja en la banda de valencia una región positivamente cargada que se conoce como hueco. Por cada electrón libre en la banda de conducción se forma un hueco en la banda de valencia por lo que, se dice que se forman pares electrón-hueco. Estos pares pueden recombinarse o estabilizarse mediante su atrapamiento en defectos estructurales del sólido. De acuerdo a la teoría de termoluminiscencia, existen dos tipos de imperfecciones en el cristal llamadas trampas para electrones (localizadas entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción) y trampas para huecos (ubicadas entre el nivel de Fermi y el borde superior de la banda de valencia) las cuales estabilizan los pares electrón-hueco. Luego de que los electrones pasan a la banda de conducción, pueden encontrarse con trampas para electrones (transición (ii) en figura I.8) mientras que, a su vez, los huecos en la banda de valencia pueden ocupar sus trampas asociadas (transición (v) en figura 1.8).

Por último, se debe señalar que, aunque las diferentes transiciones existentes durante la etapa de excitación no se mencionan explícitamente en la sección de luminiscencia ópticamente estimulada, se debe tener en cuenta que son prácticamente las mismas que se han mencionado hasta aquí ya que, precisamente, el proceso de excitación es el mismo para termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.

(b) Relajación por estimulación térmica

La relajación por estimulación térmica resulta en la liberación de la energía almacenada por la formación y estabilización de pares electrón-hueco. Al incrementar la

temperatura, el electrón atrapado en su respectiva trampa es liberado hacia la banda de conducción (transición (iii) en figura I.8). Luego de que el electrón se ha liberado, existen tanto la posibilidad de que sea re-atrapado como también la posibilidad de que se recombine ya sea directa o indirectamente con un hueco. Cuando el electrón se recombina con el hueco en la trampa para huecos (transición (vii) en figura 1.8), originando la emisión de fotones, la recombinación se conoce como indirecta. A su vez, cuando la recombinación se efectúa sin ningún centro intermediario se conoce como recombinación directa (transición (viii) en figura 1.8). Una recombinación de esta naturaleza puede tener lugar si los niveles de energía en los que se ubican el electrón y el agujero se encuentran en el mismo átomo. Los cristales impurificados con iones de elementos de tierras raras son buenos ejemplos de sistemas en los que se origina este tipo de recombinación. Por otro lado, se debe señalar que transiciones similares a las mencionadas anteriormente se llevan a cabo cuando la estimulación térmica en lugar de liberar al electrón, libera al hueco.

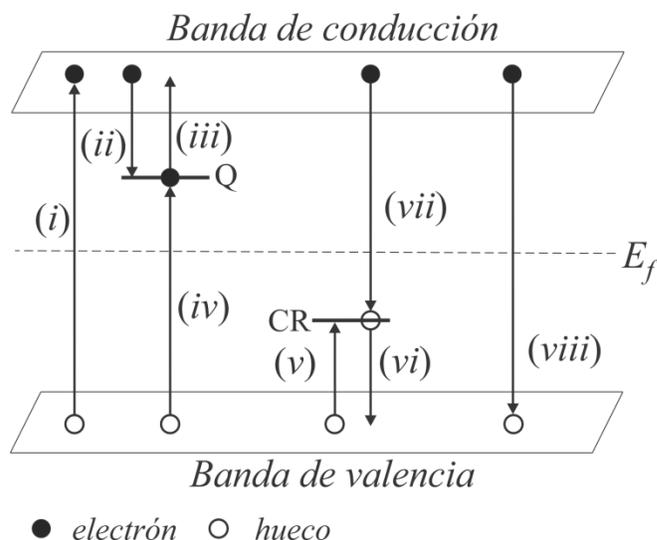


Figura 1.8

Representación esquemática de las transiciones de huecos y electrones que pueden ocurrir durante las etapas de excitación y relajación térmicamente estimulada. Una descripción más detallada se encuentra en el texto.

5.1.1 Modelo de una trampa-un centro de recombinación

El modelo simple de una trampa-un centro de recombinación permite entender de una manera sencilla conceptos fundamentales del fenómeno de termoluminiscencia. Este modelo asume la existencia de dos niveles de energía dentro de la brecha prohibida: uno situado por arriba (Q) y el otro por debajo (CR) del nivel de Fermi (ver figura I.8). Luego de que los portadores de carga son atrapados en sus respectivas trampas, existe cierta probabilidad por unidad de tiempo (p) de que sean liberados. Por ejemplo, tratando el caso de los electrones, esa probabilidad está dada por la ecuación de Arrhenius [Bos, A.J.J., 2007]:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

el término s , llamado factor de frecuencia o factor de intento de escape, representa el número de veces por unidad de tiempo que el electrón interactúa con la red cristalina. En el modelo simple, s , cuyo valor está en el orden de la frecuencia vibracional de red (de 10^{12} a 10^{14} s^{-1}), es considerado una constante que no depende de la temperatura [Bube, R., 1960]; E , denominada profundidad de la trampa o energía de activación, es la energía necesaria para liberar un electrón de su trampa hacia la banda de conducción; k , es la constante de Boltzman y; T , es la temperatura absoluta.

Si $E \gg kT_0$, con T_0 igual a la temperatura de irradiación, entonces cualquier electrón que sea atrapado permanecerá en ese estado por un largo periodo de tiempo. De esta manera, incluso después de que termine el proceso de ionización habrá una población considerable de electrones atrapados. Dado que los electrones y huecos son generados y aniquilados en pares, debe existir una población igual de huecos atrapados. La presencia de

estas poblaciones constituye un estado de des-equilibrio. Este estado de des-equilibrio puede existir durante un periodo indefinido el cual se encuentra gobernado por los parámetros E y s .

El regreso al estado de equilibrio puede acelerarse aumentando, arriba de T_0 , la temperatura de la red cristalina. Esto incrementa la probabilidad de des-atrapamiento ocasionando que los electrones sean liberados de sus trampas hacia la banda de conducción a través de la cual migran hasta que se recombinan en algún centro de recombinación CR. En el modelo simple, CR también es un centro luminiscente el cual queda en un estado excitado luego de la recombinación del electrón y el hueco. El regreso al estado base está acoplado con la emisión de luz, es decir, la TL.

El uso del modelo simple, junto con la suposición de un estado de cuasi-equilibrio [Chen, R.; McKeever, S.W.S., 1997], permite, luego del cálculo matemático [Bos, A.J.J., 2007], llegar a la siguiente expresión:

$$I(t) = \frac{mA_m n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (4)$$

donde $I(t)$ es la intensidad de TL; m (m^{-3}), es la concentración de huecos atrapados en R; A_m , es la probabilidad de recombinación expresada en unidades de volumen por unidad de tiempo; n , es la concentración de electrones atrapados en Q; N es la concentración de trampas para electrones y; A_n , la probabilidad de reatrapamiento (m^3/s).

No obstante, incluso la ecuación anterior no puede ser resuelta analíticamente. Para resolverla, se hicieron dos suposiciones:

- En la primera, Randall y Wilkins [Randal, J.T., Wilkins, M.H.F., 1945a,b] asumiendo un re-atrapamiento despreciable durante la etapa de calentamiento llegaron a la siguiente expresión:

$$I(T) = -\frac{1}{\beta} \frac{dn}{dt} = n_0 \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (5)$$

donde n_0 y T_0 son el número total de electrones atrapado y la temperatura, respectivamente, a $t = 0$; β , representa una razón de calentamiento lineal.

Esta ecuación es conocida como la *expresión de primer orden de Randall y Wilkins* para un único pico de brillo.

- En la segunda, Garlick y Gibson [Garlick, G.F.J; Gibson, A.F., 1948], consideraron que el re-atrapamiento es dominante y que la trampa está lejos de la saturación lo cual les permitió llegar a la siguiente expresión:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{n \beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (6)$$

Esta expresión es conocida como la *ecuación de Garlick-Gibson para la cinética de segundo orden*.

Debido a que no todas las curvas de TL se podían aproximar a una cinética de primer o de segundo orden, May y Partridge [May, C.E.; Partridge, J.A., 1964] usaron una expresión empírica para una *cinética de orden general*:

$$I(t) = \frac{-dn}{dt} = n^b s' \exp(-E/kT) \quad (7)$$

donde s' tiene dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ y b es definido como el parámetro de orden general el cual no necesariamente es 1 o 2.

La integración de la ecuación anterior para $b \neq 1$ conduce a:

$$I(T) = \frac{s''}{\beta} n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (8)$$

donde ahora $s'' = s' n_0^{b-1}$ con unidades de s^{-1} .

El caso de orden general es útil ya que los casos intermedios se pueden tratar y pasan sin problemas a primer o segundo orden cuando $b \rightarrow 1$ y $b \rightarrow 2$, respectivamente.

Se debe mencionar que este modelo de orden general se aproximó muy bien a las curvas de emisión termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el método asistido por solución, como se expone en el apéndice A.

5.2 Luminiscencia ópticamente estimulada

Como se ha mencionado anteriormente, el fenómeno de luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) consiste en la emisión de luz por parte de un aislante o semiconductor, el cual ha sido previamente irradiado, cuando es expuesto a una fuente de iluminación. Es importante señalar que, la OSL no debe de ser confundida con la fotoluminiscencia (PL) ya que, a diferencia de la OSL, la PL generalmente no depende de la excitación por radiación ionizante de la muestra sino que, es la luminiscencia que se produce de la des-excitación de un electrón en un defecto cristalino del material el cual adquirió su estado de excitación por medio de la absorción de luz [Botter-Jensen, L. *et al.*, 2003].

Se debe señalar que, a diferencia de la TL, la OSL es una técnica más variada en el sentido de que existen diferentes modos de estimulación entre los cuales se encuentra la estimulación continua con una intensidad de luz constante. Este esquema, ahora conocido como OSL de onda continua (CW-OSL), fue utilizado en el trabajo inicial de Huntley y colaboradores [Huntley, D.J., *et al.*, 1985]. Otro modo de estimulación, adoptado por

Akselrod y McKeever [Akselrod, M.S.; McKeever, S.W.S., 1999], el cual utiliza luz pulsada, dio lugar a la denominada OSL pulsada (POSL). La característica crítica de la POSL es la necesidad de estimular la muestra con un ancho de pulso óptico el cual sea más corto que el tiempo de vida media del centro de emisión que está siendo activado en el proceso de luminiscencia. Un tercer modo de estimulación el cual incluye una rampa lineal de la intensidad de estimulación dio origen a la OSL de modulación lineal (LM-OSL). CW-OSL, POSL y LM-OSL son las formas de estimulación más comúnmente utilizadas.

5.2.1 Modelo de una trampa-un centro de recombinación

Al igual que la TL, el fenómeno de OSL inicia con la excitación del material, generalmente utilizando radiación ionizante. La etapa de excitación del material constituye un estado metaestable caracterizado por la presencia de electrones y huecos separadamente atrapados en defectos de la red cristalina. Durante el proceso de estimulación, la luz libera los electrones y huecos de sus respectivas trampas lo que ocasiona su recombinación y la excitación de centros luminiscentes en el cristal los cuales decaen hacia su estado base de manera radiativa.

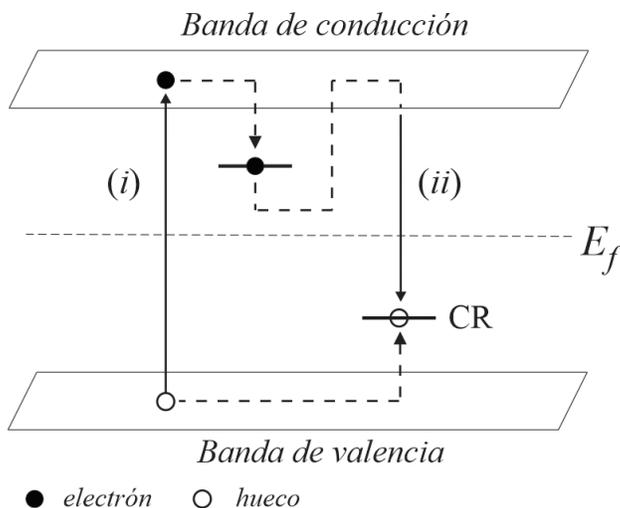


Figura I.9 Diagrama de bandas de energía en donde se ilustra (i) la formación de un par electrón-hueco y (ii) la recombinación del electrón con su respectivo hueco en un centro de recombinación (CR).

La CW-OSL, que es el modo de estimulación utilizado en este trabajo, se puede entender y describir matemáticamente de manera sencilla utilizando el modelo de una trampa-un centro de recombinación (figura I.9). Similar que en el caso de TL, suponiendo una población cuasi-estacionaria de electrones en la banda de conducción y un re-atrapamiento lento, es posible derivar la siguiente expresión [Botter-Jensen, L. *et al.*, 2003]:

$$I_{OSL} = \frac{-dm}{dt} = \frac{-dn}{dt} = np \quad (9)$$

donde I_{OSL} , es la intensidad OSL; m , es la concentración de trampas para huecos; n , es la concentración de trampas para electrones; t es el tiempo y; p , es la razón de estimulación (en s^{-1}).

Resolviendo la ecuación anterior se llega a la siguiente expresión:

$$I_{OSL} = n_0 p \exp(-tp) = I_0 \exp(-t/\tau_d) \quad (10)$$

donde I_0 es la intensidad OSL al $t = 0$ y τ_d es la constante de decaimiento.

De esta manera, cuando en el modelo de una trampa-un centro de recombinación se asume condiciones estrictas de un re-atrapamiento lento o de cinética de primer orden, se llega a un decaimiento exponencial de la intensidad OSL cuando luz de estimulación de una intensidad constante es aplicada a la muestra. En la práctica, sin embargo, las curvas experimentales de decaimiento CW-OSL no pueden ser explicadas con esta descripción exponencial. Una causa evidente para tal desviación es la presencia de otras trampas ópticamente activas que liberan su carga atrapada al mismo tiempo, cada una con su propia rapidez y descrita por su propia sección transversal de fotoionización a la longitud de onda de estimulación usada. Esto se refiere a una situación de múltiples

trampas. Sin embargo, en este texto se continuará con el análisis del modelo de una trampa-un centro de recombinación.

Chen y Mckeever mostraron que si en el análisis se incluye un re-atrapamiento significativo durante la estimulación, se obtiene la siguiente ecuación para la intensidad OSL [Chen, R.; Mckeever, S.W.S, 1997]:

$$I_{OSL} = np - n_c A(N - n) \quad (11)$$

donde n_c , es la concentración de electrones en la banda de conducción; A , es la probabilidad de atrapamiento y; N , es la concentración total de trampas disponibles para electrones.

Para el caso particular donde $N \gg n$ y $R = \frac{A}{A_m} \gg n/(N - n)$, donde A_m es la probabilidad de recombinación, se llega a la siguiente expresión de segundo orden:

$$I_{OSL} = \frac{n^2}{NR} = -\frac{dn}{dt} \quad (12)$$

La solución de la ecuación anterior es:

$$I_{OSL} = I_0 \left(1 - \frac{n_0 p t}{NR}\right)^{-2} \quad (13)$$

donde $I_0 = n_0^2 p / NR$, es la intensidad al $t = 0$.

Para el caso más general donde $I_0 = n_0^b p / NR$ se tiene lo siguiente:

$$\left(\frac{I_{OSL}}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}} = 1 - \frac{n_0 p t}{NR} \quad (14)$$

Resolviendo numéricamente la ecuación anterior se demuestra que la curva CW-OSL no sigue un simple comportamiento exponencial sino que se ajusta mejor por la llamada “exponencial estirada” de la forma:

$$I_{OSL} = I_0 \exp[-(t/\tau_d)^\beta] \quad (15)$$

con $0 < \beta < 1$

Normalmente, este tipo de comportamiento se observa en sistemas metaestables. Cuando el sistema regresa al equilibrio hay distintas rutas de decaimiento, cada una con su respectiva constante.

Chen y Leung [Chen, R.; Leung, P.L., 2002] mostraron que el decaimiento de la intensidad de la señal OSL está constituido tanto por una parte lenta como también por una parte rápida. La importancia de esta observación es que el ajuste de la primera parte es debido al inicio de un re-atrapamiento débil, de manera que el decaimiento se aproxima a una exponencial. En la siguiente parte del decaimiento, donde el re-atrapamiento debe de ser más importante, se obtiene un comportamiento de exponencial estirada. Así, la forma del decaimiento debe de ser dependiente del grado de llenado de las trampas. Esto conduce a la interesante predicción de que la forma de la curva de decaimiento también depende de la dosis, llegando a ser más exponencial cuando la dosis se incrementa.

5.3 Radioluminiscencia

La radioluminiscencia (RL) es el fenómeno por el cual un material emite luz al mismo tiempo que está siendo expuesto a una fuente de radiación ionizante. Al igual que la TL y la OSL, el fenómeno de RL se explica con el modelo de bandas de energía (figura I.10).

Cuando un material está expuesto a radiación ionizante, se ioniza como resultado de transiciones electrónicas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuando estos electrones se mueven libremente en la banda de conducción, existe cierta probabilidad

de que sean transferidos hacia la posición localizada como centro de recombinación (CR), recombinándose con su respectivo hueco y dando lugar a la RL. Este proceso de recombinación se efectúa de manera constantemente mientras el material se encuentra expuesto a la fuente de radiación ionizante. Los centros de recombinación pueden ser niveles discretos de iones impureza como por ejemplo, los iones de tierras raras, como es el caso del Dy^{3+} . Estos iones pueden atrapar huecos o electrones libres durante la irradiación o participar como centros de recombinación [Cedillo del Rosario, G., 2017].

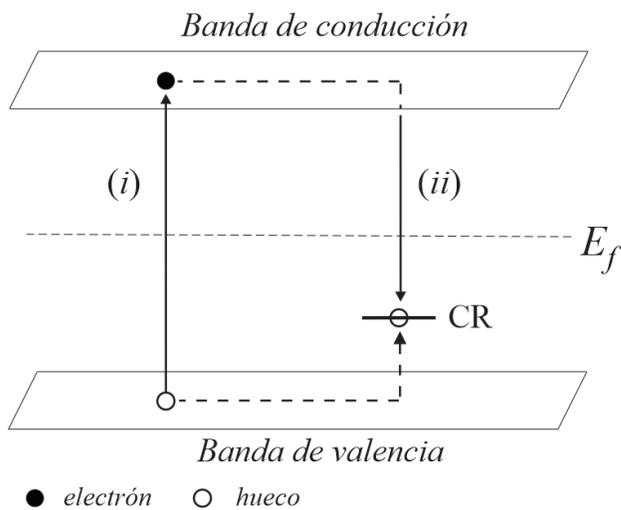


Figura I.10

Diagrama de bandas de energía en el cual se representa el fenómeno de radioluminiscencia. Este fenómeno se origina de la recombinación de un electrón con su hueco, en un centro de recombinación (CR).

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

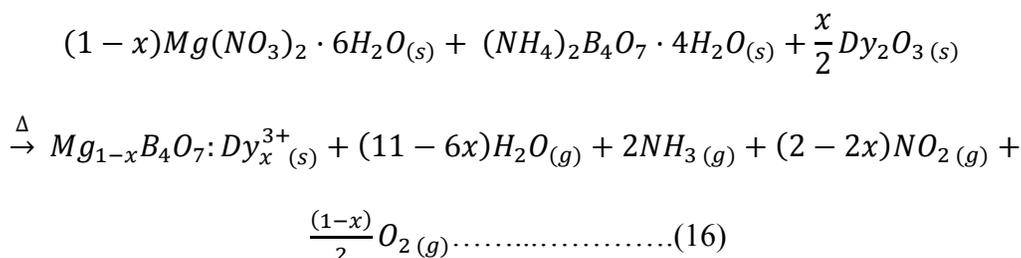
En el presente capítulo se describen los detalles concernientes a los experimentos realizados con la finalidad de determinar las propiedades de termoluminiscencia y de luminiscencia ópticamente estimulada del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ cuando es obtenido por dos rutas de síntesis diferentes. Para esto, se inicia con la descripción tanto de la parte teórica relacionada a la síntesis del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ como también de las condiciones experimentales utilizadas durante dichas rutas de síntesis. En seguida, se mencionan las características de los equipos utilizados así como también las condiciones de trabajo en las que se obtuvieron medidas de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, termogravimetría, termoluminiscencia, radioluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada.

1. Síntesis del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$

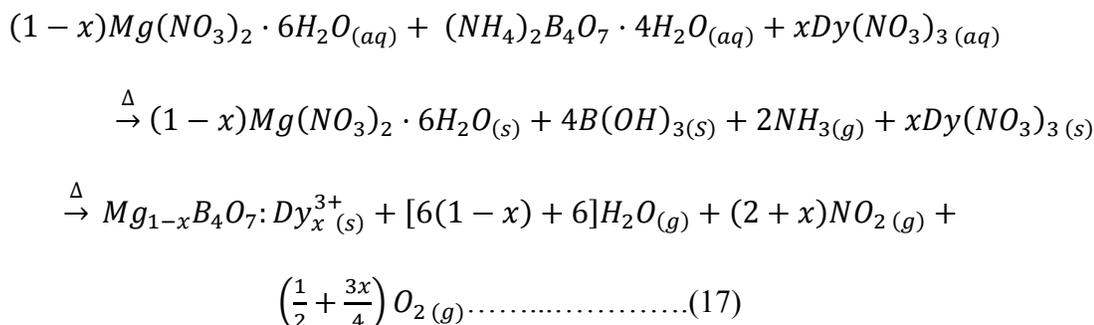
El tetraborato de magnesio impurificado con disprosio trivalente, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, se obtuvo tanto por el método cerámico (MC) como también por un método asistido por solución (MAS). En ambas rutas de síntesis, los reactivos para la obtención de la matriz cristalina fueron nitrato de magnesio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.999 %), y tetraborato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %), ambos de marca Sigma-Aldrich.

En el MC, para introducir la impureza de Dy^{3+} en el matriz de MgB_4O_7 se utilizó como reactivo óxido de disprosio, Dy_2O_3 (≤ 99.99 %), marca Sigma-Aldrich. Las cantidades de los materiales de partida necesarios para la obtención del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ así como

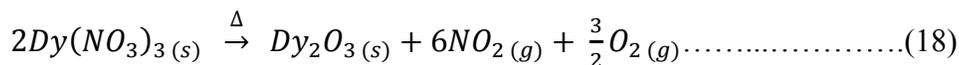
también únicamente de la matriz cristalina se determinaron con base en la siguiente ecuación química:



En el MAS, la impureza de Dy³⁺ fue introducida en la matriz de MgB₄O₇ utilizando como reactivo nitrato de disprosio, Dy(NO₃)₃ (99.9 %), marca Sigma-Aldrich. Las cantidades de los reactivos necesarias para la síntesis tanto de la matriz cristalina así como también del MgB₄O₇:Dy³⁺ se calcularon según la siguiente ecuación química:



En este punto se debe mencionar que, antes de que se incorpore en la red de MgB₄O₇, el Dy(NO₃)₃ se descompone térmicamente para formar Dy₂O₃, como se muestra en la siguiente reacción:



Para el planteamiento de las ecuaciones (16) y (17) se consideró como hipótesis que el Dy³⁺ se incorpora en la matriz cristalina sustituyendo al Mg²⁺. Esta consideración se hizo teniendo en cuenta que, aunque el radio iónico del Dy³⁺ (91.2 pm) es considerablemente más grande que el radio iónico del Mg²⁺ (66.0 pm), se sabe que [Oliveira, T.M. *et al.*, 2016]

los sitios de red del ión Mg^{2+} tienen la capacidad de albergar impurezas de mayor tamaño que él. Además, en estudios de resonancia paramagnética electrónica

Antes de que tenga lugar la reacción de formación del MgB_4O_7 , el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se descomponen térmicamente para formar MgO y B_2O_3 , respectivamente. Por lo tanto, la formación del MgB_4O_7 se efectúa por medio de la reacción de difusión en estado sólido entre MgO y B_2O_3 . El diagrama de fases para el sistema B_2O_3 - MgO (figura II.1), propuesto por Davis y Knight [Davis, H. M.; Knight, M.A., 1945], muestra que el MgB_4O_7 es un compuesto intermediario estequiométrico. Es decir, sólo se forma, sin la presencia de fases adicionales, a una determinada razón de $\text{MgO}/\text{B}_2\text{O}_3$ la cual, en relación molar, corresponde a $1/2$. Durante la síntesis del MgB_4O_7 , al ser un compuesto estequiométrico, es importante tener especial cuidado durante el pesaje de los reactivos. Esto se debe a que, un exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ puede generar la presencia de B_2O_3 al final de la reacción mientras que, un exceso de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puede ocasionar la formación de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ o, en casos extremos, la formación de $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ o MgO .

Por último, se debe mencionar que, como se dará cuenta a continuación, las condiciones de síntesis utilizadas en el MAS son más suaves que las usadas en el MC. Esto es consecuencia de que, aunque la formación del $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}^{3+}$ en ambas rutas de síntesis se efectúa por difusión en estado sólido, en el MAS las distancias de difusión entre los reactivos es menor. Lo anterior resulta del hecho de que, para el MAS, luego de que los reactivos son disueltos y, posteriormente, precipitados rápidamente, mediante la evaporación del disolvente, adquieren, en relación a los reactivos en el MC, un tamaño de partícula menor, además de que también se obtiene una mezcla de mayor homogeneidad.

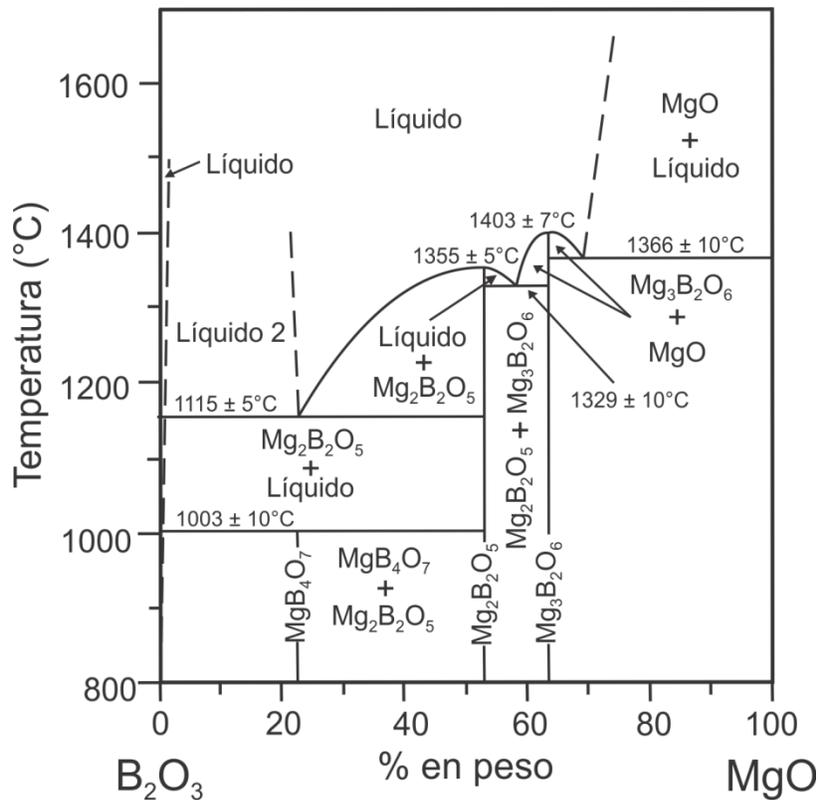


Figura II.1 Diagrama de fases del sistema B_2O_3 - MgO . Modificado a partir del diagrama originalmente propuesto por Davis y Knight [Davis, H. M.;Knight, M. A., 1945].

1.1 Método cerámico

Primero, los reactivos fueron mezclados manualmente mediante molienda con ayuda de un mortero y de un pistilo de ágata. La mezcla de los materiales de partida se realizó de esta manera debido a que se encuentra reportado [Subanakov *et al.*, 2014] que a diferencia de la mezcla y homogenización con ayuda de un molino de bolas o de manera ultrasónica, mediante la mezcla manual se obtiene una mayor sensibilidad en la termoluminiscencia del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$.

Segundo, una vez mezclados los reactivos, se colocaron en un crisol de alúmina el cual se introdujo a 900 °C durante 6 h en una mufla marca Thermo Scientific modelo

FD1530M. Al final de la reacción, la temperatura de la mufla se disminuyó lentamente hasta 700 °C y, posteriormente, se dejó enfriar según su perfil de enfriamiento.

1.2 Método asistido por solución

Primero, los reactivos, en una relación estequiométrica adecuada, se disolvieron en agua desionizada contenida en un vaso de precipitados. Luego, el vaso se cubrió con parafilm para evitar, como consecuencia de la solubilización de CO₂ del medio ambiente, un cambio en el pH de la solución que condujera a la formación de Mg(CO₃)₂ el cual es un compuesto insoluble en agua. Posteriormente, la solución se agitó magnéticamente para garantizar su homogenización.

Segundo, el sólido obtenido, luego de la evaporación del agua, se colocó en un crisol de alúmina el cual se introdujo a 800 °C durante 2 h en una mufla marca Thermo Scientific modelo FD1530M. A estas condiciones de temperatura y de tiempo de síntesis se ha reportado [Souza L. F. *et al.*, 2014] que es posible obtener el MgB₄O₇:Dy³⁺ incluso con compuestos menos reactivos como los son el MgO y el B(OH)₃. Posteriormente, la temperatura de la mufla se disminuyó lentamente hasta 600 °C y luego se dejó enfriar según su perfil de enfriamiento.

2. Caracterización de los compuestos obtenidos

(a) Difracción de rayos X

Los difractogramas de los compuestos sintetizados por ambos métodos se obtuvieron usando un difractómetro marca Bruker modelo Phaser D2, equipado con un tubo de rayos X con ánodo de Cu y un detector LYNXEYE, instalado en el Laboratorio 213 del área de posgrado de la Facultad de Química. La radiación $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1.541874 \text{ \AA}$) utilizada

fue separada de la radiación $k\beta$ mediante un filtro de Ni. Las muestras fueron montadas en un portamuestras Bruker AXS Si-Einkristalle. Las condiciones de operación del difractómetro, durante la obtención de los difractogramas, fueron 30 kV y 10 mA con una rendija de divergencia fija de 0.6 mm y una rapidez de barrido, utilizando un paso de 0.02° , de $0.02^\circ/s$. El intervalo en el que se obtuvieron los difractogramas fue de 10 a 55° en el doble del ángulo de Bragg.

(b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos utilizando de un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo spectrum 400 en un intervalo de 500 a 1600 cm^{-1} . Este espectrómetro se encuentra instalado en el Laboratorio de Espectroscopía de Infrarrojo y UV-Visible de la USAII de la Facultad de Química.

(c) Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La morfología de los compuestos obtenidos se determinó con ayuda de un microscopio electrónico modelo JEOL/EO JSM-5900, acoplado a un detector de rayos X (Oxford ISIS). Para la obtención de las micrografías, el equipo fue operado a 20 kV utilizando electrones retro-dispersados. También, con ayuda de este equipo, se determinó la naturaleza de los elementos presentes en las muestras por medio de un análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica la USAII de la Facultad de Química.

(d) Análisis de termogravimetría

Los termogramas de la matriz cristalina MgB_4O_7 sintetizada por el MC y por el MAS se obtuvieron con ayuda de un equipo de análisis simultáneo termogravimetría-calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) marca TA Instruments modelo SDT Q600, del Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies del Instituto de Investigaciones en Materiales. El intervalo de análisis fue desde temperatura ambiente hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una razón de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de N_2 .

3. Tratamiento térmico de recocido de las muestras

Con el objetivo de determinar la influencia del tratamiento térmico de recocido sobre la sensibilidad termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, 8 mg de distintas muestras fueron colocados en discos de acero. Posteriormente, estos discos se calentaron, entre 100 y $550\text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min dentro de una mufla Thermo Scientific modelo FD1530M. Finalmente, los discos con las muestras fueron rápidamente sacados de la mufla y colocados en una placa de cobre a temperatura ambiente.

4. Condiciones de medidas de termoluminiscencia, radioluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada

(a) Obtención de las curvas de brillo

Para la obtención de las curvas de brillo se pesaron, en discos de acero, 8 mg de las diferentes muestras las cuales, posteriormente, fueron irradiadas, a una razón de dosis de 0.10995 mGy/s , con radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) en una fuente Studsvik. Posteriormente, la respuesta termoluminiscente se leyó en un equipo Harshaw TLD modelo 3500, utilizando

un flujo de N₂, a razón de calentamiento de 2 °C/s desde temperatura ambiente hasta 450 °C o 500 °C.

Para la determinación de la reproducibilidad de la señal termoluminiscente y las curvas de dosis-respuesta, en un intervalo de 1 a 100 Gy, se utilizó un equipo Lexsyg Research TL/OSL. Para esto, se pesaron aproximadamente 0.8 mg de las muestras en discos de acero y se irradiaron con radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) a una razón de 120 mGy/s en el Lexsyg Research TL/OSL. Posteriormente, la estimulación térmica se realizó a una razón de 2 °C/s desde temperatura ambiente hasta 400 °C.

(b) Obtención de los espectros de radioluminiscencia

Los espectros de radioluminiscencia de las muestras investigadas fueron obtenidos con ayuda de un monocromador Acton Research SP-2155 el cual cuenta con un fotoc contador Hamamatsu H9319 cuya sensibilidad se encuentra entre 300 y 850 nm. La muestra fue colocada en la rendija de entrada del monocromador y entonces irradiada con radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y). Durante las mediciones, obtenidas con una resolución de 1 mm, tanto la rendija de entrada como también la de salida se ajustaron a un ancho de 1 mm.

(c) Luminiscencia ópticamente estimulada

La luminiscencia estimulada ópticamente se midió con ayuda de un equipo Lexsyg Research TL/OSL. Se utilizaron muestras en forma de pastillas que fueron producidas por compactación en frío en una prensa hidráulica. Cada pastilla, cuya masa inicial fue de 15 mg, se irradió con radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) a razón de 120 mGy/s. Las medidas de OSL se realizaron en un modo de operación de onda continua (CW) durante un intervalo de

tiempo de 120 s usando diodos de emisión de luz azul y de luz infrarroja y, filtros de detección HC 414/46 y HC 575/25.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen tanto los resultados experimentales obtenidos como también un análisis de los mismos. Se inicia con la caracterización estructural y morfológica del MgB_4O_7 sintetizado tanto por el MC como también por el MAS. Posteriormente, a partir de las curvas de brillo, se estudia la influencia que tienen factores como la ruta de síntesis, la concentración de Dy^{3+} y un tratamiento térmico de sinterizado sobre las propiedades de termoluminiscencia del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Inmediatamente después, se muestran tanto los resultados concernientes a algunas propiedades dosimétricas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ como también algunos resultados de radioluminiscencia. Finalmente, se presentan algunos resultados de luminiscencia ópticamente estimulada.

1 Caracterización estructural y morfológica

1.1 Difracción de rayos X por el método difractométrico de polvos

En las figuras III.1 (a) y III.2 (a) se presentan los difractogramas de rayos X de la matriz cristalina sintetizada por el método cerámico (MC) y por el método asistido por solución (MAS), respectivamente. En estas figuras también se muestran, superpuestas a los difractogramas por motivos de comparación, las líneas de difracción (hkl) del estándar de MgB_4O_7 (PDF-00-031-0787) correspondiente a un sistema cristalino ortorrómbico con parámetros de red $a_0=8.596 \text{ \AA}$, $b_0=13.729 \text{ \AA}$, $c_0=7.956 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El ajuste entre las señales experimentales y las líneas de difracción del estándar de MgB_4O_7 hace evidente el hecho de que por ambos métodos de síntesis fue posible obtener la fase cristalina de MgB_4O_7 . No obstante, se debe mencionar que el desplazamiento del patrón experimental hacia ángulos mayores, en relación a las líneas de difracción del estándar, posiblemente sea

resultado de que durante la obtención de los difractogramas la superficie de la muestra no era coplanar a la superficie del portamuestras [Cullity, B.D, 1978].

A partir de la comparación de los difractogramas de las figuras III.1 (a) y III.2 (a) con las líneas del estándar de MgB_4O_7 también se aprecia que en algunos casos la intensidad de los picos de difracción no coincide con la intensidad de las líneas del estándar. La variación entre la intensidad de las señales difractométricas y su respectiva línea asociada es probablemente debida a que el MgB_4O_7 creció preferencialmente a lo largo de ciertas direcciones. Esto se infiere del hecho de que se sabe que un cambio en la posición de los átomos dentro de la celda unidad afecta la intensidad de los haces difractados pero no su dirección [Cullity, B.D, 1978]. Para corroborar o descartar esta hipótesis se podría realizar un experimento de absorción de rayos X [Jeroen, A.; Lamberti, C., 2016].

Con la finalidad de establecer si la introducción de Dy^{3+} en la red del MgB_4O_7 originaba la formación de fases cristalinas secundarias, se obtuvieron los difractogramas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, sintetizado tanto por el MC como también por el MAS, cuando se tenían diferentes concentraciones de Dy^{3+} .

En las figuras III.1 (b), (c), (d), (e) y (f) se muestran los difractogramas correspondientes al $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC cuando la concentración de Dy^{3+} es de 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar, respectivamente. Al comparan estos difractogramas con las líneas del estándar de MgB_4O_7 se aprecia la pequeña diferencia posicional existente entre las señales difractométricas y las líneas del estándar, la cual ya ha sido anteriormente explicada. De tal comparación, también se observa que a cada línea del estándar le corresponde una señal difractométrica de lo cual se infiere que en todos los casos se obtuvo la matriz cristalina de MgB_4O_7 . No obstante, en los difractogramas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ con

concentraciones de Dy^{3+} de 1.0, 2.0 y 4.0 % molar existen señales difractométricas que no corresponden a la fase MgB_4O_7 . Se ha identificado que estas señales adicionales a las del MgB_4O_7 son debidas a la presencia de DyBO_3 y, en el caso del compuestos con una concentración de 4.0 % molar, también a la presencia de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Cuando se comparan entre sí los difractogramas de las figuras III.1 (d), (e) y (f) se aprecia que conforme aumenta la concentración de Dy^{3+} también incrementa la intensidad de las señales correspondientes al DyBO_3 . Aunque las señales propias al DyBO_3 son de gran intensidad se piensa que en realidad esta fase se encuentra en pequeña proporción en relación al MgB_4O_7 dado que, los elementos que conforman el tetraborato de magnesio son de bajo número atómico mientras que, en el caso del borato de disprosio, el disprosio es un elemento de elevado número atómico lo que hace que la intensidad de la radiación dispersada por el DyBO_3 sea mayor a la intensidad de la radiación dispersada por el MgB_4O_7 .

En cuanto a la presencia del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, se cree que su formación se origina en sitios de la matriz cristalina donde se concentra el Mg^{2+} luego de que es desplazado de su posición normal de red por la incorporación sustitucional del Dy^{3+} .

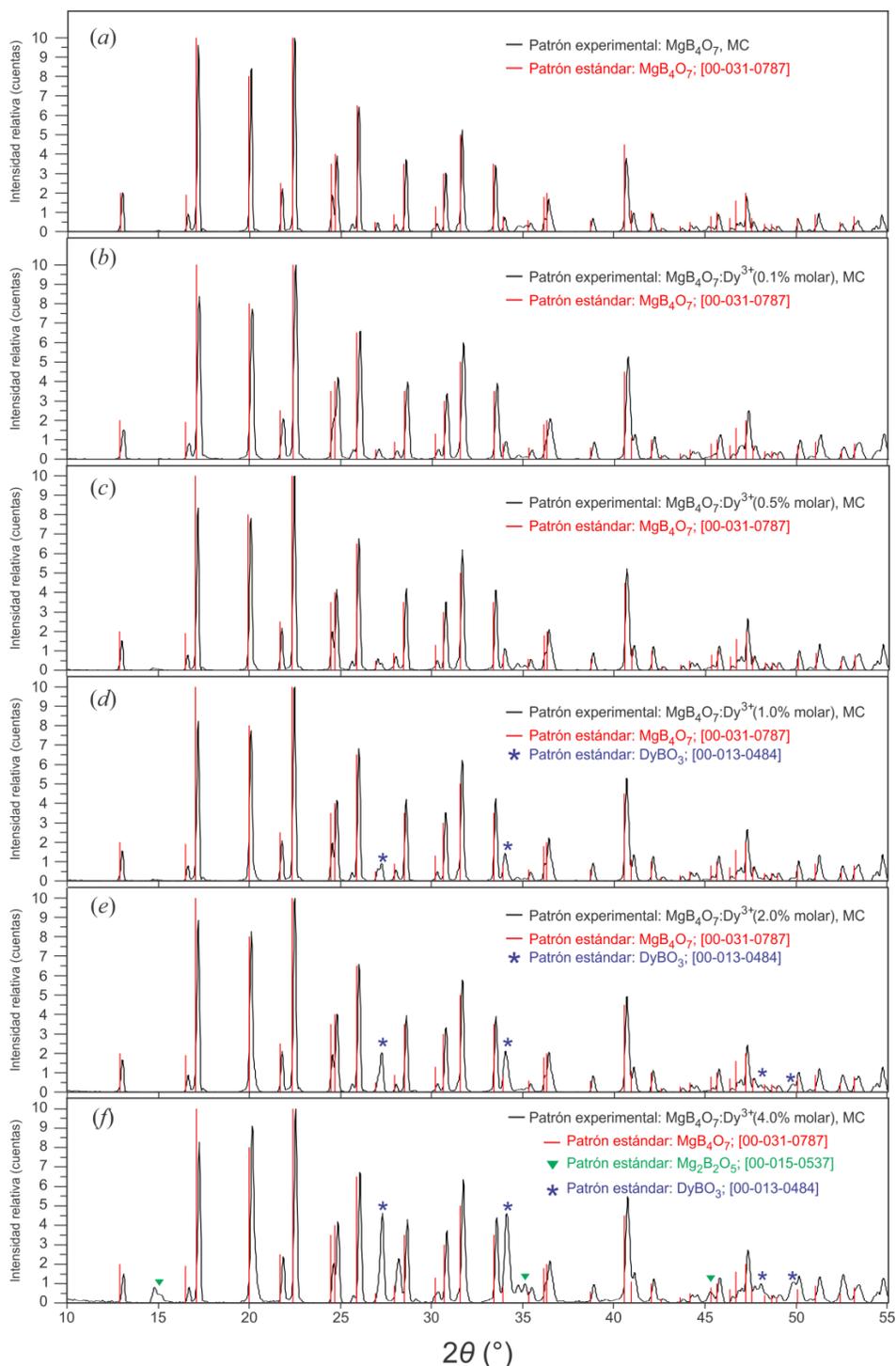


Figura III.1 Difractogramas de rayos X, obtenidos por el método difractométrico de polvos, de (a) MgB_4O_7 , (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.1 % molar), (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar), (d) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), (e) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (2.0 % molar) y (f) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar). Todos estos compuestos se sintetizaron por el MC.

En las figuras III. 2 (b), (c), (d), (e) y (f) se muestran los difractogramas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MAS cuando la concentración de Dy^{3+} es de 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 %, respectivamente. Al comparan las líneas del estándar de MgB_4O_7 con las señales de cada uno de estos difractogramas se observa que existe, en relación a las líneas del estándar, tanto un desplazamiento como también una variación en la intensidad de las señales difractométricas. La explicación de estas dos observaciones ya ha sido mencionada al inicio de esta sección. Por otro lado, a partir de la comparación anterior también se aprecia que en todos los difractogramas a cada línea del estándar del MgB_4O_7 le corresponde un pico de difracción. De esto se infiere que en todos los casos se obtuvo la fase de MgB_4O_7 . No obstante, se debe mencionar que no todas las señales difractométricas tienen asociada una línea del estándar. Las señales adicionales a las correspondientes al MgB_4O_7 han sido identificadas como debidas a la presencia, en pequeña proporción, de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

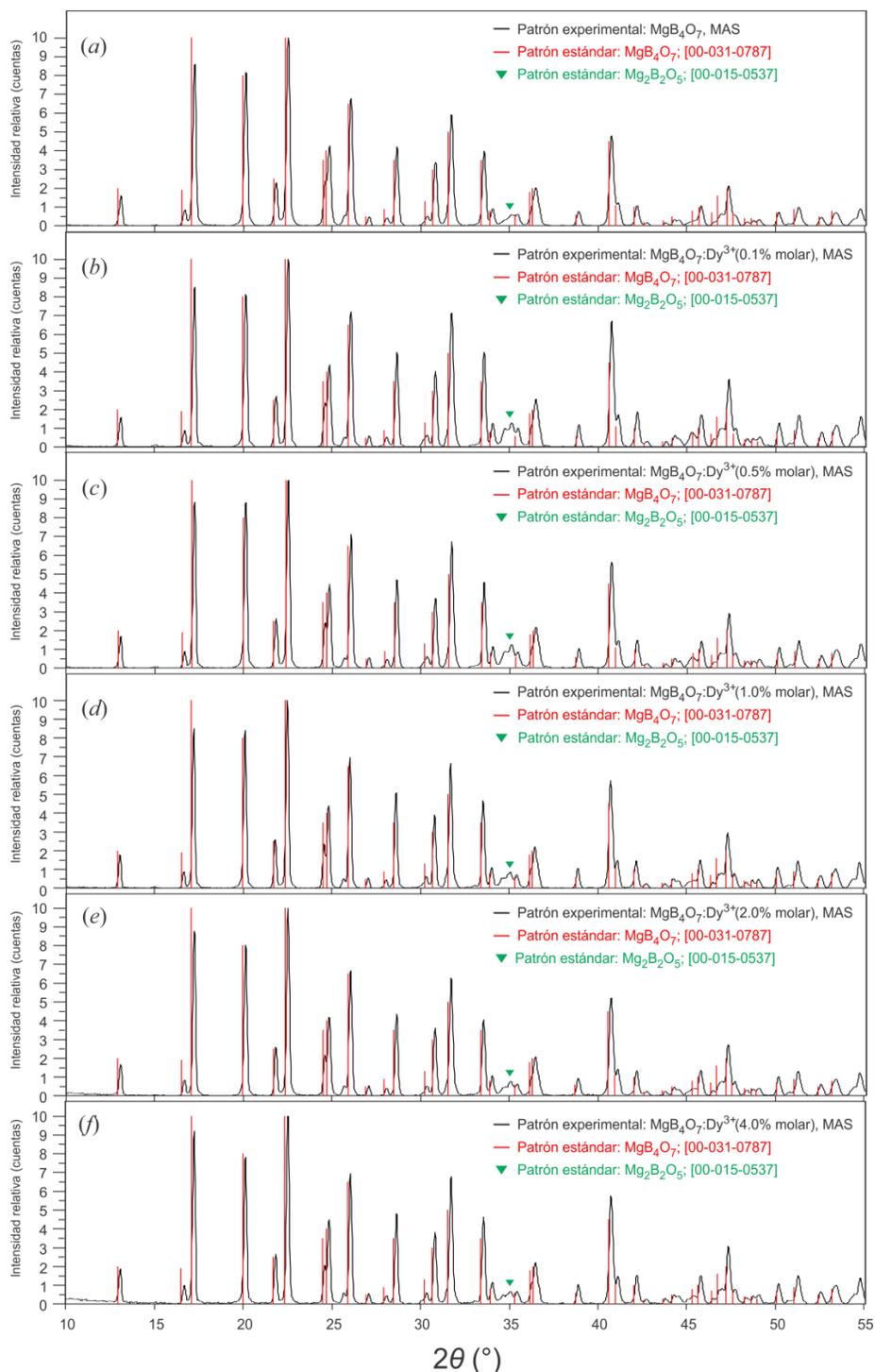
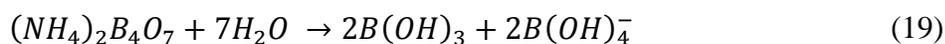


Figura III.2 Difractogramas de rayos X, obtenidos por el método difractométrico de polvos, de (a) MgB₄O₇, (b) MgB₄O₇:Dy³⁺(0.1 % molar), (c) MgB₄O₇:Dy³⁺(0.5 % molar), (d) MgB₄O₇:Dy³⁺(1.0 % molar), (e) MgB₄O₇:Dy³⁺(2.0 % molar) y (f) MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0 % molar). Todos estos compuestos fueron sintetizados por el MAS.

El $Mg_2B_2O_5$ se forma, como se observa en el diagrama de fases de la figura II.1, cuando en el medio de reacción se tiene un exceso de MgO , en relación a la cantidad necesaria para formar el MgB_4O_7 . La presencia del $Mg_2B_2O_5$ es consistente con el hecho de que, en el análisis de difracción de rayos X del producto obtenido después de la calcinación, se observó la existencia de $B(OH)_3$ (figura III.3 (a)). La aparición del ácido bórico luego del tratamiento térmico de calcinación implica que este compuesto no se descompuso térmicamente para formar B_2O_3 lo que ocasionó que durante la síntesis del MgB_4O_7 se tuviera en el medio de reacción un exceso de MgO que favoreció la formación de $Mg_2B_2O_5$.

La presencia del $B(OH)_3$, que fue confirmada mediante un análisis difracción de rayos X (figura III.3 (c)), en el sólido resultante de la evaporación del disolvente de la solución de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ es consecuencia, en principio, de la hidrólisis del $(NH_4)_2B_4O_7$ que da lugar a la formación del par ácido/base $B(OH)_3/B(OH)_4^-$:



Sabiendo que el par $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ tiene un pK_a igual a 9.2 y que el pH del agua desionizada es 7, un exceso de disolvente en la disolución, en relación a la cantidad de tetraborato de amonio, originó que prácticamente todo el $(NH_4)_2B_4O_7$ se convierta en $B(OH)_3$ el cual permaneció en la mezcla luego de la evaporación del disolvente.

Por último, se debe mencionar que el $B(OH)_3$ se eliminó del producto resultante de la calcinación, como se muestra en el difractograma de la figura III.3 (b), lavándolo con etanol.

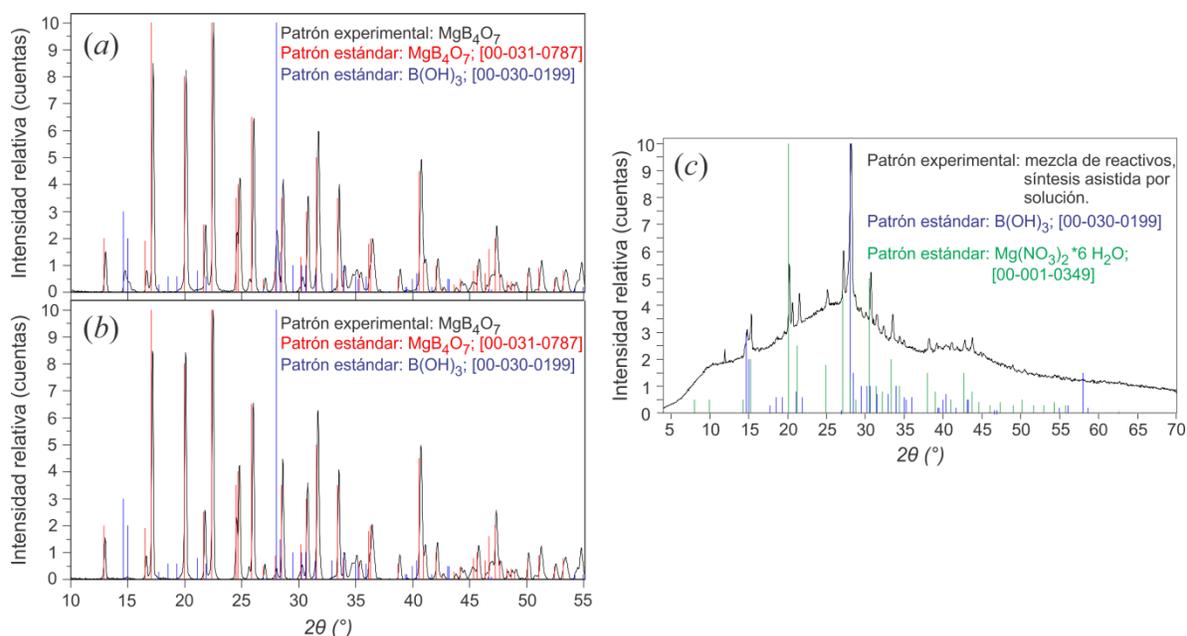


Figura III.3 Difractogramas de rayos X obtenidos por el método difractométrico de polvos.

En (a), se muestra el difractograma del compuesto MgB_4O_7 sintetizado por el MAS; en (b), el difractograma de este mismo compuesto después de haber sido lavado con etanol; en (c), el difractograma del sólido resultante de la evaporación del disolvente de una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1.2 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

En la figura III.4 se muestran diferentes micrograffías, obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), las cuales corresponden al MgB_4O_7 sintetizado por el MC, obtenido por el MAS y, sintetizado por el MAS y posteriormente sinterizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Las micrograffías de cada compuesto se obtuvieron con diferentes aumentos con la finalidad de observar de manera clara su morfología. Tanto una descripción como también un análisis de dichas micrograffías se presentan a continuación.

Para el MgB_4O_7 sintetizado por el MC, a partir de las micrografías con aumentos de 500X, 1 500X y 3 000X se observa que este compuesto se encuentra formado de agregados irregulares de partículas. Un análisis cuidadoso de las micrografías con aumentos de 10 000X y 15 000X permite determinar que estas partículas presentan una morfología esférica las cuales, debido muy probablemente a la temperatura a la cual se realizó la síntesis, comienzan a unirse entre sí. Una morfología similar también ha sido observada por Duygu Agaogullari *et al.* [2012] en MgB_4O_7 , Evis, D. *et al.*, [2016] en $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Sr}$ y Luiza F.Souza *et al.* [2015] en $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$. Los compuestos anteriores, aunque utilizando condiciones diferentes de síntesis, fueron obtenidos por el MC.

En cuanto al MgB_4O_7 obtenido por el MAS, de las micrografías conseguidas con aumentos de 1 500X y 3 000X se observa que es un compuesto que aparentemente no tiene una forma regular el cual presenta una gran cantidad de poros. Por su parte, las micrografías con aumentos de 10 000X y 15 000X no muestran que el MgB_4O_7 se encuentre formado por partículas de alguna morfología definida sino que más bien únicamente se observa una superficie lisa. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que este compuesto esté formado de pequeñas partículas, probablemente de tamaño nanométrico, las cuales no se observan con la resolución utilizada del microscopio.

En relación a las micrografías del MgB_4O_7 sintetizado por el MAS y posteriormente sinterizado a 900 °C durante 6 h, se observa, cuando la resolución es de 10 000X y 15 000X, que se encuentra formado de partículas esféricas las cuales se unen entre sí para formar agregados.

Por otro lado, cuando se comparan entre sí las micrografías del MgB_4O_7 obtenido por el MC y por el MAS se encuentra que el compuesto sintetizado por el MAS presenta una mayor porosidad que el compuesto obtenido por el MC. Esto es consistente con el

hecho de que en el MAS los reactivos se mezclan en solución de modo que durante el proceso de calcinación la evaporación del agua remanente ocasiona la formación de poros en el producto [Barry-Carter, C.; Grant-Norton, M., 2013]. Además, también se debe considerar que como resultado de la descomposición térmica de los compuestos durante la calcinación, la cantidad de gases que se liberan en la síntesis por el MAS es mayor en relación a la cantidad de gases generada en la síntesis por el MC (ver en el capítulo II ecuaciones 16 y 17), lo cual también favorece la formación de poros en el producto [Frykstrand, S. *et al.*, 2014].

Considerando la idea anteriormente planteada, de que el MgB_4O_7 sintetizado por el MAS se encuentra formado de partículas de tamaño nanométrico, las diferencias morfológicas observadas con el material sinterizado se explicarían a partir del crecimiento de estas partículas nanométricas como resultado del tratamiento térmico de sinterizado.

Al comparar entre sí las micrografías del MgB_4O_7 sintetizado por el MC con las micrografías del MgB_4O_7 sintetizado por el MAS y posteriormente sinterizado a 900 °C durante 6 h se encuentra que ambos compuestos presentan una morfología similar la cual consiste de agregados alargados de partículas esféricas.

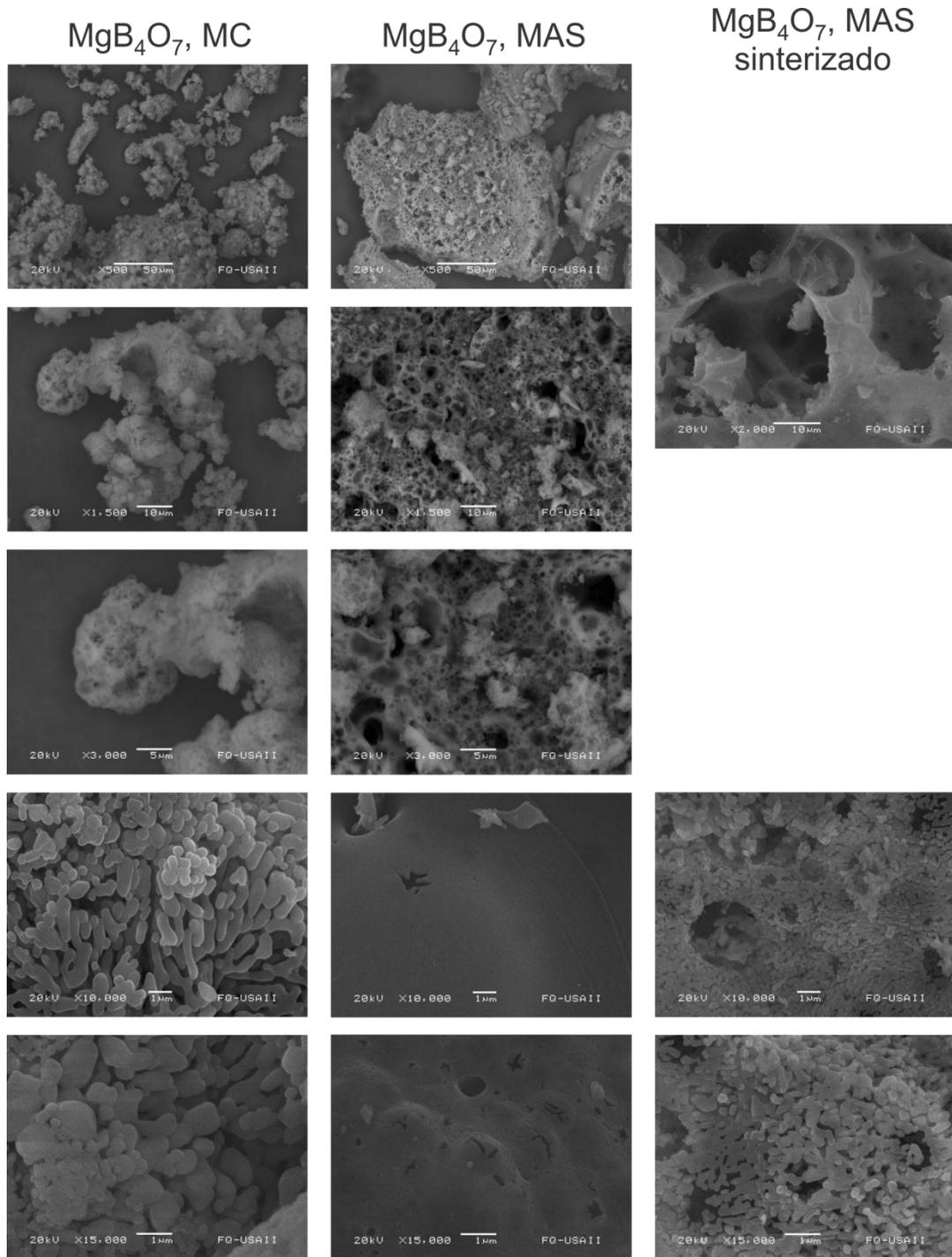


Figura III.4 Micrografías de SEM obtenidas con electrones retro-dispersados utilizando diferentes aumentos. Las imágenes de la primera y segunda columna corresponden al MgB_4O_7 sintetizado por el MC y por el MAS, respectivamente. Las imágenes de la tercer columna pertenecen al MgB_4O_7 obtenido por el MAS y posteriormente sinterizado a 900 °C durante 6 h.

Se obtuvieron los espectros de dispersión de energía de rayos X del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, sintetizado tanto por el MC como también por el MAS, con la finalidad de corroborar que se tuviera la presencia de B, O, Mg y Dy, además de determinar si existía algún otro elemento impureza. La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) también puede ser utilizada, haciendo uso de algunos estándares, para determinar de manera semicuantitativa las cantidades de los elementos presentes en un compuesto. No obstante, esta determinación no se hizo en el presente trabajo.

En la figura III.5 se muestran los espectros de EDS del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y por el MAS. Las imágenes obtenidas por SEM, de las muestras utilizadas para adquirir estos espectros, se presentan en color gris en la figura III.6. En relación a los espectros de EDS, únicamente se observan las señales que resultan de la emisión de rayos X característicos tanto de los elementos que constituyen la matriz cristalina como también de la impureza de Dy. También, se aprecia un traslapamiento entre las líneas $K\alpha_1$ del Mg y $K\alpha_1$ y $M\beta_1$ del Dy. Aunque parezca difícil discernir la identidad de los elementos que dan origen a espectros en los que existe un traslapamiento de líneas, su identificación resulta sencilla considerando la intensidad relativa de cada una de estas líneas así como también la presencia de líneas secundarias. Por ejemplo, en los espectros del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) además de las líneas del Dy que se traslapan con la línea del Mg también aparecen las líneas $L\alpha_1$ y $L\beta_1$ de la impureza lo que hace posible su identificación.

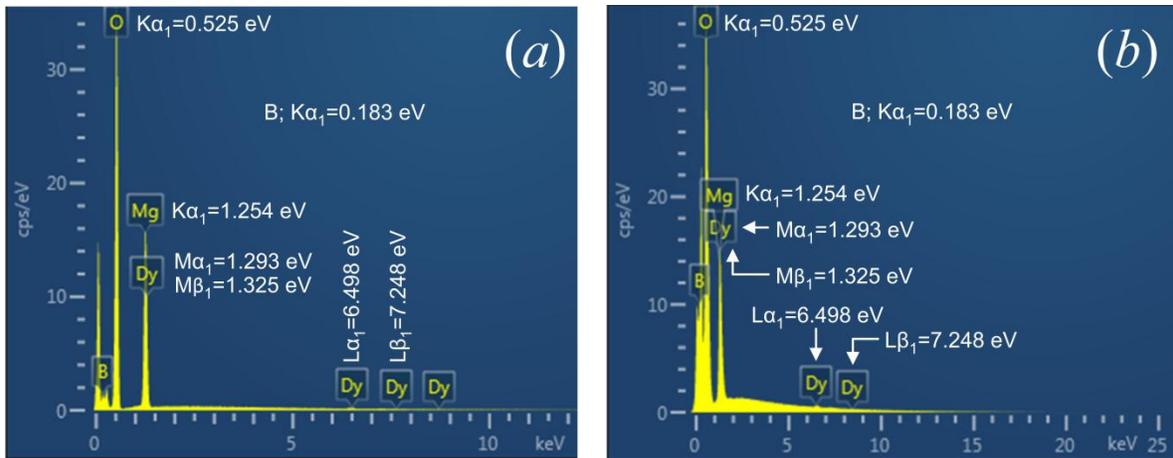


Figura III.5 Espectros de EDS del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por (a) el MC y (b) el MAS. En estos espectros se indica la naturaleza de cada señal.

En la figura III.6, además de las imágenes conseguidas por SEM para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizados por el MC y por el MAS, también se muestran sus correspondientes micrografías obtenidas mediante la detección de los rayos X característicos generados por los diferentes elementos presentes en cada compuesto. En las imágenes del análisis elemental de B, O y Mg de los diferentes compuestos, se observa que estos elementos se encuentran distribuidos de manera homogénea formando la red de MgB_4O_7 . En cuanto a las micrografías pertenecientes al Dy, se ve que en todos los compuestos, a excepción del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizado por el MC, se encuentra distribuido de manera homogénea en la matriz cristalina. Para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) obtenido por MC, en la micrografía de SEM se observa un punto más claro. En su correspondiente imagen generada por la emisión del Dy, se encuentra que precisamente en esta región existe un brillo de mayor intensidad lo cual indica una mayor cantidad de Dy. Considerando que en el difractograma de este compuesto (figura III.1 (f)) se identificó la presencia de la fase secundaria DyBO_3 , es muy probable

que esta región de brillo más intenso sea debida, precisamente, a la emisión del Dy que forma la fase borato de disprosio.

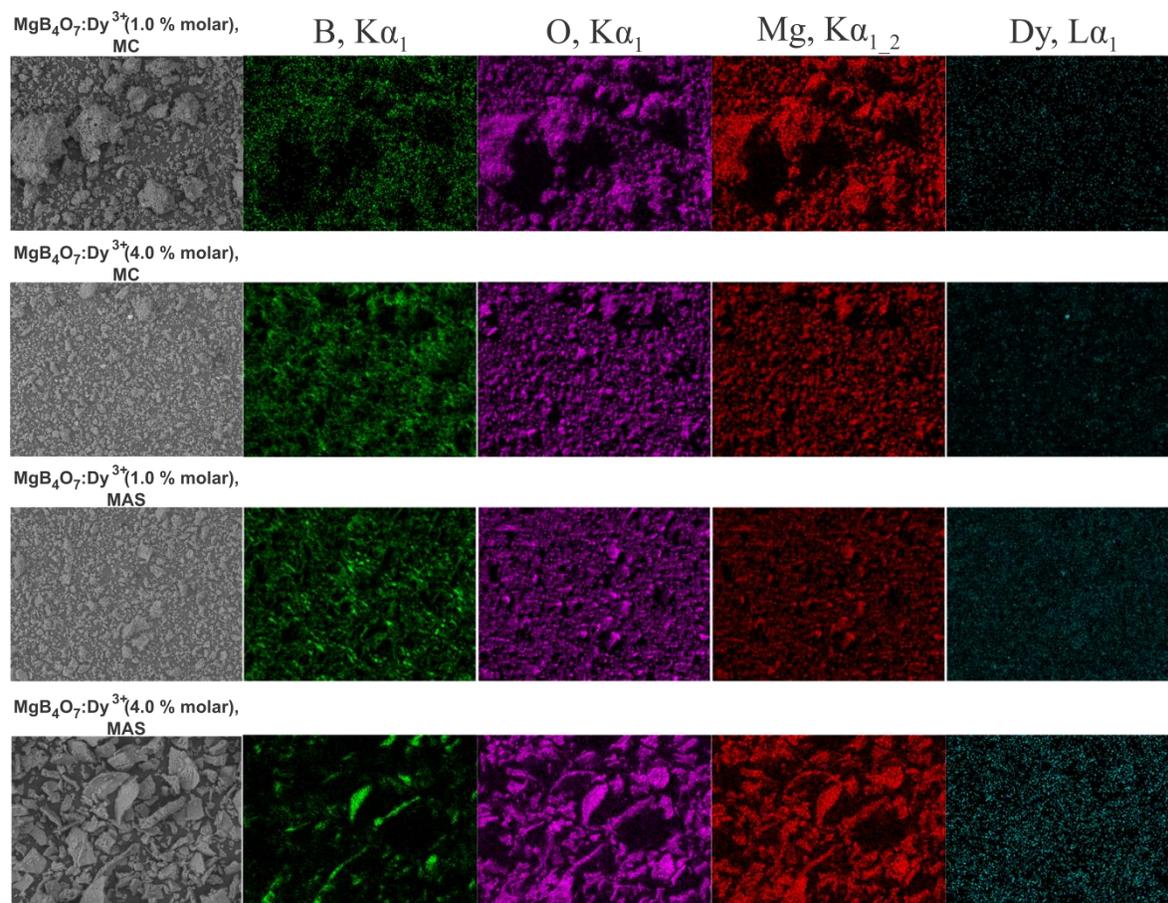


Figura III.6 Imágenes correspondientes al análisis elemental por EDS del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}(1.0\% \text{ molar})$ y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}(4.0\% \text{ molar})$ sintetizados tanto por el MC como también por el MAS. Las imágenes en gris corresponden a las micrografías conseguidas por SEM utilizando electrones retro-dispersados mientras que las imágenes en color son debidas a la detección de la radiación característica: $\text{K}\alpha_1$ de boro, color verde; $\text{K}\alpha_1$ de oxígeno, color magenta; $\text{K}\alpha_{1_2}$ de magnesio, color rojo y; $\text{L}\alpha_1$ de disprosio, color cian.

Por otro lado, cuando se comparan entre sí las imágenes del análisis elemental del Dy correspondientes al $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y al $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) que se obtuvieron en cada método de síntesis, se encuentra que la intensidad del brillo asociada a la emisión del Dy es mayor cuando se tiene una concentración de 4.0 % molar. No obstante, la variación en la intensidad del brillo es más evidente cuando los compuestos son sintetizados por el MAS. Esta variación aparentemente indica que la cantidad de Dy que se incorporó en la matriz de MgB_4O_7 fue mayor cuando la cantidad de reactivo de Dy que se tenía en el medido de reacción también era mayor.

Al comparar entre sí las imágenes del análisis elemental del Dy de los compuestos con la misma concentración de impureza al ser sintetizados por el MC y por el MAS, se encuentra que la intensidad del brillo asociado a la emisión del Dy es mayor en los compuestos obtenidos por el MAS. Esto indica que, probablemente, las características estructurales de la matriz cristalina que surgen de las condiciones propias de cada método de síntesis influyen en la cantidad de Dy que se incorpora en el MgB_4O_7 , siendo esta cantidad mayor cuando la matriz cristalina es obtenida por el MAS.

2. Termoluminiscencia

2.1 Influencia del método de síntesis sobre la curva de brillo

En esta sección se determinará el efecto que el método síntesis tiene sobre la estructura e intensidad de la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Para esto, se iniciará con una descripción de la curva del MgB_4O_7 cuando se obtiene por el MC y por el MAS. Posteriormente, para cada método de síntesis, se establecerá cuál es el resultado de la incorporación del Dy^{3+} en la red de MgB_4O_7 . Finalmente, se hará una comparación de las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado tanto por el MC como también por el MAS.

En la figura III.7 se muestran las curvas de brillo del MgB_4O_7 obtenido tanto por el MC como también por el MAS. La curva de brillo del MgB_4O_7 sintetizado por el MC consiste de cuatro máximos situados en aproximadamente 146, 199, 288 y 352 °C lo cual sugiere que los portadores de carga son capturados en cuatro tipos de trampas de diferente naturaleza. Por su parte, la curva de brillo del compuesto obtenido por el MAS también consiste de cuatro máximos cuyas posiciones se encuentran en alrededor de 126, 191, 288 y 392 °C. Esto, al igual que en el MC, indica la existencia de cuatro tipos diferentes de trampas de portadores de carga.

Cuando se comparan entre sí las curvas de brillo del MgB_4O_7 sintetizado por el MC y por el MAS resulta clara la diferencia que existe tanto en su estructura como también en su intensidad. No obstante, aparentemente las trampas de los portadores de carga que dan lugar a los tres picos de más baja temperatura en la curva del MgB_4O_7 obtenido por el MC parecen ser de la misma naturaleza que las trampas de los portadores de carga que originan los tres máximos de menor temperatura en la curva del MgB_4O_7 sintetizado por el MAS. Esto se infiere a partir de la coincidencia que existe en la posición que presentan los diferentes máximos en cada una de las curvas. En el caso de los dos picos de más baja temperatura, aunque su posición difiera de una curva a otra, tal diferencia puede ser resultado de que, también de una curva a otra, existe una diferencia en la intensidad relativa de estos picos por lo que, debido al traslapamiento que existe entre los máximos de la curva, es razonable pensar que se produzcan desplazamientos de diferente magnitud de los máximos. En cuanto al pico de mayor temperatura, dada la posición que presenta en cada una de las curvas, parece que la naturaleza de las trampas de portadores de carga que lo originan es distinta en el MgB_4O_7 sintetizado por el MC en relación al MgB_4O_7 obtenido por el MAS.

La diferencia que existe tanto en la intensidad relativa de los tres máximos de menor temperatura como también en la naturaleza de las trampas que dan lugar al máximo de mayor temperatura posiblemente sea resultado de las diferencias morfológicas observadas cuando el MgB_4O_7 es sintetizado por el MC y por el MAS.

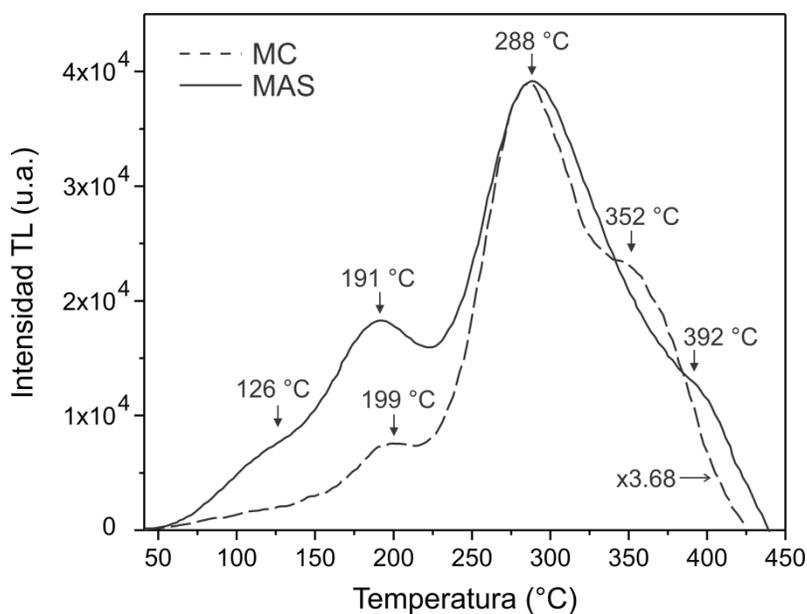


Figura III.7. Curvas de brillo del MgB_4O_7 sintetizado tanto por el MC como también por el MAS. Las muestras con las que se obtuvieron estas curvas fueron previamente expuestas a una dosis de 100 mGy de radiación $\beta(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y})$. La intensidad de la curva de brillo del compuesto obtenido por el MC fue multiplicada por un factor de 3.68 con la finalidad de que fueran evidentes las diferencias en la estructura de las curvas.

El efecto que la introducción de Dy^{3+} en la matriz de MgB_4O_7 tiene sobre la estructura e intensidad de su curva de brillo puede ser inferido a partir de la comparación de la curva de brillo del MgB_4O_7 con y sin impureza. Esta comparación se muestra en la figura III.8, tanto para los compuestos sintetizados por el MC como también por el MAS. En las curvas de brillo de los compuestos obtenidos por el MC se observa que

luego de la impurificación el máximo en ~ 124 °C desaparece mientras que los tres picos de mayor temperatura incrementan su intensidad. No obstante, la intensidad relativa de los picos cambia ya que ahora el máximo en ~ 200 °C es el de mayor intensidad mientras que los dos máximos de mayor temperatura aparentemente presentan la misma intensidad. En cuanto a los compuestos obtenidos por el MAS, se observa que luego de la impurificación incrementa la intensidad de la curva de brillo. En relación a su estructura, el máximo en ~ 392 °C desaparece mientras que otro máximo de gran intensidad aparece en ~ 331 °C el cual aparentemente enmascara la presencia del pico en ~ 289 °C. El máximo en ~ 192 °C se desplaza hacia una temperatura mayor lo cual probablemente sea debido a la convolución que existe con el pico de mayor intensidad. También, se observa que aparece, o se define mejor, un máximo situado en ~ 123 °C.

Para los compuestos obtenidos por ambos métodos de síntesis, los cambios observados en la curva de brillo indican que hay una gran interacción entre los defectos intrínsecos y los iones impureza. Sin embargo, es necesario trabajo adicional para clarificar detalles de los defectos y la estructura de la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ ya sea sintetizado por el MC o por el MAS.

Por último, se debe mencionar que el mecanismo mediante el cual se originan algunos de los máximos de la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ será explicado en la sección 2.3.

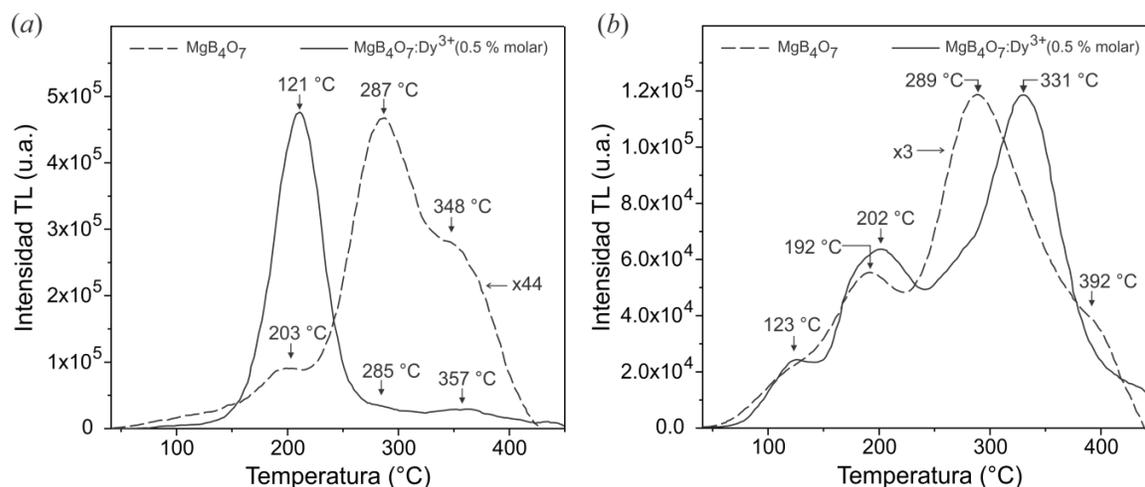


Figura III.8. Curvas de brillo del MgB_4O_7 y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) irradiados con una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Estos compuestos fueron sintetizados por (a) el MC y (b) el MAS. La curva de brillo del MgB_4O_7 fue multiplicada por un factor de 44 en el caso del MC y por un factor de 3 en el caso del MAS.

Como se ha mencionado al inicio de esta sección, no se puede establecer la manera en que influye el método de síntesis sobre la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sin antes haber determinado la influencia que tienen sobre la curva de brillo del MgB_4O_7 tanto la ruta de obtención como también la introducción del Dy^{3+} . En este punto ya se conocen tales influencias por lo que, a continuación se procederá a establecer el efecto que la ruta de síntesis sobre la curva de brillo $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$.

En la figura III.9 se muestran las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) obtenido por el MC y por el MAS. Al comparar estas curvas entre sí, se encuentra que la ruta de síntesis tiene una gran influencia sobre la estructura e intensidad de la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Mientras que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) obtenido por el MC presenta una curva con picos bien definidos, lo que sugiere una distribución discreta de niveles de atrapamiento, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) sintetizado por el MAS

exhibe una curva con picos anchos ampliamente traslapados, lo cual aparentemente indica que este fósforo presenta niveles de atrapamiento muy cercanos entre sí, es decir, presenta una distribución continua de trampas.

Sabiendo que [West, A.R., 2014] las propiedades de un material están influenciadas por sus características morfológicas y estructurales, las cuales a su vez dependen en gran medida del método de síntesis, se piensa que las diferencias observadas en las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC y por el MAS son resultado de las diferencias existentes en el tamaño de partícula y la porosidad de la matriz cristalina.

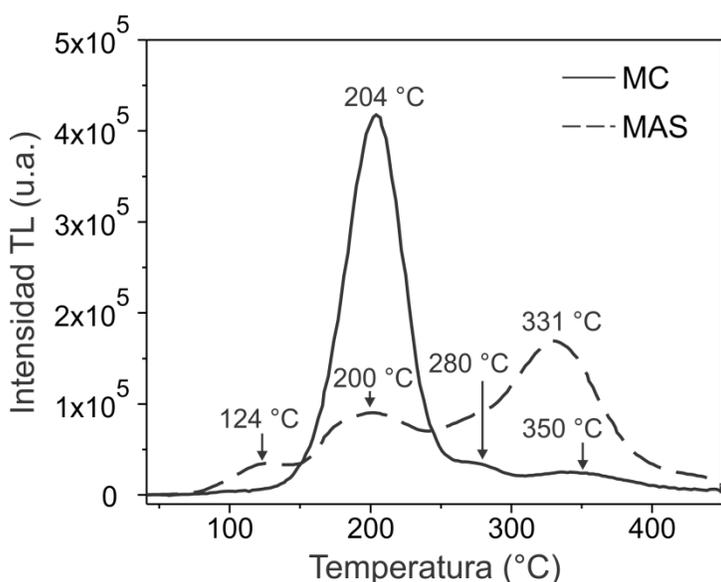


Figura III.9

Curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) obtenido por el MC y por el MAS. Las muestras con las que se obtuvieron estas curvas se irradiaron con una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

2.2 Reproducibilidad del método de síntesis

Las figuras III.10 y III.11 muestran las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % en mol) sintetizado por el MC y por el MAS, respectivamente, en cinco diferentes experimentos que se realizaron en las condiciones de mayor reproducibilidad posible. A partir de estas figuras, se observa que las curvas de los compuestos obtenidos en cada método de síntesis presentan características típicas ya que todas están compuestas por la

misma cantidad de máximos los cuales presentan una intensidad relativa similar. No obstante, existe una variación tanto en la intensidad de las curvas así como también en la temperatura de cada máximo.

Sabiendo que el ión Dy^{3+} actúa como un activador del fenómeno de TL [Vibha Chopra, 2012] y que su agregación puede resultar en una disminución de la intensidad de emisión TL [Mckeever, S.W.S, 1985], se piensa que la variación observada en la intensidad de las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ puede ser resultado de que el Dy^{3+} se introdujo en diferentes proporciones en la matriz de MgB_4O_7 o de que una vez introducido se agregó en distintas proporciones o bien, de que se introdujo y se agregó en diferentes proporciones. No obstante, parece más probable que la variación en intensidad sea resultado de que el Dy^{3+} se agregó en distintas proporciones ya que, de un experimento a otro, existieron cambios en la razón de enfriamiento de la mufla.

Es conocido que los defectos puntuales gobiernan la emisión termoluminiscente de un material y que, la cantidad y naturaleza de estos defectos dependen en gran medida de la razón de enfriamiento durante el proceso de síntesis. Teniendo en cuenta esto, es probable que los cambios en la razón de enfriamiento durante la síntesis del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ además de explicar la variación en la intensidad también explique la modificación en la posición de los máximos de las curvas de brillo ya que, se sabe [Harvey Woodman, R., 1989] que para temperaturas de síntesis elevadas, es casi seguro que la razón de enfriamiento tenga un efecto sobre el número y tipo de defectos puntuales que se formen en el material resultante.

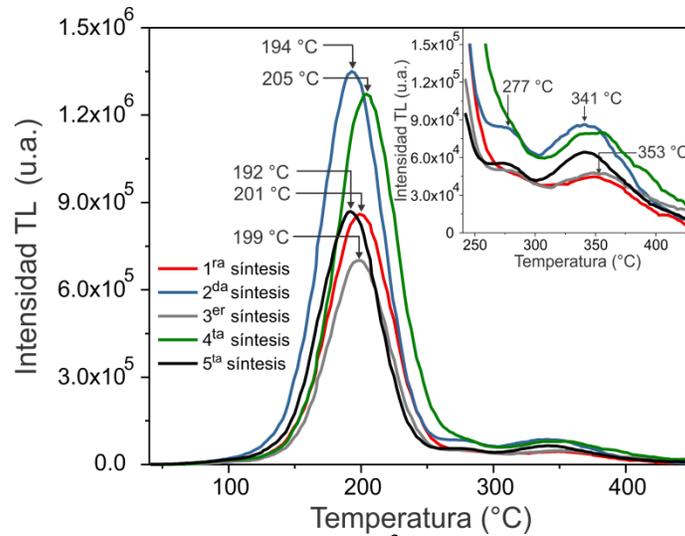


Figura III.10 Curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0% molar) irradiado con una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) luego de ser obtenido en diferentes experimentos de síntesis por el MC. La gráfica insertada corresponde a una ampliación de la zona de altas temperaturas de las curvas de brillo.

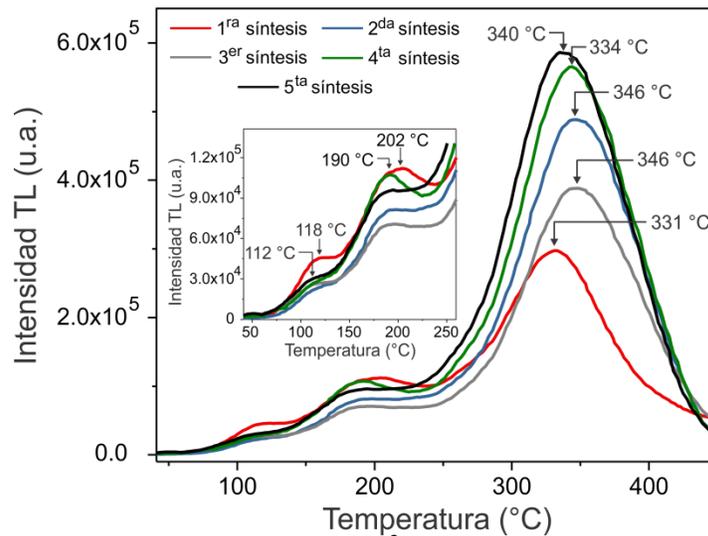


Figura III.11 Curvas de brillo de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0% en mol) irradiado con una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) luego de ser sintetizado en diferentes experimentos por el MAS. La gráfica insertada corresponde a una ampliación de la zona de bajas temperaturas de las curvas de brillo.

2.3 Efecto de la concentración de Dy³⁺

En la figura III.12 se muestran las curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺ obtenido por el MC cuando la concentración de Dy³⁺ es de 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar. Al comparar estas curvas entre sí, se encuentra que presentan una forma similar la cual consiste de un pico intenso situado en alrededor de 200 °C junto con otros dos picos de menor intensidad ubicados en aproximadamente 284 y 356 °C. Esta similitud aparentemente indica que las trampas de los portadores de carga que originan estos tres máximos en las curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺, con diferentes concentraciones de Dy³⁺, son de la misma naturaleza. No obstante, el desplazamiento observado entre las curvas de brillo sugiere la existencia de un cambio en la distribución de los niveles de energía de los defectos asociados a cada uno de sus picos.

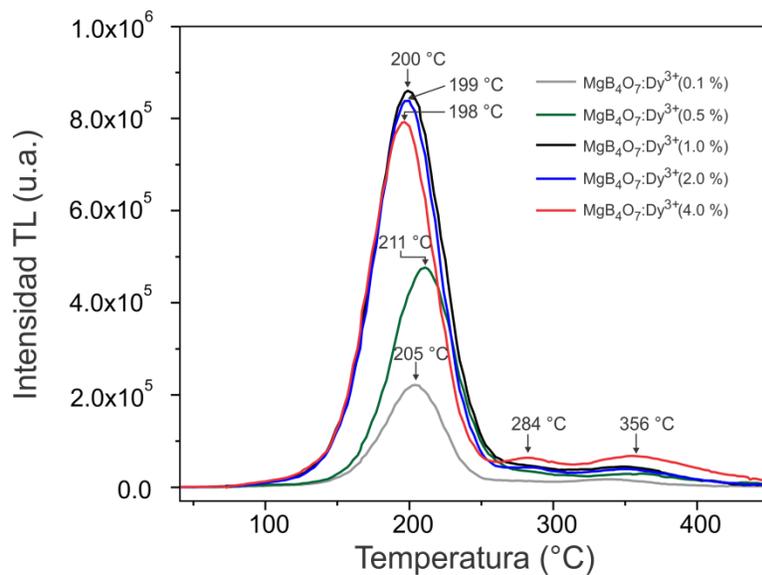


Figura III.12

Curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺ (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar) sintetizado por el MC y posteriormente expuesto a una dosis de 100 mGy de radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y).

En cuanto al mecanismo que explica la formación de los picos de la curva de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺, Yukihiro y su grupo de trabajo han asociado [Yukihiro, E.G., *et al.*, 2014] los máximos en ~190 y ~340 °C con dos tipos de trampas para huecos. El máximo

que aparece en $\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la figura III.12 no fue observado por estos autores en la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Sin embargo, relacionaron con trampas para electrones un máximo en $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ que observaron en la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$.

Para explicar la formación de los picos en $\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ Yukihiro y colaboradores propusieron el mecanismo que se describe a continuación:

En una primera etapa (i), durante la exposición a la radiación ionizante, se crean electrones y huecos libres. A continuación, los huecos son atrapados por trampas para huecos mientras que los electrones son atrapados por iones de Dy^{3+} . Posteriormente, en una segunda etapa (ii), durante la estimulación térmica, los huecos son liberados. Estos huecos liberados se recombinan con un electrón del Dy^{2+} . Luego de esta recombinación, se forma Dy^{3+} en un estado excitado $[(\text{Dy}^{3+})^*]$. Finalmente, el $(\text{Dy}^{3+})^*$ se relaja de manera radiativa, es decir, pierde el exceso de energía mediante la emisión de luz. Este mecanismo se representa de manera ilustrativa en el diagrama de la figura que se muestra a continuación.

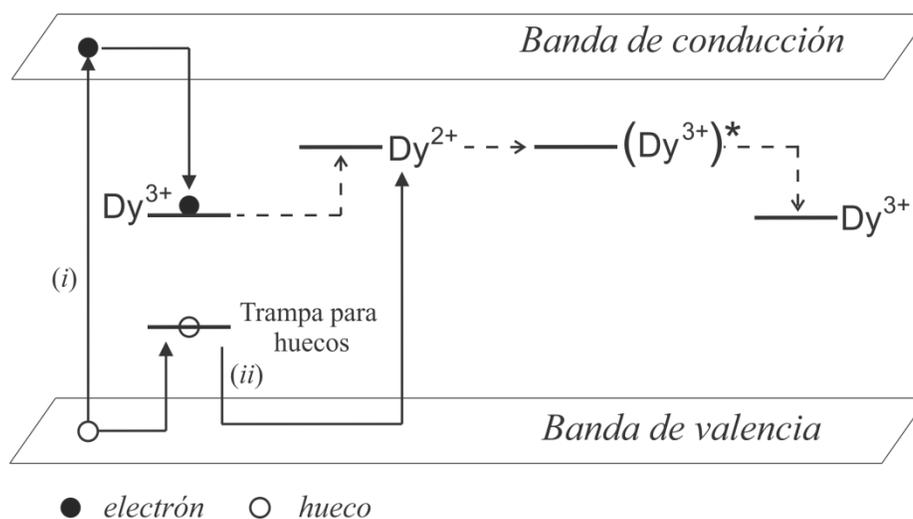
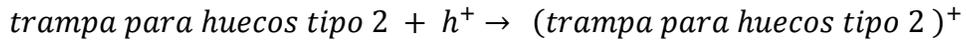
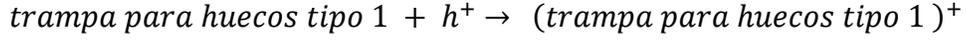
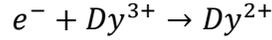


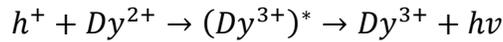
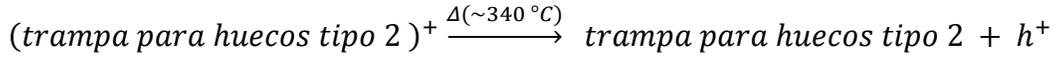
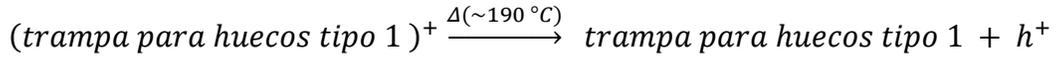
Figura III.13. Diagrama de bandas de energía del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ en el cual se representa el proceso que ocurre durante el fenómeno de termoluminiscencia. Una descripción detallada del diagrama se muestra en el texto del párrafo inmediatamente anterior a esta figura.

Las etapas del fenómeno de termoluminiscencia, representado en el esquema anterior, pueden ser descritas mediante las siguientes ecuaciones:

(i) Durante la etapa de ionización:



(ii) Durante el proceso de estimulación térmica:



donde e^{-} , h^{+} y $h\nu$ representan un electrón, un hueco y un haz de luz, respectivamente.

El hecho de que el nivel de energía del estado fundamental del Dy^{2+} se encuentre por debajo de la banda de conducción implica que el Dy^{3+} puede atrapar un electrón [Dorenbos, P., 2007]. Al ser una especie relativamente estable, cuyo nivel de energía se localiza dentro de la brecha prohibida, el ión Dy^{2+} puede actuar como un centro de recombinación de huecos durante el proceso de estimulación térmica.

En cuanto a la naturaleza de las trampas para huecos, Porwal y colaboradores propusieron [Porwal, N.K. *et al.*, 2005], para el sistema $MgB_4O_7:Tm$, que estos portadores de carga eran capturados en unidades estructurales BO_3^{3-} de la matriz cristalina ($BO_3^{3-} +$

$h^+ \rightarrow BO_3^{2-}$). Posteriormente, los huecos eran liberados a través de la estimulación térmica ($BO_3^{2-} \xrightarrow{\Delta} BO_3^{3-} + h^+$). En seguida, los huecos liberados se recombinaban con el ión divalente de la impureza formando un ión trivalente en estado excitado el cual, subsecuentemente, se relajaba de manera radiativa [$h^+ + Tm^{2+} \rightarrow (Tm^{3+})^* \rightarrow Tm^{3+} + hv$].

Por su parte, Annalakshmi junto con su grupo de investigación sugirieron [Annalakshmi, O. *et al.*, 2014] que en el $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ las unidades estructurales BO_3^{3-} también actuaban como trampas para huecos aunque el proceso de excitación del ión Dy^{3+} se llevaba a cabo de manera diferente. Esta excitación resultaba de la absorción de energía no radiativa producida por la recombinación entre el hueco liberado y su par electrónico, previamente atrapado en una vacancia de oxígeno, [$(O_v)^- + h^+ \rightarrow (O_v)^* \rightarrow (Dy^{3+})^* \rightarrow Dy^{3+} + hv$].

Por otro lado, en relación a la variación, como una función de la concentración de Dy^{3+} , de la respuesta TL del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ obtenido por el MC, a partir de la figura III.14 se observa que entre 0.1 y 1.0 % en mol de impureza a medida que se incrementa la concentración también existe un aumento en la respuesta TL. Cuando la concentración de Dy^{3+} es de 2.0 % molar, el valor de la respuesta TL disminuye en relación a cuando se tiene una concentración de 1.0 % en mol. Al incrementar la cantidad de Dy^{3+} de 2.0 a 4.0 % se observa que prácticamente no existe un aumento en el valor de la respuesta TL.

El incremento inicial observado entre 0.1 y 1.0 % molar de Dy^{3+} es resultado, como ya se ha mencionado anteriormente, de la capacidad de la impureza de favorecer el fenómeno de TLA partir de las observaciones anteriores El incremento que existe en la respuesta TL

Se piensa que la disminución en el valor de la respuesta TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ luego de que se alcanza una concentración de impureza de 1.0 % molar es resultado de que a concentraciones de 2.0 y 4.0 % molar el Dy^{3+} forma agregados debido a lo cual disminuye su capacidad de favorecer el fenómeno de TL. Esta idea está de acuerdo con el efecto conocido como *quenching* por concentración el cual consiste de una disminución de la respuesta luminiscente de un material impurificado después de que se alcanza cierta concentración de impureza. Esta disminución se debe a que cuando dos iones sobrepasan determinada distancia de aproximación su capacidad para actuar como activadores disminuye [Mckeever, S.W.S, 1985].

Los resultados obtenidos están de acuerdo con trabajos anteriormente reportados [Harvey Woodman, R., 1989] en los cuales se ha encontrado que en el sistema $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC, la concentración de Dy^{3+} a la cual se alcanza la mayor respuesta TL se encuentra en el intervalo de 0.1 a 1.0 % molar.

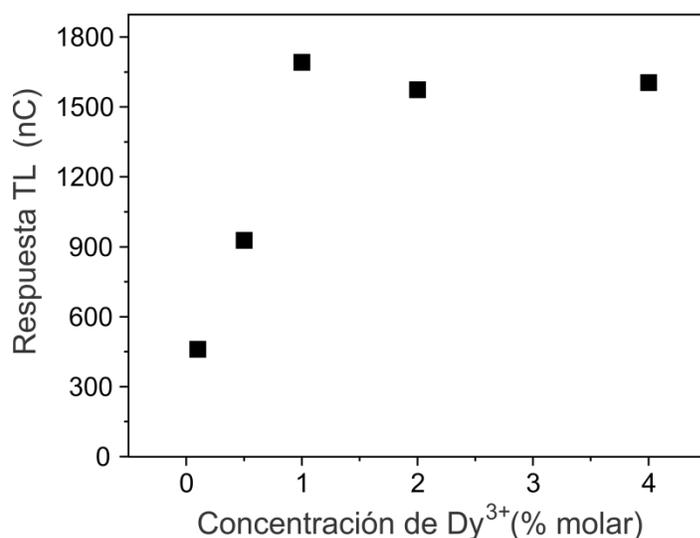


Figura III.14

Respuesta TL, en función de la concentración de Dy^{3+} , del sistema $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC. Para la obtención de la respuesta TL, las muestras fueron expuestas a una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MAS cuando la concentración de Dy^{3+} es de 0.1., 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar se muestran en la figura III.15.

A partir del análisis de esta figura se encuentra que, independientemente de la concentración, la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ se encuentra formada por tres picos situados en aproximadamente 124, 200 y 340 °C. No obstante, cuando la concentración de impureza es de 2.0 % se observa el pico ubicado a mayor temperatura aumenta drásticamente su intensidad y anchura. De esta observación, y considerando el mecanismo propuesto en la figura III.13, se infiere que cuando la concentración de impureza es de 2.0 % molar se favorece, en relación a las otras trampas, la participación de las trampas para huecos No. 2 en el fenómeno de TL. Cuando la concentración de Dy^{3+} es de 4.0 % molar, el cambio que se observa, en relación a la curva del compuesto con una concentración de 2.0 % molar, es un incremento en la intensidad del máximo ubicado en ~200 °C. Este cambio sugiere que al incrementar la cantidad de impureza que se incorpora en la red del MgB_4O_7 las trampas que originan el máximo en ~200 °C participan más activamente en el fenómeno de TL.

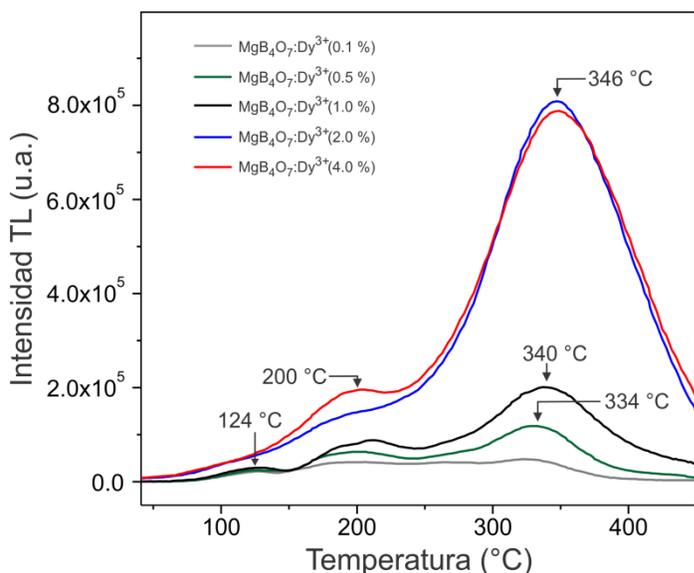


Figura III.15

Curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0% molar) sintetizado por el MAS y posteriormente expuesto a una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

A partir de la figura III.16 se observa que conforme aumenta la concentración de Dy^{3+} que se tiene en la matriz del MgB_4O_7 también se incrementa la respuesta de

termoluminiscencia. Cuando la concentración se encuentra entre 0.1 y 1.0 % molar aparentemente existe una respuesta lineal. Sin embargo, al alcanzar un valor de 2.0 % molar, existe un aumento abrupto en la respuesta termoluminiscente debido al crecimiento del máximo en ~ 340 °C. Es decir, el aumento de la respuesta está relacionado a la alta concentración de impureza en la red del fósforo. Cuando la concentración es de 4.0 % el valor de la respuesta es aproximadamente el mismo que cuando es del 2.0 % lo que apunta que luego de esta última concentración, un incremento adicional de Dy^{3+} no origina un aumento considerable en la respuesta del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Este comportamiento, al igual que para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC, podría ser resultado del efecto de *quenching* por concentración como consecuencia de la agregación del Dy^{3+} .

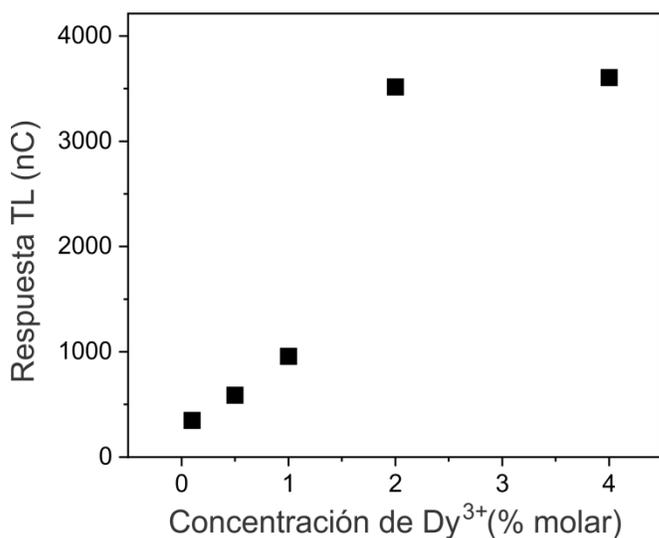


Figura III.16

Respuesta termoluminiscente, como una función de la concentración de Dy^{3+} , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MAS. Esta respuesta se obtuvo a una dosis de 100 mGy de radiación β $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

2.4 Influencia de la temperatura de sinterizado

En la figura III.17 se muestran las curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) obtenido por el MC, antes y después de ser sinterizado a diferentes temperaturas durante 6 h. A partir de la comparación de estas curvas entre sí se encuentra que al sinterizar el

material a 800 °C la forma de la curva no cambia en relación al material sin sinterizar, sin embargo, su intensidad disminuye en ~22 %. Cuando la temperatura de sinterizado es de 900 y 950 °C existe, en ambos casos, una disminución de la intensidad en aproximadamente 43 %, en relación al material sin sinterizar. Se piensa que el abatimiento de la intensidad de la curva de brillo que se origina como resultado del sinterizado se debe a la agregación del Dy^{3+} , lo que trae como consecuencia que decrezca su capacidad para actuar como activador del fenómeno de termoluminiscencia. En relación a la estructura de las curvas, luego del sinterizado a 900 y 950 °C, el máximo en ~280 °C desaparece mientras que el pico en ~343 °C se desplaza hacia temperaturas menores. La desaparición del máximo en ~280 °C indica que existen cambios estructurales en la red del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ (0.5 % molar) durante el sinterizado los cuales ocasionan que las trampas de portadores de carga que originan este máximo dejen de participar en el fenómeno de termoluminiscencia.

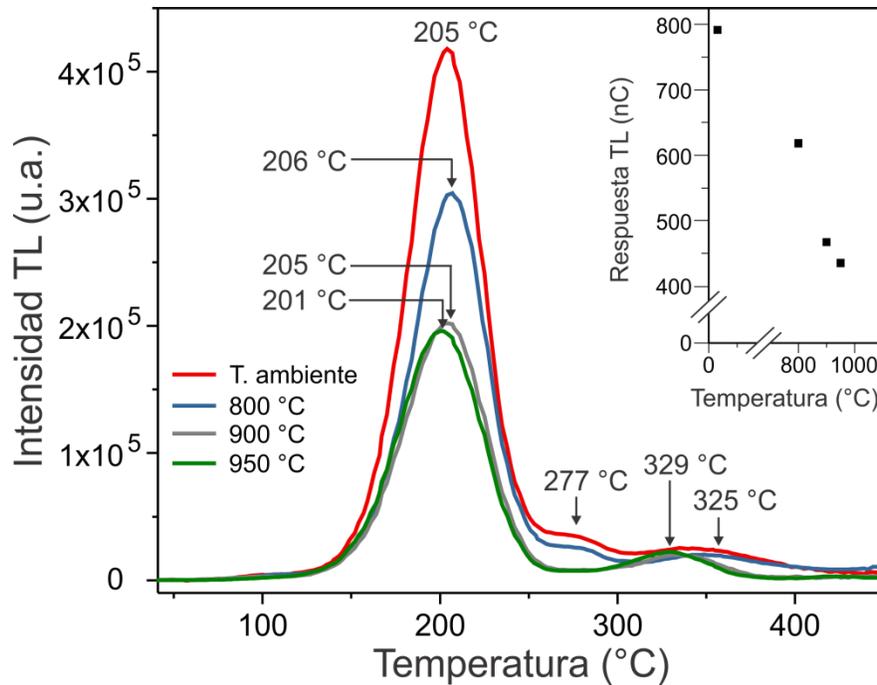


Figura III.17 Curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) sintetizado por el MC y posteriormente sinterizado a 800, 900 y 950 °C durante 6 h. La etiqueta “T. ambiente” se refiere a la curva de brillo que se obtuvo del material sin ningún tratamiento de sinterizado. Para obtener las curvas, las muestras se irradiaron a una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) La gráfica insertada corresponde al valor de la respuesta termoluminiscente de cada curva de brillo en función de la temperatura de sinterizado.

Además de la agregación del Dy^{3+} , otra posibilidad que se contempló para explicar la disminución en la intensidad de las curvas de brillo, considerando el trabajo reportado por Vibha Chopra [Vibha Chopra, 2012], fue la descomposición de la matriz cristalina. Vibha Chopra encontró que el MgB_4O_7 es un compuesto térmicamente inestable cuya descomposición gradual genera una pérdida de peso, entre temperatura ambiente (TA) y 1150 °C, del 47 % en relación a su valor inicial. Con la descomposición térmica del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ se tendría una disminución en la cantidad de BO_3^{3-} y de vacancias de O^{2-} , los cuales, como se ha mencionado anteriormente, probablemente actúen como trampas para

huecos y electrones, respectivamente, lo que originaría un decrecimiento en la intensidad de las curvas de brillo.

A pesar de que la descomposición térmica de la matriz cristalina explica adecuadamente la disminución en la intensidad de las curvas de brillo, Davis y Knight [Davis, H.M and Knight, M.A., 1945] establecieron que el material MgB_4O_7 es estable térmicamente hasta $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por lo que a las temperaturas de sinterizado utilizadas en este trabajo, tal material no se debería de descomponer.

Para corroborar o descartar que la disminución en la intensidad de la señal termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) sea consecuencia de su descomposición térmica, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de la matriz cristalina. Los resultados mostraron (figura III.18) que, desde TA hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, el MgB_4O_7 es térmicamente estable lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Davis y Knight. Un resultado similar también fue obtenido por Souza en estudios de TGA del MgB_4O_7 [Souza, L.F., 2016]. Debido a la estabilidad térmica del MgB_4O_7 que se ha encontrado en el presente trabajo de tesis, se cree que la disminución en la intensidad las curvas de brillo se debe a la formación de agregados de la impureza de Dy^{3+} .

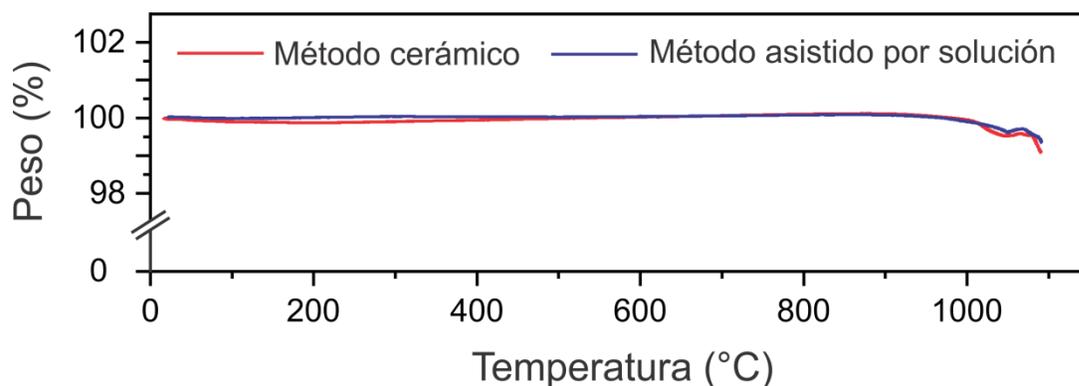


Figura III.18 Termogramas de la matriz cristalina de MgB_4O_7 sintetizada por el método cerámico y por el método asistido por solución.

En relación a la influencia del tratamiento térmico de sinterizado sobre la termoluminiscencia del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % en mol) obtenido por el MAS, en la figura III.19 se muestran las curvas de brillo de este compuesto antes y después de ser sinterizado a diferentes temperaturas durante 6 h. De la comparación de cada una de las curvas del material sinterizado con la curva del material sin sinterizar, se observa lo siguiente: (i) cuando el material es tratado a 800 °C, una disminución, en un valor de ~23 %, de la intensidad de la curva, además de un desplazamiento de los máximos en ~200 y ~124 °C hacia temperaturas menores; (ii) tanto una disminución de ~39 % en la intensidad como también un cambio apreciable en la forma de la curva de brillo cuando el material es sinterizado a 900 °C. Este cambio principalmente consiste de un crecimiento y una disminución de los máximos situados en ~200 °C y ~330 °C, respectivamente; (iii) cuando el material es sinterizado a 950 °C los cambios en la estructura de la curva de brillo son similares a los observados para el tratamiento a 900 °C aunque existe tanto la desaparición del máximo en ~124 °C como también la aparición de un máximo en ~275 °C. En relación a la variación en la intensidad, existe un decremento de ~52 % en relación al material sin sinterizar.

A medida que la temperatura de sinterizado se incrementa, la forma de la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MAS tiende a adoptar la estructura de la correspondiente curva del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC. Este cambio tienen sentido a raíz de los cambios estructurales que ocurren en el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MAS luego de ser sinterizado ya que, como se puede dar cuenta a partir de las micrografías de la figura III.4, la matriz de MgB_4O_7 sintetizada por el MC y sintetizada por el MAS luego de ser sinterizada son prácticamente iguales morfológicamente.

En relación a la disminución de la intensidad cuando se aumenta la temperatura de sinterizado, al igual que para el compuesto obtenido por el MC, se obtuvo el termograma del MgB_4O_7 (figura III.18) sintetizado por el MAS para descartar la idea de la descomposición térmica de la matriz cristalina como resultado del tratamiento térmico de sinterizado. Debido a que en el termograma no se observó la descomposición del MgB_4O_7 , se piensa que la disminución en la intensidad TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) se debe a la agregación del Dy^{3+} .

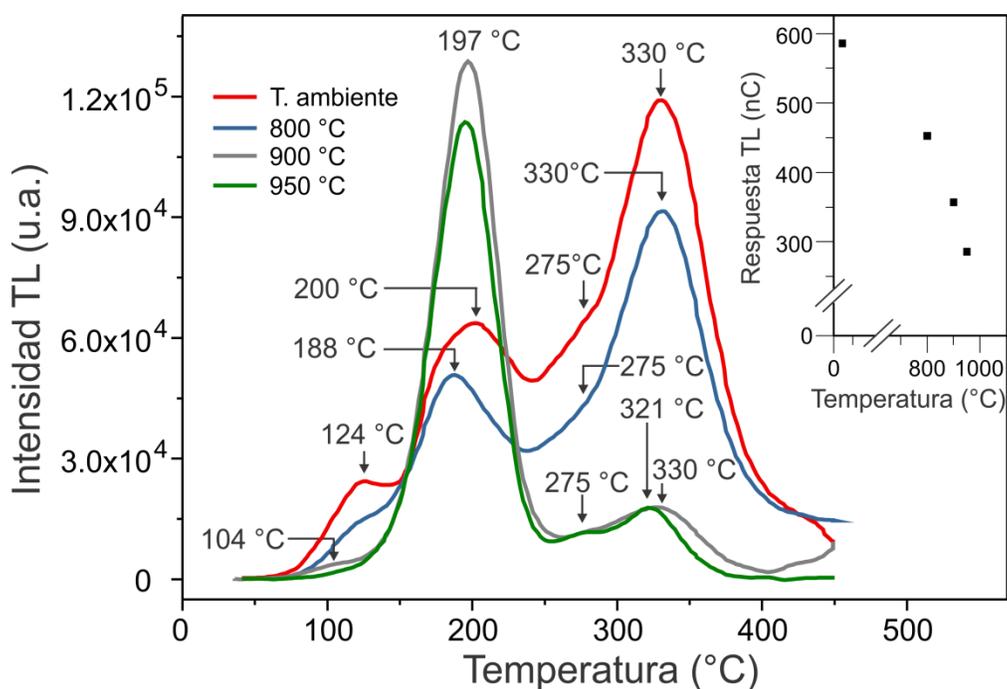


Figura III.19 Curvas de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.5 % molar) sintetizado por el MAS y posteriormente sinterizado a 800, 900 y 950 °C durante 6 h. La etiqueta “T. ambiente” se refiere a la curva de brillo que se obtuvo del material sin ningún tratamiento de sinterizado. Para obtener las curvas, las muestras se irradiaron a una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). La gráfica insertada corresponde al valor de la respuesta termoluminiscente de cada curva de brillo en función de la temperatura de sinterizado.

2.5 Tratamiento térmico de pre-irradiación

En el experimento en que se evaluó la influencia de la concentración de impureza en la respuesta termoluminiscente del sistema $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ se encontró que la mayor sensibilidad se alcanza cuando la matriz cristalina, obtenida por MC y MAS, se impurificaba con concentraciones de 1.0 % y 4.0 % molar de Dy^{3+} , respectivamente. Estos dos compuestos, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar), se utilizaron para establecer la influencia que tiene la temperatura del tratamiento térmico de recocido sobre la respuesta termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC y el MAS. Antes de pasar a los resultados, se debe mencionar que el recocido es un tratamiento térmico que se utiliza para estabilizar y agregar trampas de baja temperatura con la finalidad de incrementar la sensibilidad de las trampas dosimétricas principales y de reducir la pérdida de la señal de TL, inducida por radiación, debido al desvanecimiento térmico u óptico [Furetta, C., 2003].

En la figura III.20 se muestra la respuesta termoluminiscente, en función de la temperatura de recocido, del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) obtenidos por el MC y por el MAS, respectivamente. De esta figura se observa que la mayor sensibilidad para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) se alcanza a 500 °C aunque también se debe aclarar que el incremento, en relación al material sin recocer, es de tan solo el 3 %. Para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) la mayor respuesta termoluminiscente se consigue a 450 °C con un incremento, en relación al compuesto sin tratamiento térmico, de 9 %. Aunque en ambos compuestos no existe un gran incremento en la sensibilidad, se decidió utilizar el recocido como un tratamiento térmico previo a la evaluación de diferentes propiedades dosimétricas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ ya que, como se ha mencionado anteriormente,

la finalidad de este tratamiento no es únicamente incrementar la sensibilidad del material sino también reducir la pérdida de la señal debido al desvanecimiento térmico u óptico. Por último, se debe mencionar que para los subsecuentes experimentos se decidió, por simplicidad, trabajar con ambos compuestos recocidos a una temperatura de 450 °C.

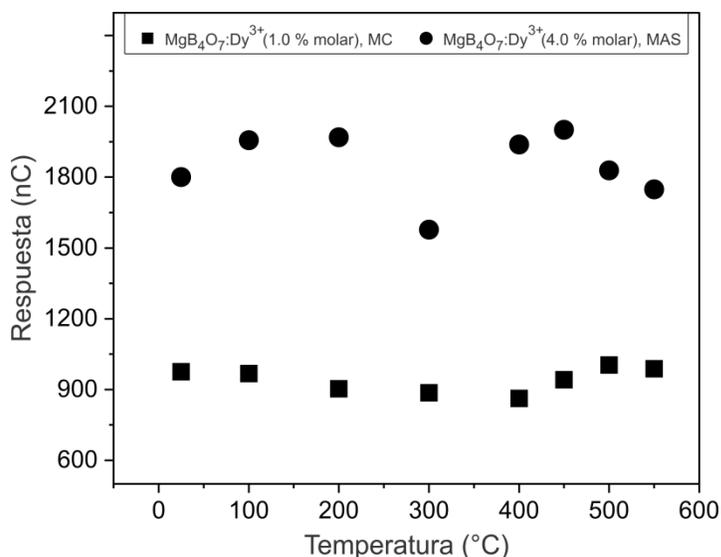


Figura III.20

Respuesta termoluminiscente, a una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), en función de la temperatura de recocido del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 %) sintetizados por el MC y por el MAS, respectivamente.

2.6 Respuesta termoluminiscente

(a) Respuesta en función de la dosis

En la figura III.21 (a) se presenta la respuesta termoluminiscente, en función de la dosis, del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y, posteriormente, recocido a 450 °C durante 30 min. La respuesta, que se midió en un equipo Harshaw TLD 3500 utilizando un filtro neutro de detección, se obtuvo para dosis desde 1 mGy hasta 2 Gy las cuales se alcanzaron con una razón de dosis de 0.10995 mGy/s. A partir del análisis de esta figura, se encuentra que existe una región lineal en el intervalo de 1 a 750 mGy. Después de 750 mGy, se aprecia un comportamiento supralineal.

En la figura III.21 (b) también se muestra la respuesta, en función de la dosis, del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar). No obstante, esta respuesta se midió con ayuda de un equipo Lexsyg Research TL/OSL usando un filtro de detección HC575/25, pero ahora en el intervalo de 1 Gy hasta 100 Gy utilizando una razón de dosis de 120 mGy/s. Del análisis de esta figura se encuentra que al igual que el comportamiento observado cuando se utiliza una razón de dosis de 0.10995 mGy/s, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) presenta una región lineal, hasta aproximadamente 20 Gy, seguida de una región supralineal.

La pérdida de la linealidad en las curvas dosis-respuesta es atribuida, como se observa en las figuras III.21 (b) y (d), a un crecimiento desigual de los diferentes picos de la curva de brillo conforme la cantidad de radiación se incrementa luego de determinada dosis. Este comportamiento es explicado de acuerdo al modelo de competición de trampas propuesto por Suntharalingman y Cameron [Suntharalingman, N.; Cameron, J.R., 1969]. Estos autores establecen que, durante irradiación, los diferentes tipos de trampas que se tienen en un material se llenan de portadores de carga. Luego de cierta dosis, determinados tipos de trampas comienzan a saturarse por lo que, más portadores de carga se encuentran disponibles para llenar otros tipos de trampas.

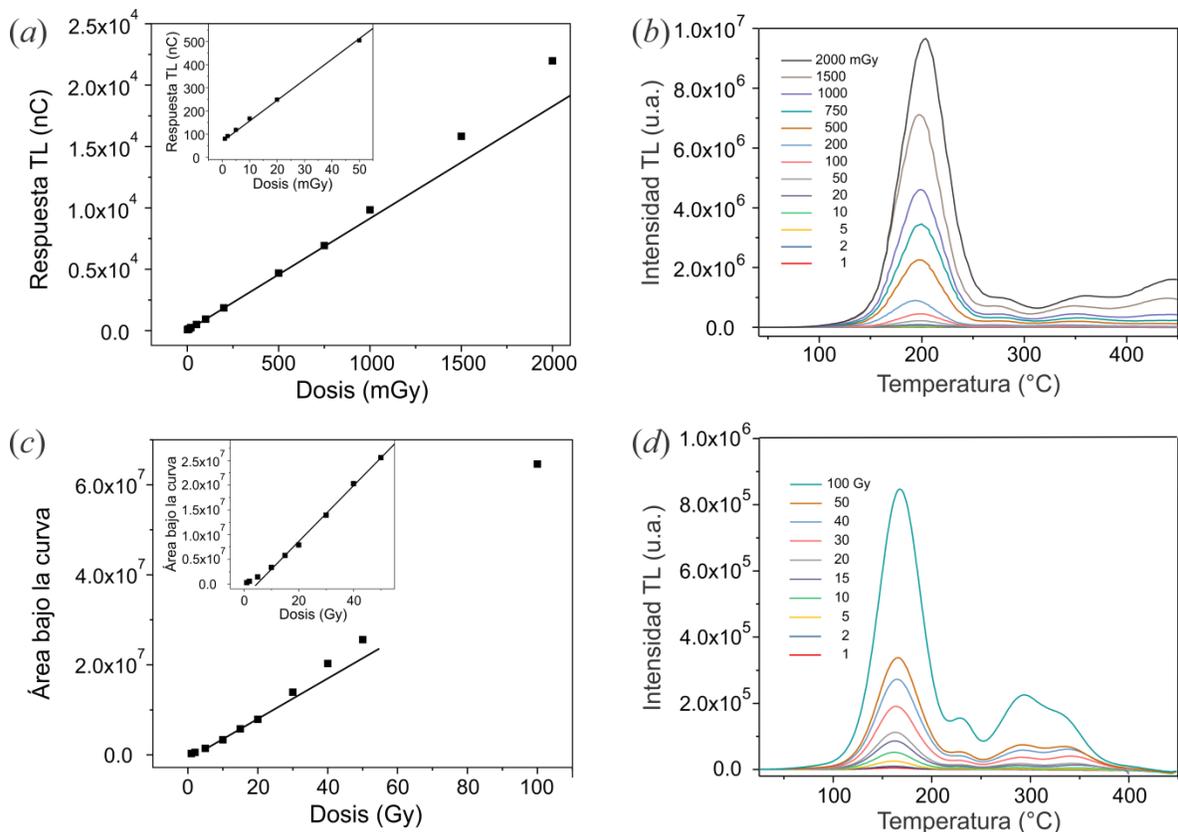


Figura III.21 Respuesta TL, en función de la dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el método cerámico y posteriormente recocido a 450 °C durante 30 min. La respuesta se midió: (a) entre 1 mGy y 2 Gy en un equipo Harshaw TLD 3500 utilizando un filtro neutro de detección, luego de irradiar la muestra a una razón de dosis de 0.10995 mGy/s; (b) entre 1 Gy y 100 Gy en un equipo Lexsyg Research TL/OSL usando un filtro de detección HC575/25, en seguida de irradiar la muestra a una razón de 120 mGy/s. Al lado derecho de las gráficas de dosis-respuesta se muestran las curvas de brillo correspondientes a cada irradiación.

La figura III.22 presenta las curvas dosis-respuesta del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 %) sintetizado por el MAS y posteriormente recocido a 450 °C durante 30 min. En la figura III.22 (a), donde únicamente se muestra la respuesta entre 1 mGy y 2 Gy, la cual fue obtenida con un equipo Harshaw TLD 3500, se observa que este compuesto presenta una

región lineal entre 1 y 500 mGy. Luego de esta dosis, la respuesta del material adquiere un comportamiento sublineal. En la figura III.22 (b), donde se muestra la respuesta medida con un equipo Lexsyg Research TL/OSL en un intervalo de 1 Gy hasta 100 Gy, se ve que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) presenta una respuesta lineal a lo largo de todo este intervalo.

El comportamiento sublineal observado en la figura III.22 (a) puede ser explicado considerando el modelo propuesto por Mische y McKeever [Mische, E.F., McKeever, S.W.S, 1989]. Estos autores sugieren que en un material existe cierta fracción de trampas que se encuentran espacialmente asociadas con centros de recombinación termoluminiscentes (CRL). Cuando las cargas liberadas de tales trampas se recombinan localmente con sus pares de CRL se produce un crecimiento lineal de la respuesta termoluminiscente. Las trampas y CRL remanentes están aleatoriamente distribuidos entre sí con una población de centros de recombinación no luminiscentes (CNL), los cuales compiten con los CRL, luego de cierta dosis, en la captura de cargas des-atrapadas durante la estimulación térmica. Esta competición es la que origina la aparición de un comportamiento sublineal en la curva dosis-respuesta.

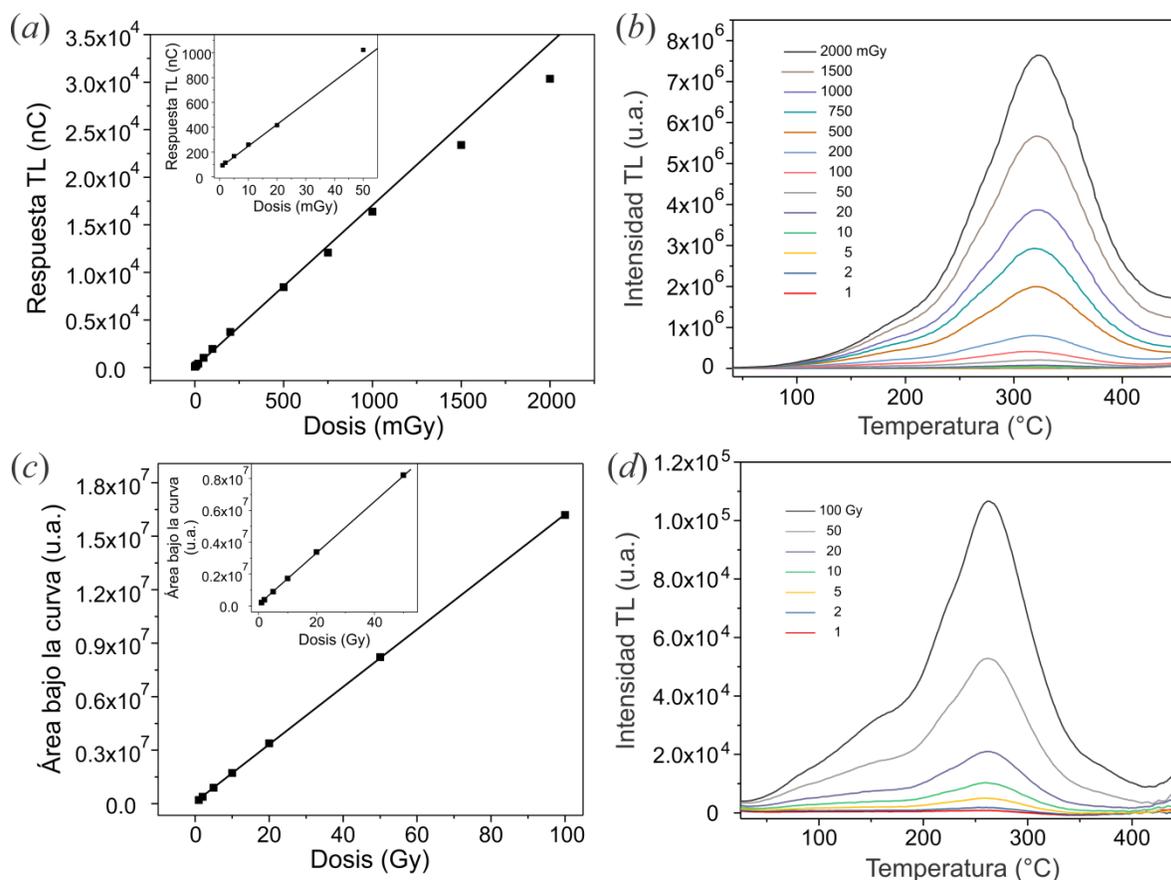


Figura III.22 Respuesta TL, en función de la dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizado por el método asistido por solución y recocido a 450°C durante 30 min. La respuesta se midió (a) entre 1 mGy y 2 Gy en un equipo Harshaw TLD 3500 utilizando un filtro neutro de detección, luego de irradiar la muestra a una razón de dosis de 0.10995 mGy/s; (b) entre 1 Gy y 100 Gy en un equipo Lexsyg Research TL/OSL usando un filtro de detección HC575/25, en seguida de irradiar la muestra a una razón de 120 mGy/s. Al lado derecho de las gráficas de dosis-respuesta se muestran las curvas de brillo correspondientes a cada irradiación.

En cuanto a las diferencias observadas entre las curvas de brillo obtenidas con el Harshaw TLD 3500 y con el Lexsyg Research TL/OSL, pueden atribuirse al hecho de que en ambos equipos se utilizan filtros de detección diferentes. Mientras que el Lexsyg Research TL/OSL usa un filtro que únicamente deja pasar la luz de 575 ± 25 nm (figura

D.2 (b) en el anexo D), el Harshaw TLD 350 utiliza un filtro neutro, es decir, un filtro que permite pasar hacia el detector toda la luz emitida durante el proceso de estimulación. Efectos de atenuación de la intensidad TL también fueron observados, como se muestra en la figura III.23, cuando en el equipo Harshaw TLD 350 se utilizaron los filtros U340 y U390. En el caso del filtro U390, aunque la intensidad disminuyó considerablemente, aún se podía observar claramente la estructura de la curva mientras que, en el caso del U340 prácticamente no se observó ninguna señal asociada a la TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar).

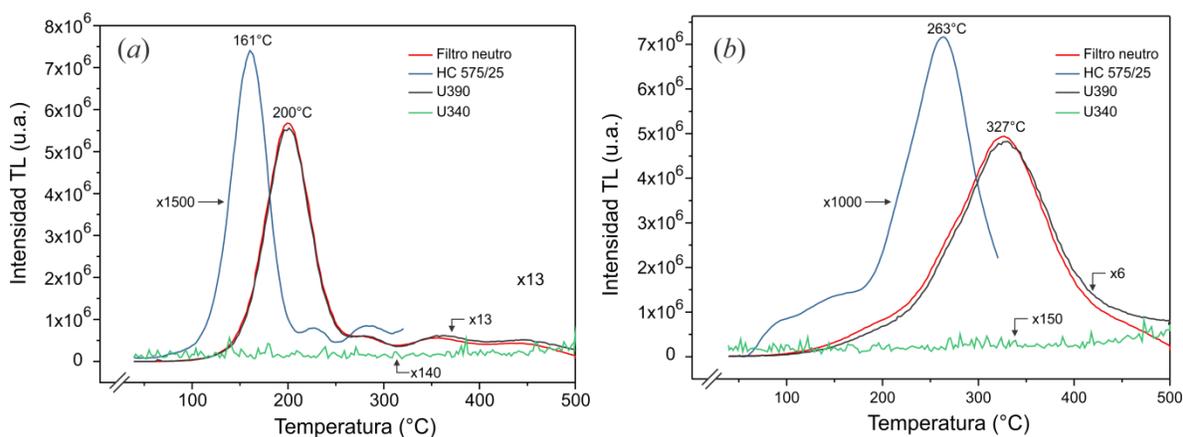


Figura III.23 Curvas de brillo, obtenidas con diferentes filtros, del (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) obtenido por el MAS. Estos compuestos, antes de la estimulación, fueron recocidos a 450 °C/30 min y posteriormente irradiados con 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Con fines de comparación, las curvas han sido escaladas por diferentes factores.

El estudio de la influencia de diferentes filtros sobre la respuesta TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ aunque resulta bastante interesante, y aún más interesante la descripción del fenómeno físico que hay detrás de tal influencia, se encuentra fuera del objetivo de estudio del presente trabajo.

(b) Reproducibilidad de la respuesta termoluminiscente

Considerando, como se ha mencionado en la introducción, que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es un material que presenta utilidad en dosimetría de radiación ionizante, se decidió evaluar la reproducibilidad de la respuesta TL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizados por el MC y por el MAS, respectivamente. Para esto, cada uno de los compuestos, luego de ser recocido a 450 °C durante 30 min, se irradió a una dosis de prueba de 20 Gy y, posteriormente, se obtuvo su curva de brillo. Los resultados de este ciclo de irradiación y lectura, el cual se repitió 10 veces, se muestran en la figura III.24.

En el caso del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), a partir de la figura III.24 (a) se aprecia que la sensibilidad del material se incrementa durante los primeros tres ciclos. Después del tercer ciclo, no existe una variación considerable en la respuesta termoluminiscente del material. El aumento en la sensibilidad puede atribuirse, como se observa a partir de las curvas de brillo de la figura III.24 (b), al crecimiento en intensidad del máximo ubicado en ~350 °C. Es posible que este incremento sea originado por la activación, como consecuencia del calentamiento durante la estimulación, de una cantidad mayor de las trampas que dan origen al pico de mayor temperatura. En relación a la desviación estándar de la respuesta durante los diferentes ciclos, se encontró un valor de 0.95 % a partir de la cual se calculó un coeficiente de variación de 1.45 %.

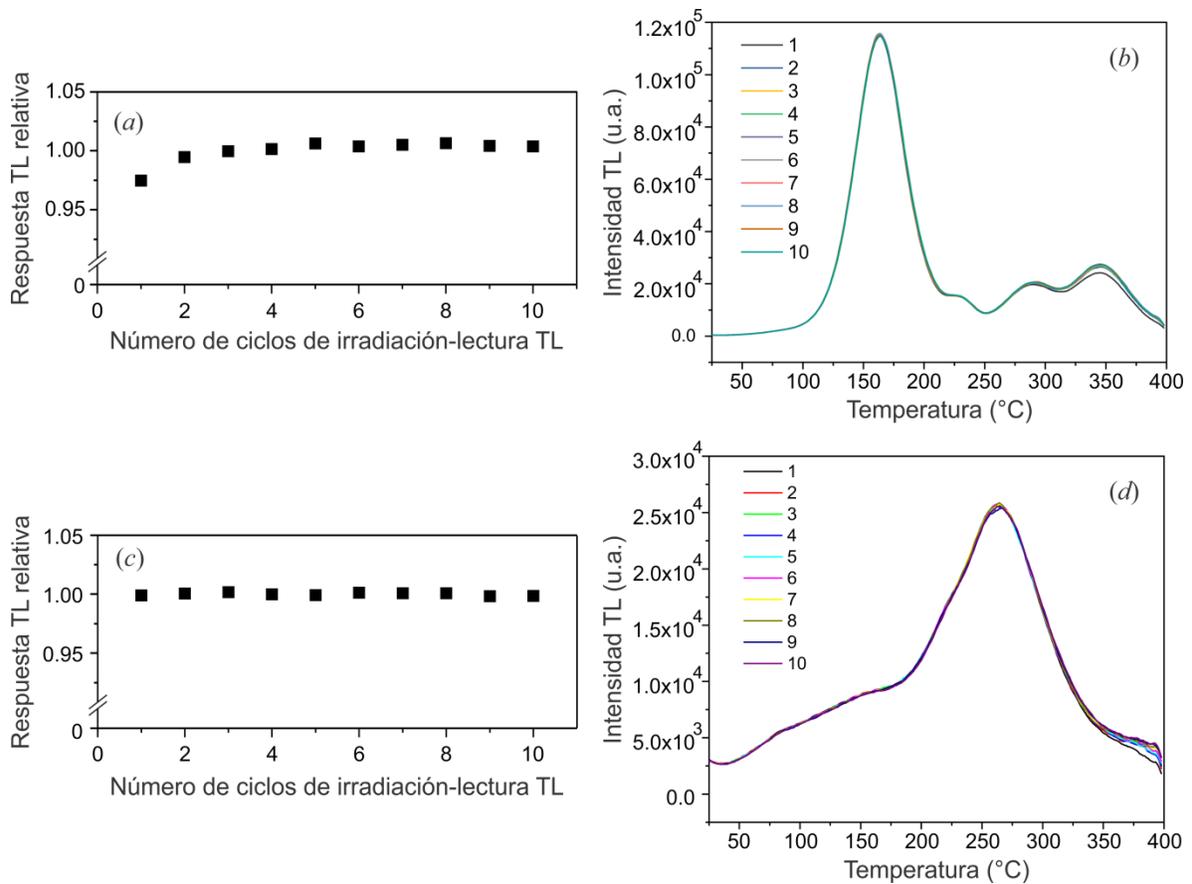


Figura III.24 Respuesta termoluminiscente relativa, en función del número de ciclos de irradiación-lectura, del (a) MgB₄O₇:Dy³⁺ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y del (c) MgB₄O₇:Dy³⁺ (4.0 % molar) obtenido por el MAS. Para obtener esta respuesta, las muestras primero se recocieron a 450 °C/30 min y posteriormente, de manera consecutiva, se irradiaron a 20 Gy de radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) y se leyeron. En (b) y (d) se muestran las curvas de brillo obtenidas en los diferentes ciclos las cuales corresponden al MgB₄O₇:Dy³⁺ (1.0 % molar) y al MgB₄O₇:Dy³⁺ (4.0 % molar), respectivamente.

Por otro lado, en el caso del MgB₄O₇:Dy³⁺ (4.0 % molar) sintetizado por el MAS, se observa (figura III.24 (c)) que presenta una buena reproducibilidad en su respuesta termoluminiscente durante los diferentes ciclos. Es decir, tiene una baja variabilidad cuya

desviación estándar de 0.12 % se encuentra asociada a un coeficiente de variación de 0.18 %.

La buena estabilidad de la respuesta termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) podría ser debida, como se mencionó en la sección 2.5 de este capítulo, a la estabilización, mediante el tratamiento térmico de recocido, de las trampas de los portadores de carga. También, como consecuencia de esta buena estabilidad, ambos materiales presentan un coeficiente de variación menor a 7.5 % el cual ha sido establecido como un parámetro internacional para determinar si un material presenta una reproducibilidad útil en dosimetría [Furetta, C., 2003].

(c) Desvanecimiento de la señal termoluminiscente

En la siguiente figura se muestra el cambio, en función del tiempo de almacenamiento en condiciones normales de presión y temperatura, de la intensidad de la respuesta termoluminiscente del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar) sintetizados por el MC y por el MAS, respectivamente. En particular, en la figura III.25 (b) se observa que, para el compuesto obtenido por el MC, durante los primeros siete días de almacenamiento existe un incremento en su respuesta. Posteriormente, a los 15 días, la señal disminuye para luego incrementar a los 30 días. A partir de la figura III.25 (a) se establece que el cambio observado en la respuesta durante el intervalo de tiempo de almacenamiento es consecuencia de alteraciones en la intensidad de todos los máximos de la curva de brillo y no únicamente de la variación en intensidad de un determinado pico.

En relación al compuesto obtenido por el MAS, en la figura III.25 (d) se observa que presenta una disminución exponencial de la intensidad de su respuesta termoluminiscente. En la figura III.25 (c) se aprecia que dicha disminución corresponde a

un decrecimiento general de la intensidad de toda la curva de brillo y no únicamente a la disminución en su lado de bajas temperaturas. Este desvanecimiento se produce a una razón mayor a la que se podría esperar considerando tanto el valor obtenido para los parámetros cinéticos de los diferentes picos que conforman la curva de brillo (ver anexo B) como también la temperatura de almacenamiento. Es decir, se observa un comportamiento de desvanecimiento anómalo. Tal comportamiento, el cual es débilmente dependiente de la temperatura, puede ser explicado por el efecto túnel desde las trampas de los portadores de carga hacia los centros de recombinación [McKeever, S.W.S., 1985]. Según Hoogenstraten [Hoogenstraten, W., 1958], este efecto depende en gran medida de la distancia entre las trampas y los centros ya que la recombinación entre portadores de carga se produce de manera directa. Es decir, no involucra las bandas deslocalizadas por lo que las trampas de los portadores de carga deben de estar cercanas a los centros de recombinación. Debido a esto, el desvanecimiento anómalo suele producirse en fósforos con una concentración elevada de impurezas, como es el caso del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0 % molar).

A partir de las observaciones anteriores, se infiere que debido al desvanecimiento reducido de su señal termoluminiscente, el compuesto obtenido por el MC podría ser útil en dosimetría de radiación ionizante. Sin embargo, en el caso del compuesto obtenido por el MAS, para que fuese útil en dosimetría tendría que buscarse alguna manera de reducir su elevado desvanecimiento.

Para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido tanto por el MC como también por el MAS, se calcularon los valores de los parámetros cinéticos del pico de menor temperatura (tabla III.1) utilizando algunas curvas del experimento de desvanecimiento junto con el método del levantamiento inicial [Chen, R.; McKeever, S.W.S, 1997].

El método del levantamiento inicial se basa en el hecho de que, a medida que la curva de brillo comienza a levantarse, aproximadamente cuando la intensidad no ha aumentado más del 15 % en relación a su valor máximo, la densidad de centros de recombinación no ocupados y la densidad de electrones atrapados permanecen aproximadamente constantes. Es decir, la disminución en la población de los portadores de carga es despreciable por lo que, la intensidad TL es estrictamente proporcional a $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ [Vij, D.R., 1998]. En la expresión anterior: E , es la energía de activación; T , es la temperatura y; k , es la constante de Boltzman.

Una gráfica de $\ln(\text{intensidad TL})$ en función de $1/T$, llamada la gráfica de Arrhenius, genera una línea recta con pendiente $m = -E/kT$ a partir de la cual es posible calcular la E . El valor de s , por su parte, se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right) \quad (20)$$

donde β es la razón de calentamiento y T_m es la temperatura del pico.

Este método, que fue propuesto por primera vez por Garlick y Gibson [Sunta, C.M., 2015], es aplicable para todos los máximos de una sola energía, independientemente de su orden de cinética.

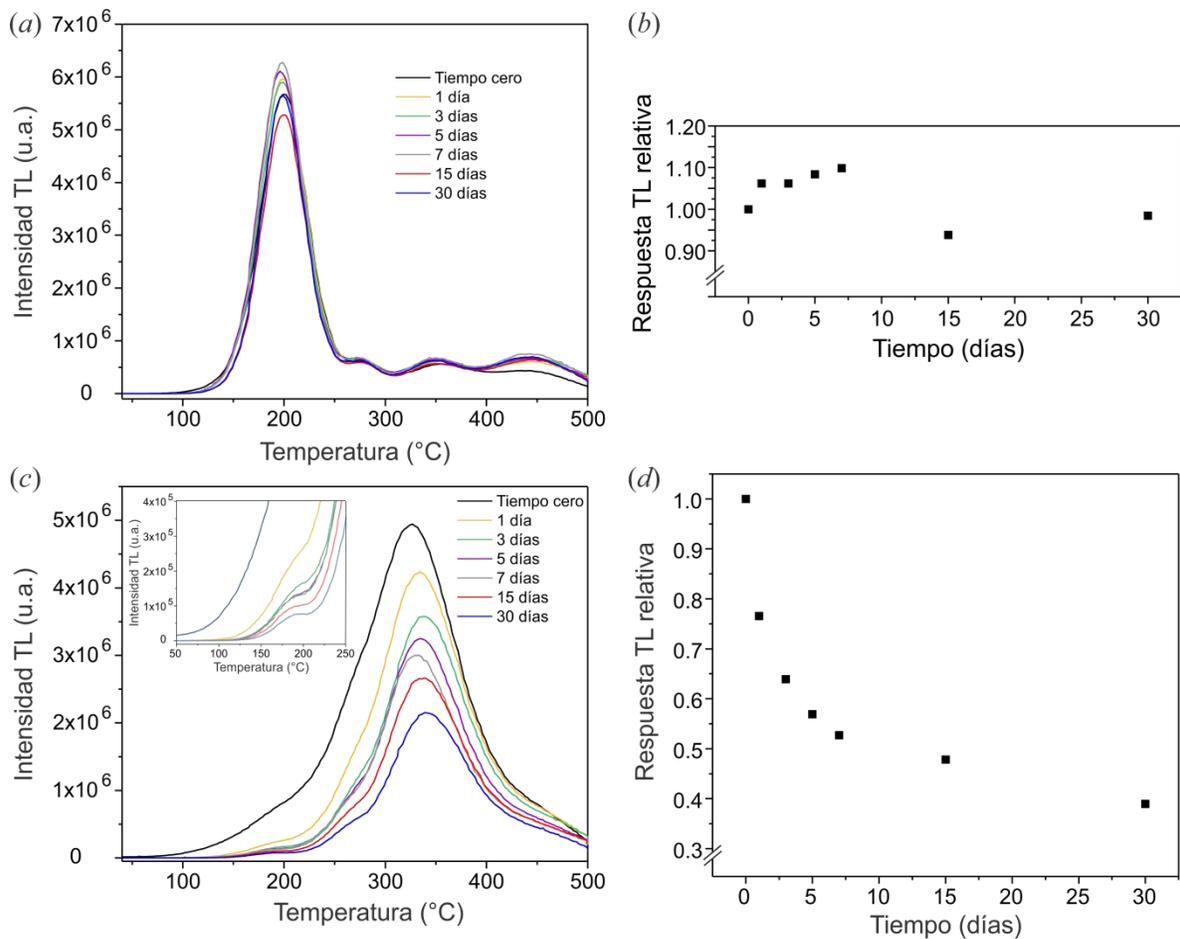


Figura III.25 Curvas de brillo, obtenidas luego de diferentes tiempos de desvanecimiento, del (a) MgB₄O₇:Dy³⁺ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y del (c) MgB₄O₇:Dy³⁺ (4.0 % molar) obtenido por el MAS, luego de ser expuestos a una dosis de 1 Gy de radiación β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y). El inserto corresponde a una ampliación, en su región de bajas temperaturas, de las curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺ (4.0 % molar). Al lado derecho de los grafos de las curvas de brillo, se muestra la respuesta termoluminiscente relativa que se obtuvo de cada curva.

Tabla III.1. Parámetros cinéticos correspondientes a las curvas de brillo de dos muestras sometidas a diferentes tiempos de desvanecimiento. Estos parámetros se calcular utilizando el método del levantamiento inicial.

Muestra	Tiempo (días)	T_m (K)	E (eV)	s (s^{-1})
MgB₄O₇:Dy³⁺(1.0% molar) sintetizado por el MC.	0	473.15	0.85	9.49E+07
	1	473.15	1.24	2.21E+12
	30	473.15	1.32	1.46E+13
MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0% molar) sintetizado por el MAS.	0	473.15	0.42	1.32E+03
	1	473.15	0.78	1.51E+07
	7	473.15	1.00	5.05E+09
	30	473.15	1.17	3.44E+11

A partir de los valores de la tabla anterior se aprecia que, tanto para el MgB₄O₇:Dy³⁺(1.0 % molar) como también para el MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0 % molar), a medida que el tiempo de desvanecimiento se incrementa, los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia se hacen más grandes. Esto es resultado de que, conforme el tiempo de desvanecimiento se incrementa, la parte de baja temperatura de la curva de brillo se desvanece cada vez más. Este blanqueamiento es más notorio en la curva del compuesto sintetizado por el MAS.

En el caso del compuesto obtenido por el MAS, debido a que su curva de brillo presenta una estructura bastante compleja, se decidió descomponerla utilizando un método de deconvolución computarizada considerando una cinética de orden general (GOK, por sus siglas en inglés). Esta deconvolución se muestra en el anexo B.

Cuando se comparan los valores, obtenidos por el método del levantamiento inicial y por GOK, de la energía de activación y del factor de frecuencia de la curva de brillo de la muestra con un día de desvanecimiento, se encuentra que son muy parecidos. Por lo tanto, se puede decir que el método del levantamiento inicial aunque es sencillo de realizar, arroja resultados que no se encuentran tan alejados de los obtenidos con métodos más precisos.

3. Radioluminiscencia

3.1 Respuesta radioluminiscente

En las figuras III.26 (a) y (c) se muestran las curvas de radioluminiscencia (RL), obtenidas en función de la concentración de Dy^{3+} , del $MgB_4O_7:Dy^{3+}$ cuando es sintetizado por el MC y por el MAS, respectivamente. En el caso de los compuestos obtenidos por el MC, se observa que en el intervalo de concentración de 0.0 a 1.0 % molar, a medida que la concentración de Dy^{3+} se incrementa, también aumenta la intensidad de la curva de RL. Luego de un valor de 1.0 % molar, conforme la concentración aumenta, la intensidad disminuye cada vez más. Este comportamiento, similar al observado en termoluminiscencia (sección 2.3 de este capítulo), puede atribuirse al efecto de agregación de la impureza. En relación a los compuestos sintetizados por el MAS, prácticamente a medida que la concentración se incrementa, también lo hace la intensidad RL.

A partir de las observaciones anteriores se puede decir que: (i) confirman la hipótesis de que el Dy^{3+} sirve como un activador del fenómeno de luminiscencia; (ii) la matriz cristalina de MgB_4O_7 sintetizada por el MAS tiene una mayor capacidad, en relación a la matriz obtenida por el MC, de albergar Dy^{3+} sin que forme agregados. Este hecho hace

aún más evidente las diferencias en las propiedades de luminiscencia debido a modificaciones estructurales que resultan del método de síntesis.

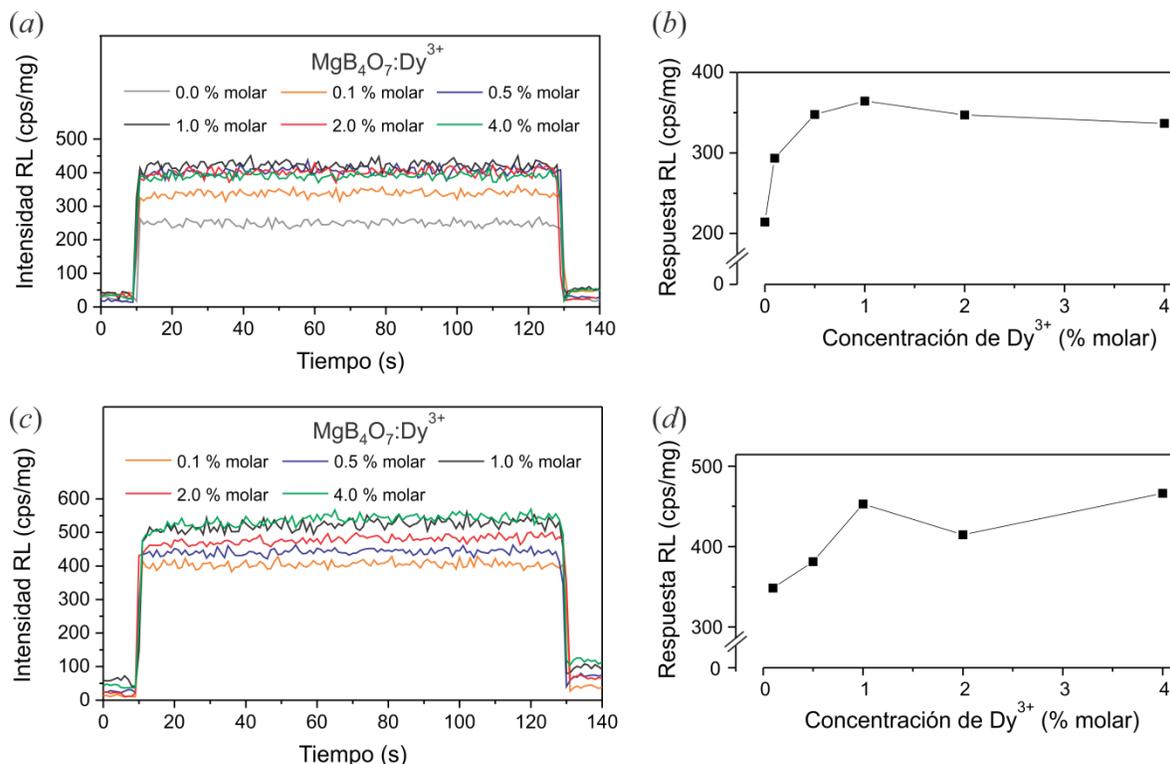


Figura III.26. Curvas de RL de muestras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar) sintetizado por (a) el MC y (c) el MAS y, posteriormente, sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$. En (b) y (d), se muestra el valor promedio, desde 10 hasta 130 s, de la respuesta correspondiente a cada curva de RL.

3.2 Espectros de radioluminiscencia

En las figuras III.27 (a) y (c) se muestran los espectros de RL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar) sintetizado por el MC y por el MAS, respectivamente. Cuando se comparan entre sí los espectros del MgB_4O_7 con y sin Dy^{3+} , obtenidos por ambas rutas de síntesis, se observa que siempre se encuentra presente la banda de emisión centrada en aproximadamente 370 nm. Debido a que esta banda se observa aun cuando no

se encuentra presente el Dy^{3+} , puede ser atribuida a la emisión intrínseca de la matriz cristalina. Por otro lado, de tal comparación también resulta claro que cuando el Dy^{3+} se incorpora a la matriz de MgB_4O_7 aparecen en el espectro de RL dos máximos de emisión, el primero centrado entre 479 y 481 y el segundo entre 571 y 576 nm. Estas emisiones han sido asociadas [Souza, L.F., *et al.*, 2017] a las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respectivamente, del Dy^{3+} .

A partir de las figuras III.27 (a) y (c) también se aprecia que, independientemente del método de síntesis, al variar la concentración de Dy^{3+} dentro de la matriz de MgB_4O_7 , el cambio en la posición de la banda de emisión de mayor longitud de onda es más grande que el cambio de la posición de la banda de emisión de menor longitud de onda. Este comportamiento es consecuencia de que la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ es más sensible al campo cristalino local que la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, [Yonghu Chen *et al.*, 2009].

Por otro lado, a partir de las figuras III.27 (b) y (d) se observa que conforme la concentración de Dy^{3+} aumenta, los picos centrados en ~480 y ~574 nm incrementan su intensidad lo cual es congruente con el hecho de que son debidos a transiciones electrónicas que se efectúan en el ión Dy^{3+} . También, cuando se comparan entre sí las figuras III.27 (b) y (d) se encuentra que el efecto del incremento en la concentración de la impureza es más evidente cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es sintetizado por el MAS que por el MC. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados encontrados en termoluminiscencia (sección 2.3 de este capítulo) en donde, la mayor respuesta termoluminiscente se tiene cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es obtenido por el MAS.

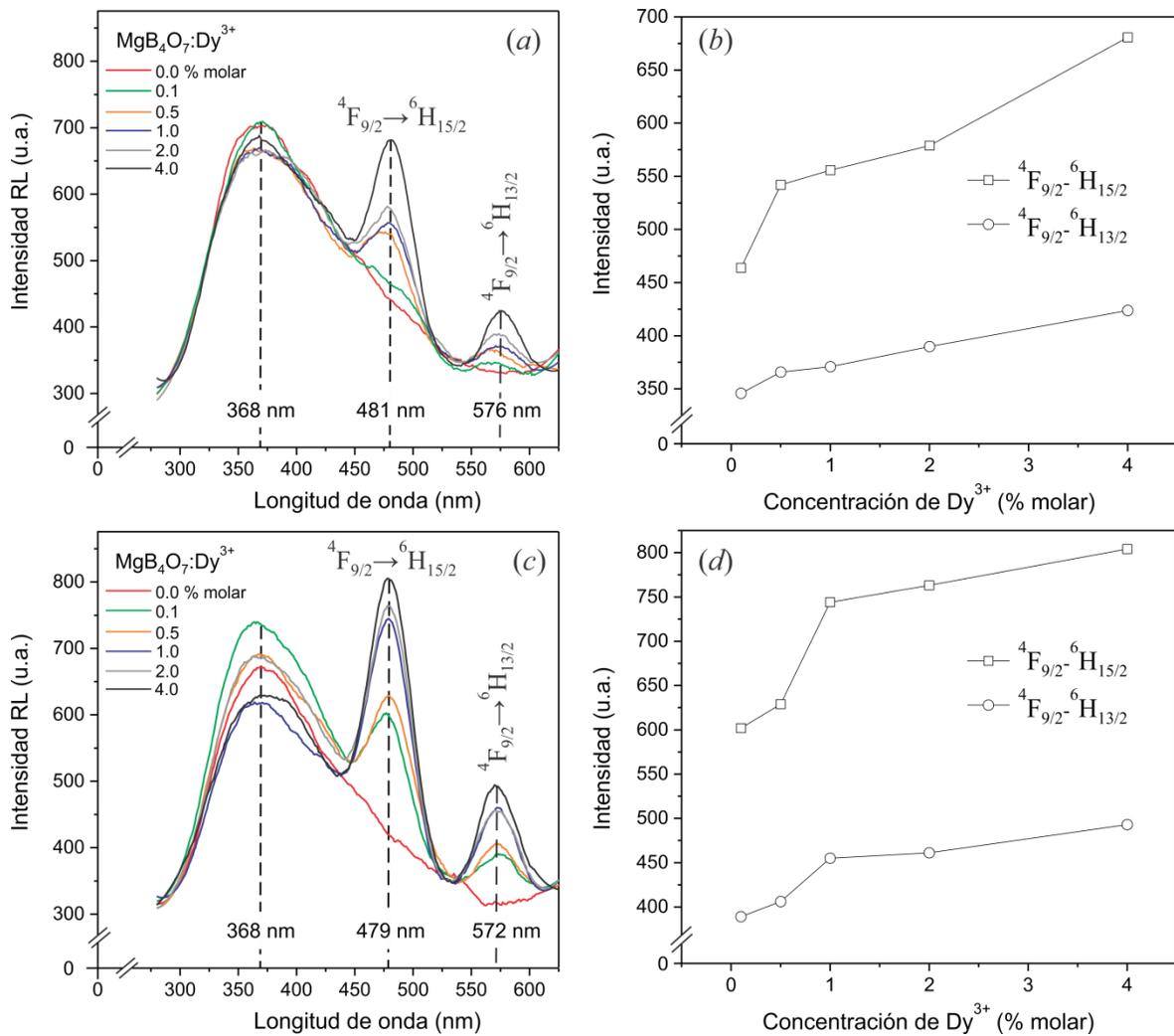


Figura III.27. Espectros de RL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ impurificado con distintas concentraciones de Dy^{3+} (0.0-4.0 % molar) cuando es sintetizado tanto por (a) el MC como también por (c) el MAS. En (b) y (d) se muestra el valor máximo, en función de la concentración de Dy^{3+} , de las bandas asociadas a las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$.

En la figura III.28 se muestra un diagrama esquemático el cual se sugiere en este trabajo para explicar el fenómeno de luminiscencia del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. Este diagrama ha sido propuesto, a partir de un diagrama similar mediante el cual se explica el fenómeno de luminiscencia del Dy^{3+} como impureza en diferentes matrices cristalinas [Shrivastava, R. *et al.*, 2016], sabiendo que el campo cristalino local en el sitio del Dy^{3+} ejerce un efecto muy

débil sobre los orbitales $4f$ de este ión. Esto es consecuencia de que dichos orbitales son muy penetrantes, además de que los orbitales $5s$ y $5p$ ejercen un efecto pantalla sobre los orbitales $4f$ el cual los protege del campo cristalino local. Por lo tanto, se puede esperar que se tenga un diagrama de niveles de energía para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ muy similar al que Shrivastava y colaboradores han propuesto.

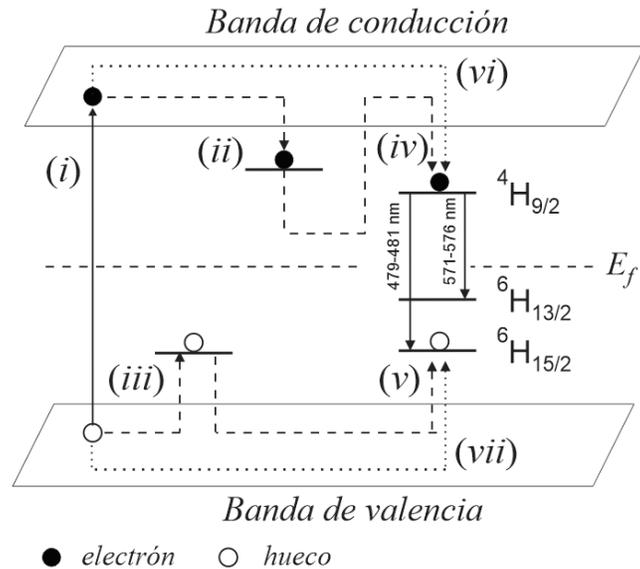


Figura III.28. Diagrama esquemático que ilustra de manera sencilla el proceso que ocurre durante del fenómeno de luminiscencia en el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. En este proceso, luego de la ionización (i), electrones y huecos son estabilizados en sus correspondientes trampas (transiciones (ii) y (iii), respectivamente). Posteriormente, durante la estimulación, los portadores de carga son liberados y transferidos a través de la matriz de MgB_4O_7 hacia el ión Dy^{3+} (transiciones (iv) y (v)) produciendo sus emisiones características asociadas a las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$. En el fenómeno de radioluminiscencia, representado por las transiciones (vi) y (vii), durante el proceso de ionización, los huecos y electrones que se mueven en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, son transferidos vía la matriz cristalina hacia el ión Dy^{3+} produciendo sus emisiones características.

4. Luminiscencia ópticamente estimulada

En experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) es de gran importancia, para obtener una respuesta óptima, la elección adecuada tanto de la luz de estimulación como también del filtro de detección. En este texto se refiere como filtro de detección al filtro que se encuentra entre la muestra y el detector.

En la figura III.29, donde se ilustra la importancia de una buena elección del filtro de detección, se observa que la intensidad de la respuesta OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), al ser estimulado utilizando un diodo de emisión de luz IR (pico de emisión en 850 nm), es ~20 veces mayor cuando se utiliza un filtro HC 575/25 en relación a cuando se usa un filtro HC 414/46. Los espectros de transmitancia de estos filtros se muestran en el anexo D.

La diferencia que existe en la intensidad de la respuesta OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) al utilizar diferentes filtros de detección puede ser entendida considerando tanto el espectro de RL de este compuesto como también los espectros de transmitancia de los filtros HC 414/46 y HC 575/25. Teniendo en cuenta esto, se encuentra que el filtro HC 575/25 deja pasar la mayor parte de la banda de emisión del Dy^{3+} asociada a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ mientras que el filtro HC 414/46 únicamente deja pasar una pequeña parte de la banda resultante de la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$. Es decir, el filtro HC 575/25 permite pasar una mayor cantidad de luz hacia el detector. No obstante, se debe mencionar que, aunque la respuesta de mayor intensidad se tiene utilizando el filtro HC 575/25 es muy probable que si se contara con un filtro el cual permitiera pasar la mayor parte de la banda de emisión de menor longitud de onda del Dy^{3+} , la intensidad de la respuesta sería mayor.

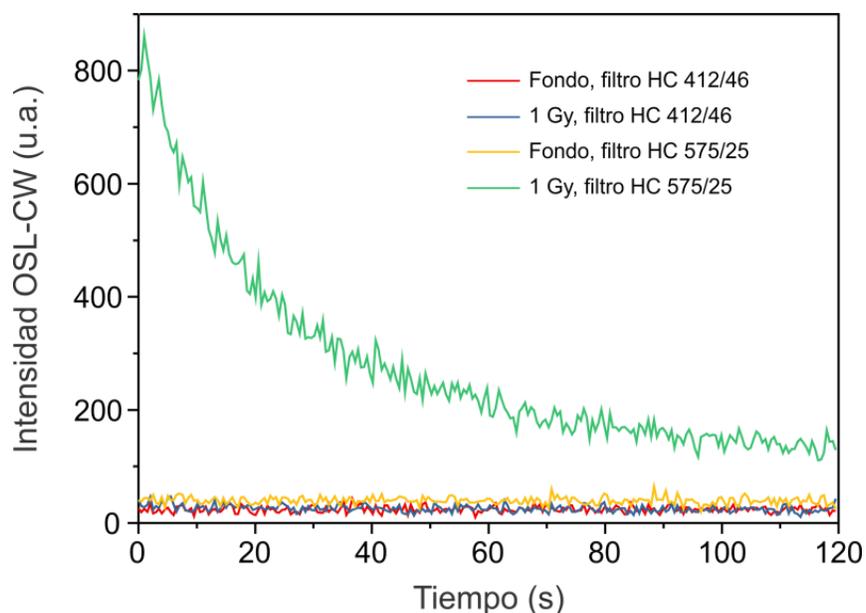


Figura III.29. Curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MAS y posteriormente recocido a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$. Para obtener estas curvas, la muestra se expuso a 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) y posteriormente se estimuló con un diodo de radiación IR. La respuesta de la muestra se midió utilizando, separadamente, los filtros de detección HC 414/46 y HC 575/25.

Considerando la importancia de la elección adecuada de la luz de estimulación, en la figura III.30 se muestran las curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MAS, cuando se estimula con un diodo de luz IR y con un diodo de luz azul (pico de emisión en 465 nm). Los espectros de emisión de estos diodos se muestran en el anexo D.

Observando la figura III.30 se encuentra que la intensidad de la respuesta OSL es mayor cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) se estimula con radiación IR en relación a cuando se estimula con luz azul. Una explicación tentativa acerca de esta diferencia de intensidades es que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) presenta trampas de baja energía de activación por lo que los portadores de carga atrapados en estas trampas superficiales son liberados con radiación de poca energía. Esto resulta coherente si se considera que el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) obtenido por el MAS es un material poroso con una gran área

superficial. No obstante, también existe la posibilidad de que la luminiscencia observada sea resultado, como en el caso del cuarzo, de una transición interna de los portadores de carga desde un estado base hacia un estado excitado desde el cual, subsecuentemente, serían estimulados a temperatura ambiente hacia la banda de conducción lo que, eventualmente, ocasionaría la producción de una señal OSL. Para corroborar o descartar esta última idea, se podría realizar un experimento de seguimiento a temperaturas criogénicas.

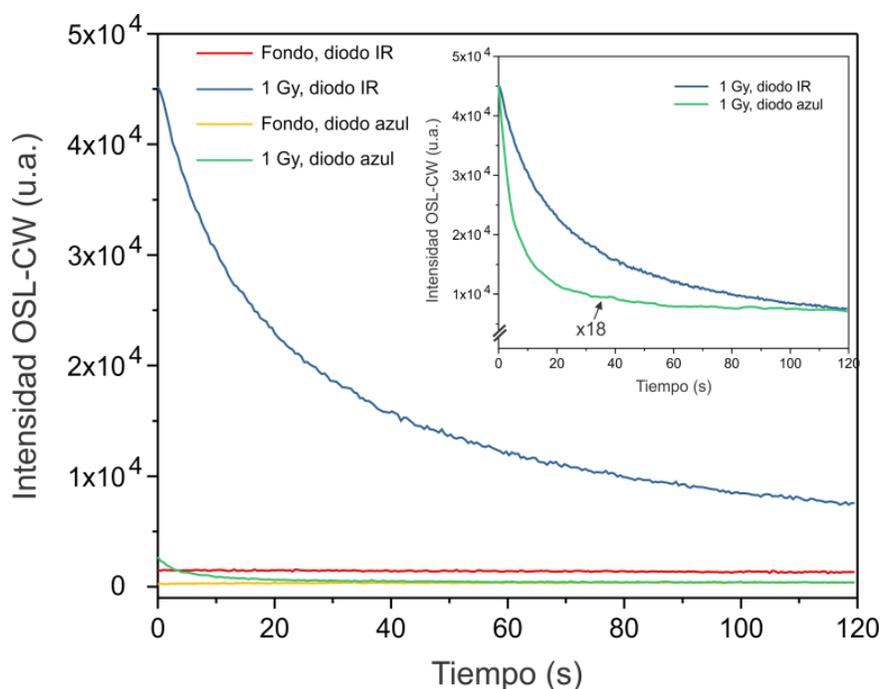


Figura III.30 Curvas OSL de una muestra de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MAS y posteriormente recocido a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$. Para obtener estas curvas, la muestra se irradió con 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) y luego se estimuló, de manera separada, con luz de un diodo azul y de un diodo IR. Se utilizó un filtro de detección HC 575/25. La gráfica insertada corresponde a la comparación entre las curvas del compuesto irradiado y posteriormente estimulado con cada uno de los diodos. En este inserto, para una mejor comparación, la curva obtenida estimulando con el diodo azul se multiplicó por un factor de 18.

En la figura III.31 se muestran las curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) obtenido tanto por el MC como también por el MAS. De la comparación de estas curvas entre sí, se observa que la intensidad es mucho mayor, en aproximadamente 54 veces, cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) es sintetizado por el MAS. Sabiendo que [Yukihara, E.G.; Mckeever S.W.S, 2011] las trampas profundas pueden causar una reducción total de la intensidad OSL mediante la captura de cargas que de otro modo se podrían recombinar produciendo OSL, la diferencia en intensidades podría ser explicada de la siguiente manera:

A partir de la caracterización morfológica del MgB_4O_7 sintetizado por el MAS (sección 1.2 de este capítulo), se sabe que este compuesto, al ser poroso, presenta una gran cantidad de trampas superficiales. No obstante, cuando el MgB_4O_7 es sintetizado por el MC presenta trampas profundas, lo cual se infiere a partir de la estabilidad mostrada en los experimentos de desvanecimiento (sección 2.6). Por lo tanto, cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) es sintetizado por el MC, la matriz cristalina contiene una gran cantidad de defectos que originan trampas profundas de portadores de carga lo que ocasiona una reducción de la intensidad de su respuesta OSL. En contraste, la matriz cristalina del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) obtenido por el MAS contiene una gran cantidad de trampas superficiales, la cual puede ser incluso mayor a la cantidad de trampas profundas, por lo que la intensidad de su respuesta OSL es mayor en relación a la intensidad del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) sintetizado por el MC.

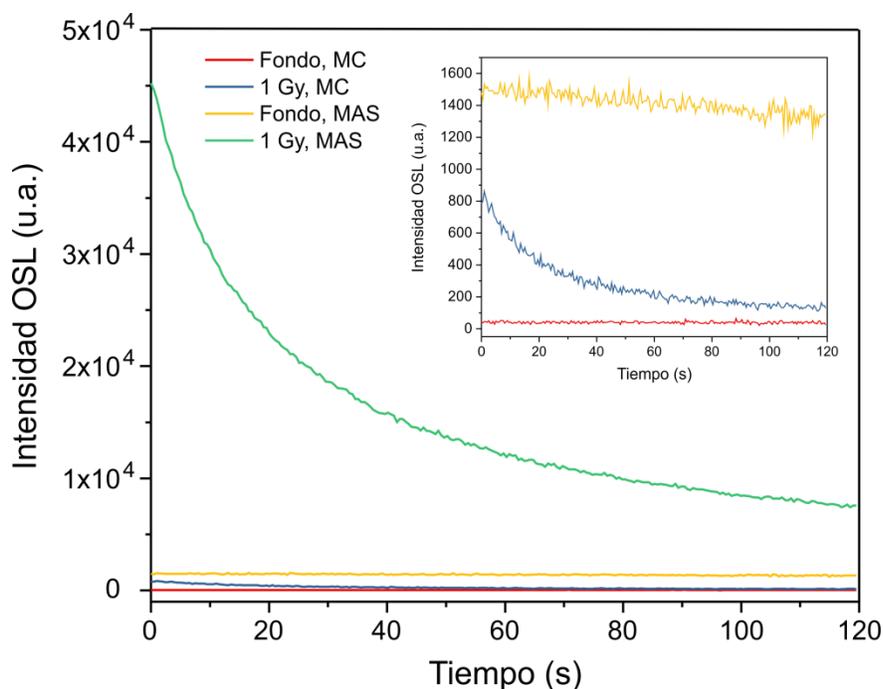


Figura III.31. Curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 %) sintetizado tanto por el MC como también por el MAS. Estos compuestos fueron, consecutivamente, recocidos a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$, irradiados con 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) y estimulados con radiación IR. Durante la obtención de la respuesta OSL, se utilizó un filtro de detección HC 575/25. Por motivos de comparación, se muestra una gráfica insertada la cual corresponde a una ampliación de las curvas de menor intensidad.

Souza y colaboradores [Souza, L.F. *et al.*, 2017] ajustaron adecuadamente las curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$ utilizando una doble exponencial de decaimiento descrita por la siguiente ecuación:

$$I = I_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + C_2 \exp(-x/\tau_2)$$

donde I_0 es la intensidad de la línea de fondo, A_1 y A_2 son constantes y τ_1 y τ_2 son los tiempos de vida media del proceso de decaimiento.

Considerando el trabajo de Souza y su grupo de trabajo, se ha probado ajustar con una función de doble exponencial las curvas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado tanto por el

MC como también por el MAS. Este ajuste se ha realizado utilizando el programa de cómputo *Fityk*.

A partir de la figura III.32, se observa que las curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MC y por el MAS se modelan adecuadamente utilizando tanto una componente de decaimiento exponencial lenta como también una componente de decaimiento exponencial rápida. El tener dos componentes en el ajuste de las curvas experimentales se explica de la siguiente manera:

La primera exponencial, relacionada con la componente rápida, es asignada a electrones que se recombinan directamente con huecos; el segundo término exponencial, relacionado con la componente lenta, es debido a la presencia de trampas superficiales en la estructura, donde los electrones son re-atrapados durante varios segundos antes de que se recombinen con los huecos, es decir puede obedecer a una cinética de segundo orden.

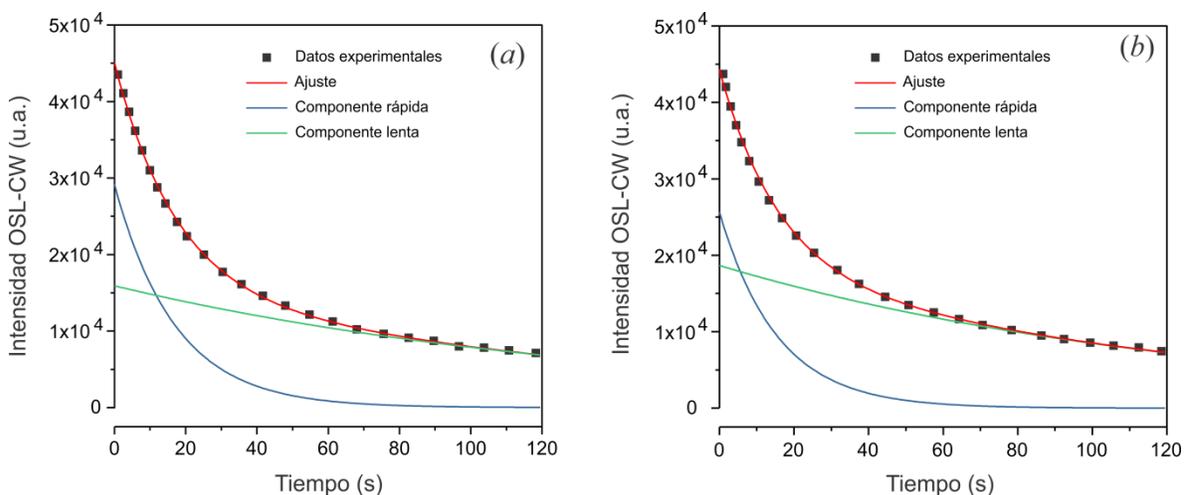


Figura III.32. Curva OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (cuadros sólidos) sintetizado por (a) el MC y (b) por el MAS la cual se ajustó (línea roja) utilizando una exponencial de decaimiento lento (línea verde) y otra de decaimiento rápido (línea azul). Para obtener estas curvas, los compuestos fueron, consecutivamente, recocidos a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$, irradiados con 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) y estimulados con luz IR. Se utilizó un filtro de detección HC 575/25.

En la figura III.33 se muestran tanto la curva dosis-respuesta del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0% molar) obtenido por el MC así como también la curva OSL correspondiente a cada una de las dosis. De esta figura se aprecia que la curva dosis-respuesta presenta un comportamiento sub-lineal seguido de un comportamiento lineal, desde ~300 hasta ~800 Gy, y, aparentemente, nuevamente un comportamiento sub-lineal que tiende a la saturación. En diversos trabajos [Pagonis, V. *et al.*, 2006; Lawless, J.L. *et al.*, 2009], la dependencia no lineal que tiene la respuesta OSL respecto a la dosis se ha intentado explicar, al igual que en el fenómeno de termoluminiscencia, utilizando el modelo de competencias entre centros de recombinación radiativos y no radiativos. Considerando los resultados obtenidos en estos trabajos, el comportamiento no monótono de la respuesta OSL observado en la figura III.33 (a) puede ser explicado asumiendo que durante el proceso de estimulación existen dos tipos de centros de recombinación, un tipo de naturaleza radiativa y otro tipo de naturaleza no radiativa, los cuales compiten entre sí por la captura de los portadores de carga. Si después de cierta dosis relativamente alta, los centros de recombinación de naturaleza no radiativa se saturan, dejando de participar en el proceso de atrapamiento de cargas, los centros de recombinación de naturaleza radiativa atraparían más portadores de carga lo cual se vería reflejado en un aumento en la razón de crecimiento de la curva dosis-respuesta. Posteriormente, nuevamente la aparición de un comportamiento sub-lineal sería consecuencia del agotamiento, conforme la dosis se incrementa, ya sea de los centros de recombinación de naturaleza radiativa o de las trampas de los portadores de carga.

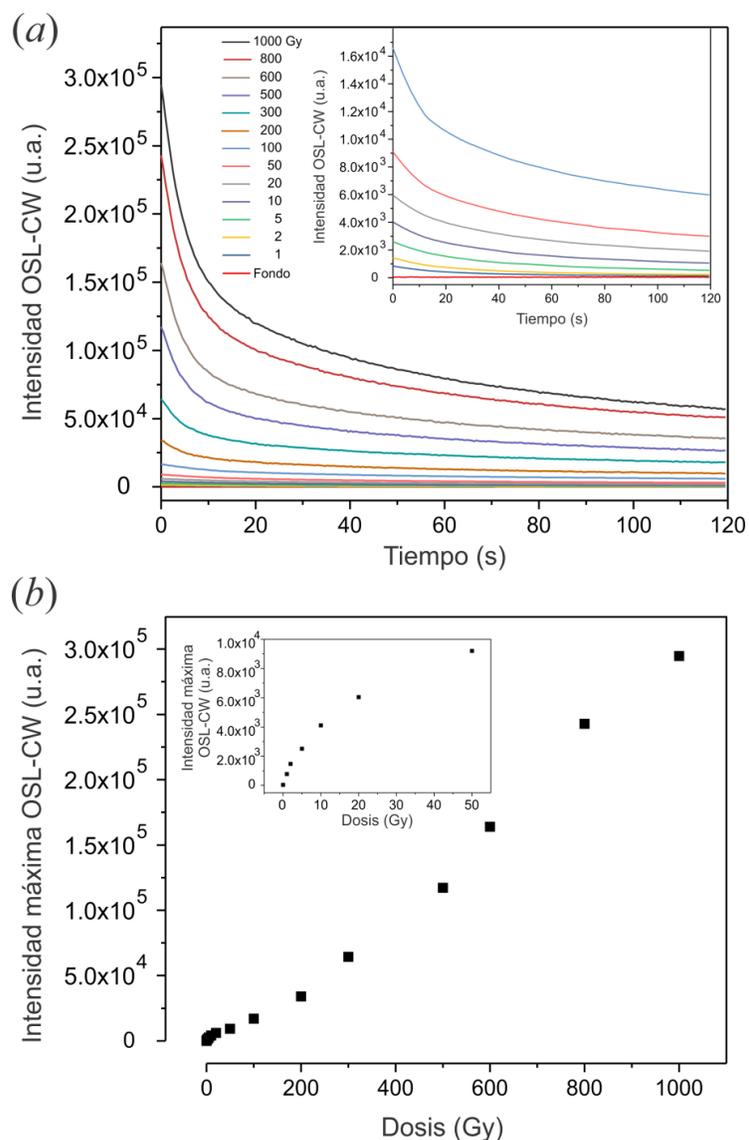


Figura III.33. En (a), se muestran las curvas OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MC y posteriormente recocido a $450^\circ\text{C}/30\text{ min}$ las cuales se obtuvieron luego de diferentes dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Estas curvas se consiguieron estimulando con un diodo IR y utilizando un filtro de detección HC 575/25. En (b), se presenta la curva dosis-respuesta obtenida a partir de graficar, para cada dosis el valor de la intensidad máxima de las curvas OSL.

En la figura III.34 (b) se observa que la curva dosis-respuesta del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MAS está formada por una región lineal seguida de una región sub-lineal. Este comportamiento se explica, al igual que para el compuesto obtenido por el MC, considerando el modelo de competencias entre centros de recombinación radiativos y no radiativos. En este caso, también se tendría la existencia de un tipo de centros de recombinación de naturaleza radiativa y de otro tipo de centros de naturaleza no radiativa. La aparición de la región sub-lineal sería resultado de que, luego de cierta dosis, los centros de recombinación de naturaleza no radiativa comienzan a competir por la captura de portadores de carga durante el proceso de estimulación.

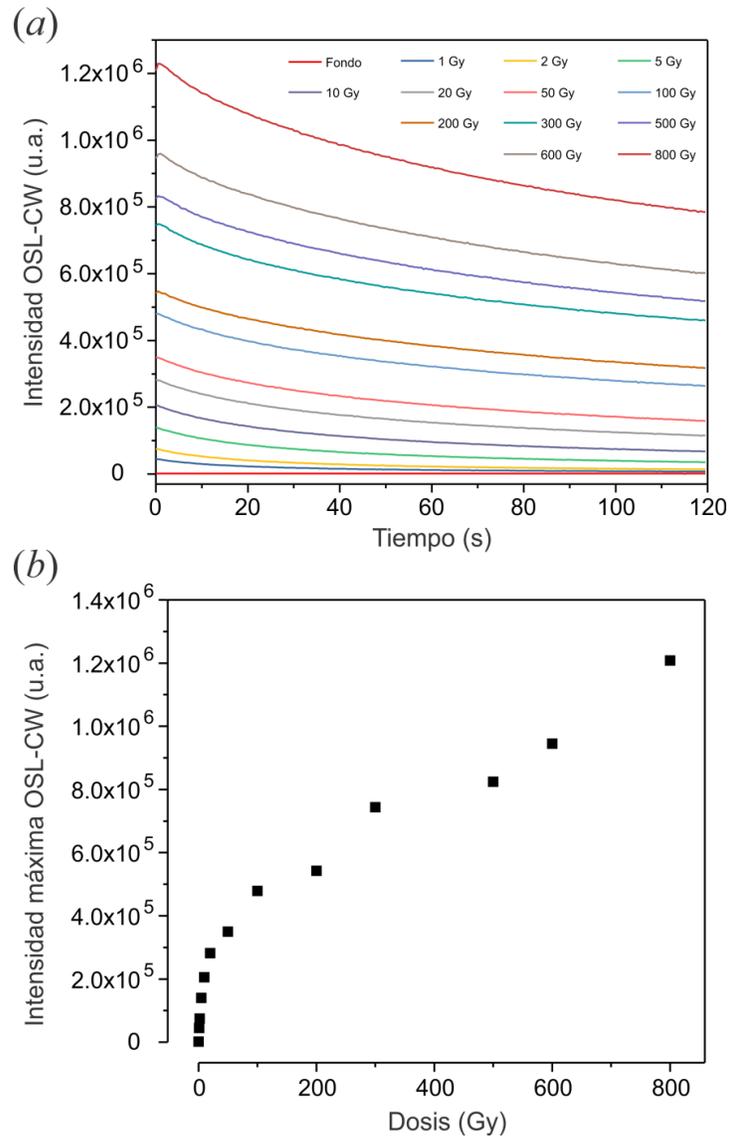


Figura III.34. En (a), se muestran las curvas de OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado por el MAS y posteriormente recocido a $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ las cuales se obtuvieron luego de diferentes dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Estas curvas se consiguieron estimulando con un diodo IR y utilizando un filtro de detección HC 575/25. En (b), se presenta la curva dosis-respuesta obtenida a partir de graficar, para cada dosis, el valor de la intensidad máxima de las curvas OSL.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

En este capítulo se exponen las conclusiones principales que se obtuvieron a partir del análisis de los resultados conseguidos en este trabajo.

1. Conclusiones

Se sintetizó, utilizando tanto el método cerámico (MC) como también un método asistido por solución (MAS), un fósforo de tetraborato de magnesio impurificado con diferentes concentraciones de disprosio.

Aparentemente, las diferencias estructurales que surgen en la matriz cristalina de MgB_4O_7 como resultado de las condiciones de síntesis propias de cada método originan que una cantidad mayor de Dy^{3+} , distribuida de manera más homogénea, se incorpore en el MgB_4O_7 cuando es obtenido por el MAS.

La introducción de Dy^{3+} en la matriz cristalina de MgB_4O_7 activa el fenómeno de termoluminiscencia de este fósforo. En el compuesto obtenido por el MC, la concentración de Dy^{3+} con la que se obtiene la máxima sensibilidad es 1.0 % en mol mientras que, en el compuesto sintetizado por el MAS esta concentración corresponde a 4.0 % molar.

La curva de brillo del sistema $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC resulta más adecuada para dosimetría de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) que la curva de brillo de este sistema sintetizado por el MAS.

Independientemente del método de síntesis, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ presenta una buena estabilidad de su respuesta TL durante diferentes ciclos de irradiación-lectura.

Utilizando el fenómeno de TL, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido tanto por el MC como también por el MAS puede ser, dado su comportamiento lineal, útil en la detección de dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) entre ~1 y ~500 mGy y entre ~1 y ~20 Gy. No obstante, para dosis

de radiación que van desde 20 hasta 100 Gy, únicamente el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MAS resulta adecuado.

Considerando su comportamiento de desvanecimiento de la respuesta termoluminiscente durante diferentes periodos de almacenamiento, el compuesto obtenido por el MC resulta más adecuado para aplicaciones de dosimetría de radiación ionizante que el compuesto sintetizado por el MAS. Si el compuesto obtenido por el MAS se deseara utilizar con propósitos dosimétricos, antes de tendría que solucionar su problema de desvanecimiento. Una solución a este problema se podría conseguir probando diferentes tratamientos térmicos o utilizando alguna co-impureza que establezca los defectos responsables de la pérdida de su señal.

Los espectros de radioluminiscencia de los compuestos obtenidos por el MC y por el MAS confirman la incorporación del Dy^{3+} en la red del MgB_4O_7 . En estos espectros, a medida que se incrementó la cantidad de reactivo de Dy^{3+} la cual se colocó en el medio de reacción, se observó que la intensidad de las bandas asociadas a la impureza aumentaban su intensidad. Esto da cuenta de una mayor incorporación de Dy^{3+} en la red del MgB_4O_7 .

La respuesta OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, independientemente del método de síntesis, es de mayor intensidad cuando se utiliza un diodo de luz IR en relación a cuando se utiliza un diodo de luz azul. No obstante, al estimular con luz IR, la respuesta del compuesto sintetizado por el MAS es ~56 veces mayor a la del obtenido por el MC. Esta diferencia resulta de que la cantidad de trampas superficiales es mayor cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ se sintetiza por el MAS mientras que la cantidad de trampas profundas es más grande cuando se obtiene por el MC.

Las curvas de decaimiento OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ pueden ser ajustadas con una ecuación del tipo $I = I_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + C_2 \exp(-x/\tau_2)$.

A partir de la respuesta lineal encontrada, el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido tanto por el MC como también por el MAS resulta adecuado para la detección de dosis de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) entre 200 y 800 Gy utilizando el fenómeno de OSL.

Las propiedades de TL y OSL del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ están fuertemente influenciadas por el método de síntesis.

Perspectivas

Durante la realización de este trabajo de tesis surgieron cuestiones, como las que se exponen a continuación, que resulta interesante investigar

Como primer punto, se debe mencionar que uno de los inconvenientes que se tiene para la consolidación de la OSL como una técnica útil en dosimetría de radiación ionizante es la falta de materiales que respondan adecuadamente a la estimulación óptica.

En este trabajo se ha encontrado que cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es sintetizado por el MAS y posteriormente expuesto a radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), al ser estimulado con luz infrarroja presenta una respuesta OSL de gran intensidad. Considerando esto, resulta interesante evaluar sus propiedades dosimétricas tal como el desvanecimiento, reproducibilidad de su señal y linealidad de su respuesta en función de dosis menores a 1 Gy.

Como segundo punto, se ha encontrado que cuando el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ es sintetizado por el MAS, la cantidad de Dy^{3+} que se incorpora en la matriz cristalina es mayor que cuando se sintetiza por el MC. Además, se observó que la curva de brillo del compuesto obtenido por el MC es más adecuada para dosimetría que la curva del compuesto sintetizado por el MAS y que, cuando el compuesto obtenido por el MAS es sinterizado a $950\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$, su curva de brillo es prácticamente igual a la del compuesto sintetizado por el MC.

Considerando lo anterior, resulta interesante investigar, para el desarrollo de un material dosimétrico más adecuado, si la síntesis del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ por el MAS y su posterior sinterizado resulta en un material con mejores propiedades dosimétricas que el obtenido por el MC.

ANEXOS

Anexo A

Comparación de las curvas de brillo de las fases $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y DyBO_3

En la figura A.1 se muestran las curvas de brillo del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), del DyBO_3 y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado tanto por el método cerámico (MC) como también por el método asistido por solución (MAS). A partir de esta figura se observa que la curva de brillo del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) está constituida por dos pequeños picos situados 112 y 158 °C junto con otro pico de mayor anchura e intensidad que se ubica en 264 °C. Es posible que este último pico, debido a la asimetría que presenta, se encuentre formado por al menos dos picos que se traslapan entre sí. Esto se podría confirmar o descartar realizando un experimento de blanqueamiento térmico. En cuanto a la curva de brillo del DyBO_3 , se observa que no presenta ninguna señal. Las curvas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) cuando se obtiene por el MC y por el MAS han sido descritas en la 2.3 del capítulo III.

En este punto se debe mencionar que en los difractogramas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, 2.0, 4.0 % molar) sintetizado por el MC fue observada la presencia de las fases de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ y DyBO_3 mientras que, en el caso de los difractogramas del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 % molar) sintetizado por el MAS se observó la presencia del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Es debido a la aparición de estas fases adicionales que se obtuvieron las curvas de brillo del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del DyBO_3 con la finalidad de descartar la posibilidad de

que su luminiscencia, durante el proceso de estimulación térmica, contribuyera a la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$.

También se debe mencionar que para la obtención de las curvas de brillo de las fases adicionales se sintetizó el $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y no el $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Se decidió obtener la fase impurificada teniendo en cuenta que durante el proceso de síntesis del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ parte del Dy^{3+} pudo incorporarse en la fase de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Además, como ya se ha mencionado, el Dy^{3+} es considerado como un activador del fenómeno de TL por lo que, si existiera alguna contribución de la fase $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ al proceso de luminiscencia, dicha contribución sería más notoria cuando esta fase se encuentra impurificada.

Al comparar entre sí las curvas de brillo de la figura A.1 se encuentra que debido a su baja intensidad, las curvas del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) y del DyBO_3 prácticamente no podrían contribuir a la curva de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el MC y, únicamente la del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ a la curva de brillo del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ obtenido por el MAS. Esta ausencia de contribución se hace más evidente si se considera que las curvas de brillo de la figura A.1 se obtuvieron con masas iguales de los compuestos por lo que, en el caso en el cual se observó la presencia de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ y de DyBO_3 junto al $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ teniendo en cuenta que la cantidad de las fases adicionales era más pequeña, es de esperar que su contribución a la luminiscencia también fuera menor.

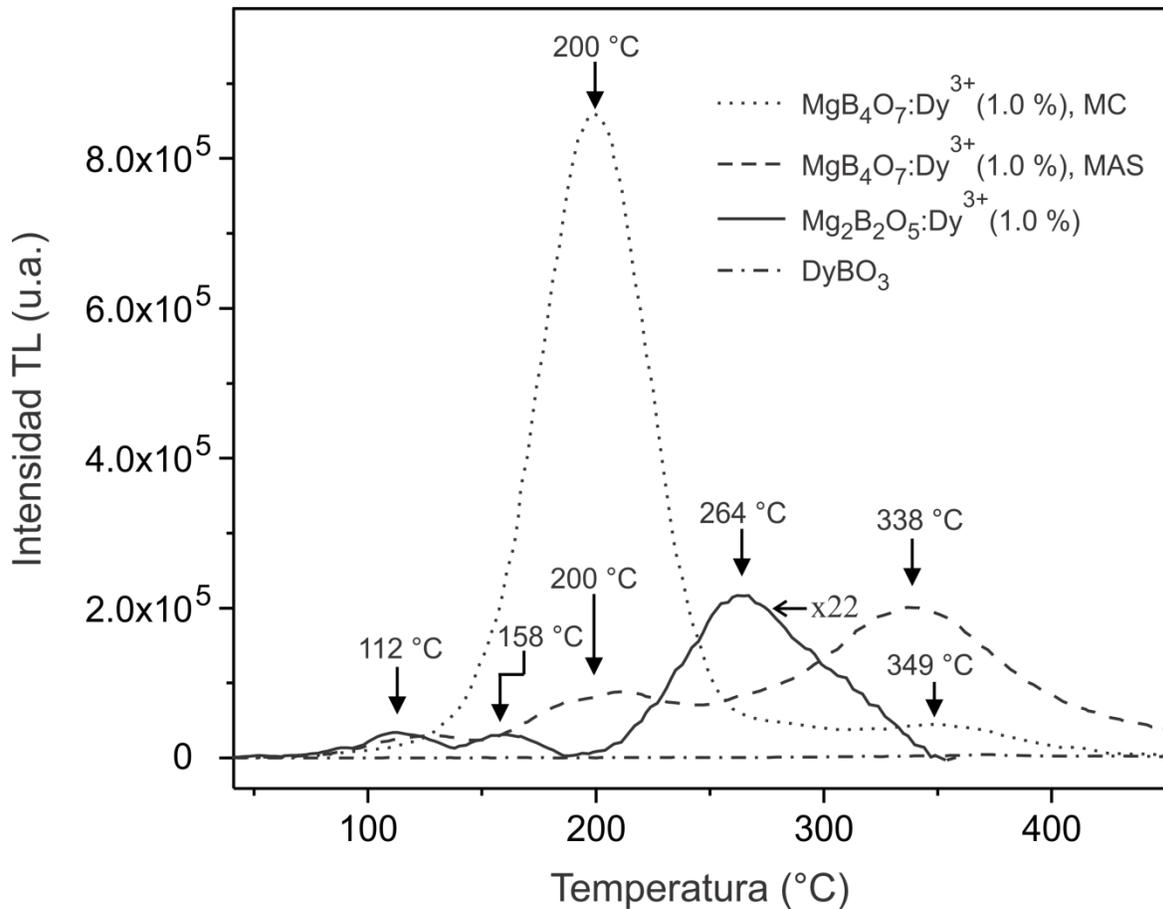


Figura A.1. Curvas de brillo, obtenidas con una dosis de 100 mGy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar), del DyBO_3 y del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) sintetizado tanto por el MC como también por el MAS. La curva del $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$ (1.0 % molar) fue multiplicada por un factor de 22 para que su estructura se apreciara claramente.

Anexo B.

Parámetros cinéticos de la curva TL del MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0 % molar) sintetizado por el método asistido por solución

Tabla B.1. Parámetros cinéticos correspondientes a los diferentes máximos obtenidos a partir de la deconvolución, utilizando un modelo de cinética de orden general (GOK), de las curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0 % molar), sintetizado por el método asistido por solución, las cuales se muestran en la figura B.1. En esta tabla: T_m , es la posición del pico; E , la energía de activación; s , el factor de frecuencia; b , el orden de cinética y FOM, es la figura de mérito.

	T_m (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)	b	FOM
0 días					1.1 %
Pico 1	195	0.59	1.23E+11	2.1	
Pico 2	275	0.95	9.09E+10	2.1	
Pico 3	333	1.12	1.07E+12	2.0	
Pico 4	462	1.16	1.86E+11	2.1	
1 día					1.2 %
Pico 1	188	0.70	2.07E+12	2.1	
Pico 2	270	0.96	2.99E+11	2.1	
Pico 3	334	1.12	1.06E+12	2.0	
Pico 4	466	1.15	1.04E+11	2.1	

A continuación, se muestra la imagen de las curvas de brillo del MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0 % molar) obtenido por el método asistido por solución con las cuales se realizó el proceso

de deconvolución. También, se presentan los diferentes picos para los cuales se obtuvieron sus parámetros cinéticos, que resultaron de la descomposición de las curvas de brillo.

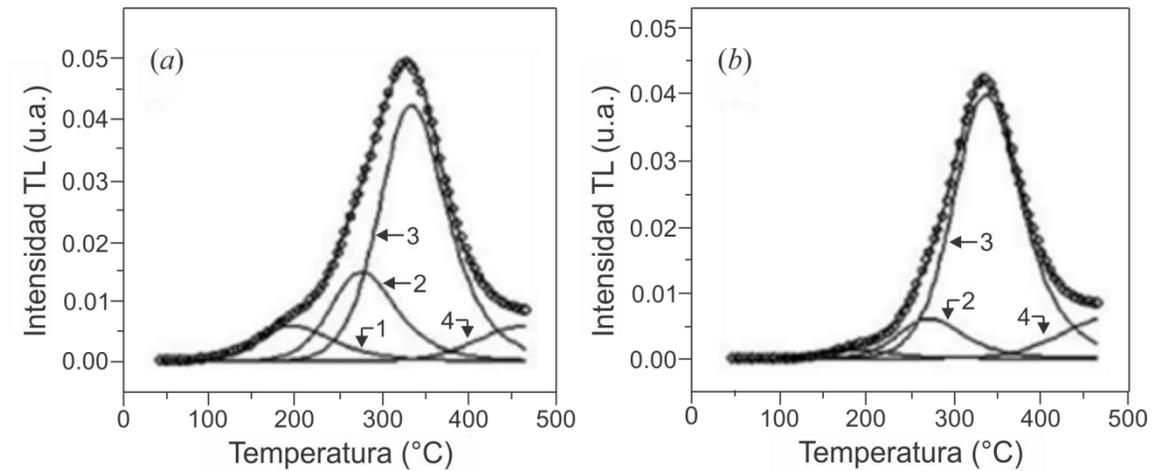


Figura B.1. Curvas de brillo experimentales (círculos) de una muestra de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sintetizado por el método asistido por solución y posteriormente irradiada con 1 Gy de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Para obtener estas curvas, la respuesta, luego de la irradiación, se midió (a) inmediatamente y (b) después de un día de desvanecimiento. Las líneas sólidas delgadas representan los picos obtenidos a partir de la deconvolución de las curvas experimentales asumiendo un modelo de orden general (GOK). La línea sólida gruesa representa la suma de los picos TL. Los parámetros cinéticos de estos picos se muestran en la tabla A.1. Los resultados de este anexo y también parte de esta tesis fueron recientemente publicados [Legorreta-Alba, O. *et al.*, 2018].

Anexo C.

Espectros de absorción óptica del MgB_4O_7 y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, 4.0 % molar) sintetizados tanto por el método cerámico como también por el método asistido por solución

En la figura C.1 se presentan los espectros de absorción óptica de los compuestos MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar) los cuales fueron sintetizados tanto por el método cerámico (MC) como también por el método asistido por solución (MAS). Estos espectros se obtuvieron en un intervalo de 330 a 850 nm mediante la técnica de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 acoplado a una fibra óptica.

Al observar el espectro del MgB_4O_7 se encuentra que, independientemente del método de síntesis, existen dos bandas intensas en 596 y 724 nm. Se ha encontrado que la banda en 724 nm es intrínseca a la fibra óptica mientras que la banda en 596 nm puede ser asociada a la absorción del MgB_4O_7 .

Cuando se comparan los espectros del MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar) sintetizados por el MC se encuentra que las dos bandas mencionadas anteriormente de igual manera aparecen en los espectros de los compuestos impurificados. Sin embargo, en los espectros de los compuestos con impureza también se tiene la presencia de otras bandas las cuales han sido identificadas como debidas a transiciones electrónicas del ión Dy^{3+} desde su estado base $^6\text{H}_{15/2}$ hacia diferentes niveles de mayor energía. Cuando se comparan los espectros del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar) se observa que las bandas de absorción debidas al Dy^{3+} son más intensas en el caso del compuesto con una concentración de 4.0 % molar. Esto apoya la

idea de que al incrementar la cantidad de Dy_2O_3 en el medio de reacción aumenta la cantidad de Dy^{3+} que se incorpora en la red de MgB_4O_7 .

Por otro lado, cuando se comparan los espectros del MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, % molar) y $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar) sintetizados por el MAS se observan en todos los espectros las bandas debidas a la absorción tanto de la fibra óptica como también de la matriz cristalina. En relación al espectro de absorción del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar), se aprecian las bandas de absorción debidas al Dy^{3+} las cuales también fueron vistas en los espectros de los compuestos impurificados que se obtuvieron por el MC. No obstante, en el espectro del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (1.0, % molar) únicamente se observa de manera clara la presencia de la banda debida a la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$. En el caso de las otras bandas de absorción, que se encuentran entre 350 y 470 nm, no se aprecia claramente su presencia, sin embargo, en su posición existe una banda ancha de gran intensidad.

A partir de la comparación entre los espectros de absorción del $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (4.0, % molar) sintetizado tanto por el MC como también por el MAS se encuentra que, en general, las bandas debidas a absorciones del Dy^{3+} son más anchas y de mayor intensidad en el compuesto obtenido por el MAS. Esto puede ser consecuencia de las diferencias existentes en el campo cristalino local en el sitio del Dy^{3+} las cuales resultan de las características estructurales de la matriz cristalina originadas en cada método de síntesis.

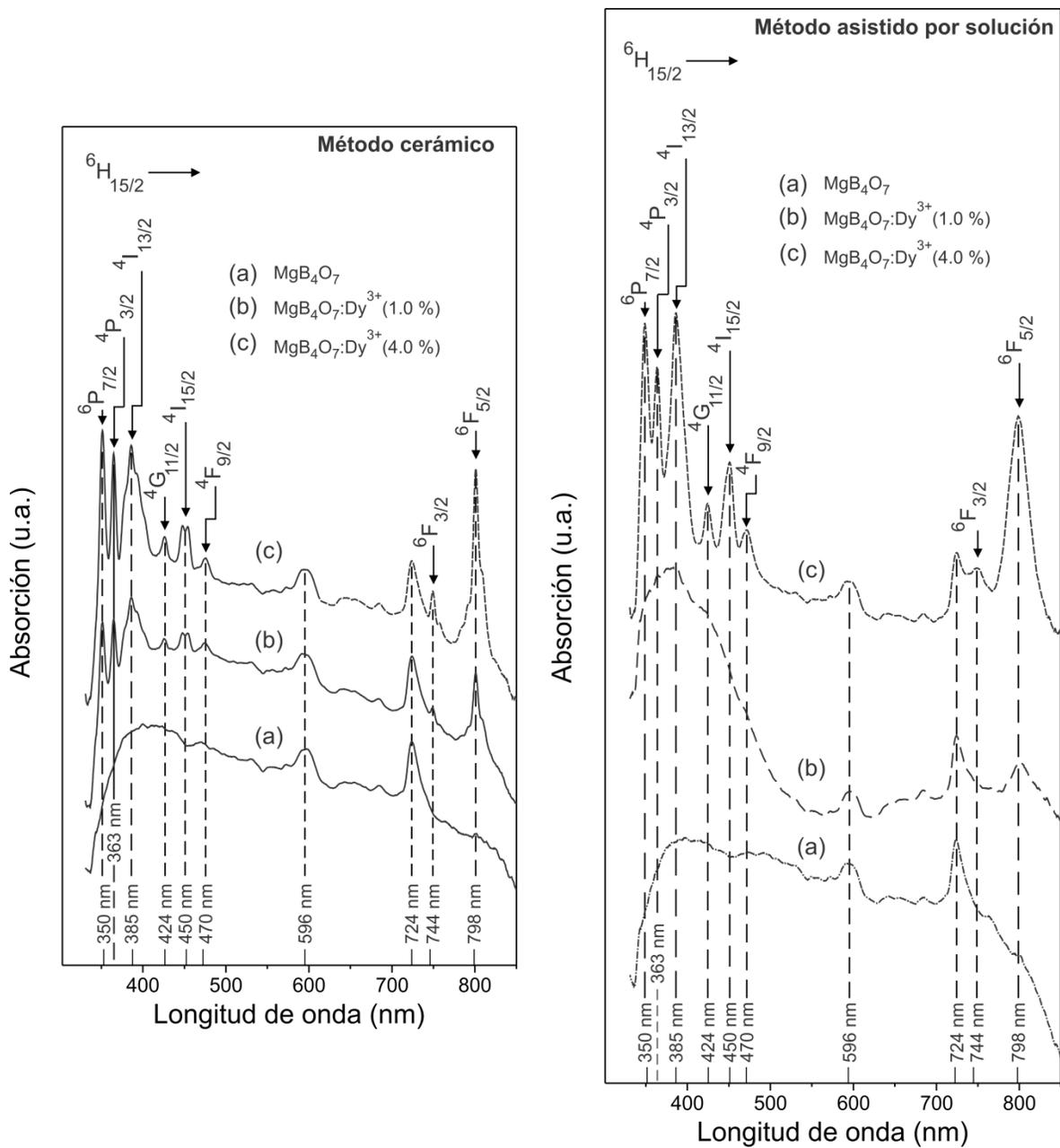


Figura C.1. Espectros de absorción de los compuestos MgB₄O₇, MgB₄O₇:Dy³⁺(1.0, % molar) y MgB₄O₇:Dy³⁺(4.0, % molar) sintetizados tanto por el método cerámico como también por el método asistido por solución. En estos espectros, para una mejor comparación, se han incluido líneas punteadas que marcan la posición de las diferentes bandas de absorción.

Anexo D

Representación esquemática de la constitución del equipo Lexsyg Research TL/OSL

Como se muestra en la figura D.1 (a), el equipo Lexsyg Research TL/OSL está constituido por dos cámaras, una de almacenamiento y otra de irradiación, estimulación y medida. Estas dos cámaras se encuentran separadas entre sí lo que permite evitar efectos de estimulación e irradiación de las muestras que no están siendo analizadas pero sí acumuladas en la cámara de almacenamiento.

La cámara de almacenamiento cuenta con un porta-portamuestras circular el cual permite acumular hasta 80 muestras. Cada muestra puede ser analizada de manera automática e individual gracias a que el porta-portamuestras es movido de manera rotacional con ayuda de un motor eléctrico de pasos lo que permite seleccionar muestra por muestra.

En la figura D.1 (a) se aprecia que para realizar el análisis de una muestra, una vez que ésta es colocada a través de la ventana de carga en la posición A del porta-portamuestras, es movida, mediante un motor, hacia la posición B. Cuando la muestra se encuentra en la posición B, es levantada y transportada hacia la cámara de irradiación, estimulación y medida. Dependiendo de lo que se quiera realizar, la muestra es llevada ya sea a la sección de estimulación y medida o a la sección de irradiación. En el caso de una irradiación típica, para medir ya sea TL u OSL, la muestra primero sería llevada a la sección de estimulación y medida para leer su fondo, posteriormente a la sección de irradiación y finalmente otra vez a la sección de estimulación y medida para determinar su respuesta.

En la figura D.1 (a') se observa que la sección de irradiación, estimulación y medida cuenta con una rueda de filtros de detección, una rueda de diodos de estimulación y

un tubo fotomultiplicador. El espectro de transmitancia de los filtros de detección y el espectro de emisión de los diodos de estimulación que se utilizaron en este trabajo se muestran en la figura D.2. Las ruedas permiten seleccionar de manera automática los filtros de detección y diodos de estimulación que se quieran utilizar lo cual, a su vez, permite una amplia gama de opciones de longitudes de onda de detección. En el caso de la termoluminiscencia, las medidas pueden ser efectuadas con una gran versatilidad de calentamientos ya que la plancheta permite obtener una amplia variedad de razones de calentamiento.

En la figura D.1 (a'') se aprecia que la sección de irradiación cuenta con una fuente de radiación β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Esta fuente está diseñada para una irradiación directa de las muestras por lo que tiene la forma de un anillo con un agujero en el centro. Este diseño permite obtener una distribución circular de la actividad con lo cual se obtiene un campo homogéneo de irradiación.

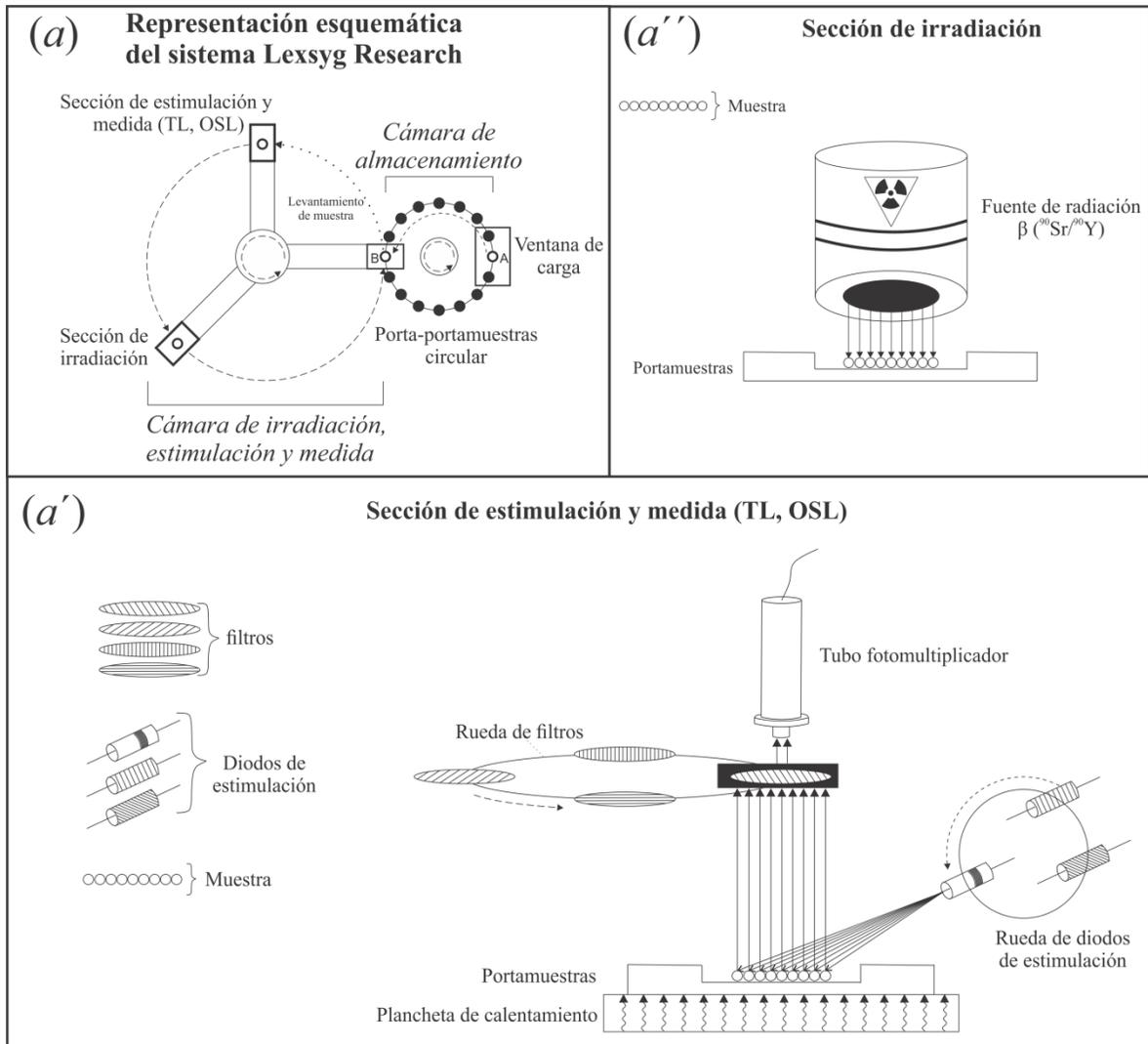


Figura D.1. En (a) se muestra un representación esquemática de la manera en la que se encuentra constituido el equipo Lexsyg Research TL/OSL, donde la cámara de almacenamiento está separada de la cámara de irradiación, estimulación y medida; en (a') se presenta un esquema de la sección de estimulación y medida y; en (a'') se muestra un esquema de la cámara de irradiación, estimulación y medida. Una descripción más detallada de esta figura se da en el texto inmediatamente anterior a esta figura.

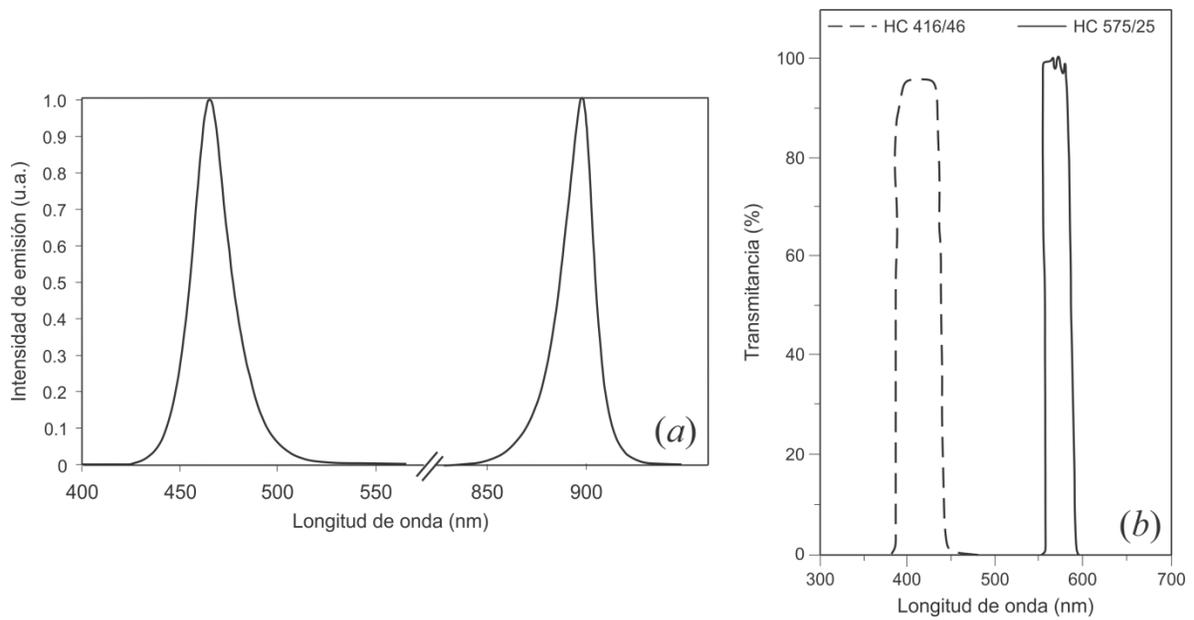


Figura D.2. En (a) se muestran los espectros de emisión de los diodos azul e infrarrojo mientras que en (b) se presentan los espectros de transmitancia de los filtros HC 416/46 y HC575/25 con los que cuenta el equipo Lexsyg Research TL/OSL.

Referencias

- Akselrod, M.S. & McKeever, S.W.S. (1999). A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. *Radiat. Prot. Dosim.*, 81(3), 167-176.
- Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Sridevi, J., Vnekatraman, B., Amarendra, G. & Mandal, A.B. (2014). Thermoluminescence mechanism in rare-earth-doped magnesium tetra borate phosphors. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 169(7), 636-645.
- Agulló López, F., López, F.J. & Jaque, F. (1982). Role of cation impurities on radiation-induced processes in alkali halides. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 9, 227-252.
- Barbina, V. Contento, G., Furetta, C., Malisan, M. & Padovani, R. (1981). Preliminary Results on Dosimetric Properties of $MgB_4O_7:Dy$. *Radiat. Eff. Lett.*, 67(1-2), 55-62.
- Barbina, V., Contento, G., Furetta, C., Padovani, R. & Prokic, M. (1982). *Proc. Third Int. Symp. Soc. Radiol. Protect.* (Inverness, UK).
- Barry-Carter, C. & Grant Norton, M. (2013). *Ceramic Materials-Science and Engineering* (2nd ed.). New York: Springer.
- Bos, A.J.J. (2007) Theory of thermoluminescence. *Radiat. Meas.*, 41, S45-S56.
- Borges De Lima, I. & Leal Filho, W. (2016). Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications. Elsevier Inc.
- Botter-Jensen, L., McKeever, S.W.S. & Wintle G.A. (2003). *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science.
- Bube, R.H. (1960). *Photoconductivity of solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Boyle, R., in Register of the Royal Society, vol. 1663 (London, 1663), p. 213.
- C.F. Du Fay, Hist. de Acad. Roy de Sci. de Paris 1738, 347 (1938).

- Campos, L.L. & Fernandes Filho, O.O. (1990). Thermoluminescent characterization of MgB₄O₇:Dy sintered pellets. *Radiat. Prot. Dosim.*, 33(1/4), 111-113.
- Cedillo del Rosario, G. (2017). *Síntesis y propiedades de luminiscencia del metaborato de zinc Zn(BO₂)₂ dopado con iones de tierras raras expuestos a radiación ionizante* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Nucleares, Cd. de México.
- Chen, R. (2001). *IRPA Regional Congress on Radiation Protection* (Dubrovnik, Croatia).
- Chen, R. & Leung, P.L. (2002). The decay of OSL signals as stretched exponential functions. *Radiat. Meas.* 37, 519-526.
- Chen, R. & McKeever, S.W.S. (1997). *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-ray diffraction* (2nd ed.). EUA: ADDISON-WESLEY.
- Daniels, F., Boyd, C. & Saunders, D. (1953). Thermoluminescence as a research tool. *Science*, 117(3040), 343-349.
- Davis, H. M. & Knight, M. A. (1945). The system magnesium oxide-boric oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 28(4), 97-102.
- De Boer J. H. (1937) Sobre la naturaleza de los centros de color en cristales de halogenuros alcalinos, *Recuel des travaux chimiques des Pays Bas*, 56, 301-309.
- Driscoll, C.M.H., Mundy, S.J. & Elliot, J.M. (1981). Sensitivity and Fading Characteristics of Thermoluminescents Magnesium Borate. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1(2), 135-137.
- Dorenbos, P. (2007). *Lanthanide level locations and its impact on phosphor performance*. In W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto (Eds.), *Phosphor Handbook* (2nd ed., pp. 139–154). USA: CRC Press.

- Duygu Agoagullari, Ozge Blaci, Hasan Gokce, Ismail Duman & M. Lutfi Ovegoglu. (2012). Synthesis of Magnesium Borates by Mechanically Activated Annealing. *Metall. Mater. Trans. A*, 43A, 2520-2533.
- Evis, D. Yucel, A. Kizilkaya, N., Depci, T., Kafadar, V.E., Ozturk, E. & Yildirim, R.G. (2016). A new activator strontium for magnesium tetraborate: PL and TL studies. *Appl. Radiat. Isot.*, 116, 138-142.
- Frykstrand, S., Forsgren, J., Mihranyan, A. & Strømme, M. (2014). On the pore forming mechanism of Upsalite, a micro- and mesoporous magnesium carbonate. *Microporous Mesoporous Mater.*, 190, 99-104.
- Furetta C. (2003). *Handbook of Thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Gafta, D., Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G. (2005) *Modern Luminescence Spectroscopy OF Minerals and Materials*. Springer, Ltd.
- Garlick, G.F.J., & Gibson, A.F., (1948). The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. *Proc. Phys. Soc.*, 60(6), 574-590.
- Ginther, R.J. & Kirk, R.D. (1957). The Thermoluminescence of CaF₂:Mn. *J. Electrochem. Soc.*, 104(6), 365-369.
- Gueguzin, Y.E. (1983). *El cristal vivo*. Moscú: Mir.
- Harver Woodman, R. (1989). *Development of magnesium tetraborate as a material for thermoluminescent dosimetry* (Thesis Master). Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- Hitomi, T. Radiothermoluminescence Dosimeters and Materials. U.S. Patent Filed no. 213 950 (1971).

- Hoogenstraaten, W. (1958). *Electron traps in zinc sulphide phosphors* (Doctoral Thesis). University of Amsterdam.
- Huntley, D.J., Godfrey-Smith, D.I. & Thewalt, M.L.W. (1985). Optical dating of sediments, *Nature*, *313*,105-107.
- Jean-Claude G. Bunzli & Claude Piguet (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, *34*, 1048-1077.
- Jeroen, A. & Lamberti, C. (2016). *X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy Theory and applications*. Vol. 2. UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Lalanne, J.R., Carmona, F., & Servant, L. (1999) *Optical Spectroscopies of Electronic Absorption*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore.
- Lawless, J.J., Chen, R. & Pagonis, V. (2009). Sublinear dose dependence of thermoluminescence and optically stimulated luminescence prior to the approach to saturation level. *Radiat. Meas.*, *44*, 606-610.
- Legorreta Alba, O. (2015). *Influencia de la agregación y precipitación secundaria de Ba²⁺ en la formación de centros de color en el sistema monocristalino KCl:Ba²⁺:Eu²⁺* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Cd. de México.
- Legorreta Alba, O., Cruz-Zaragoza, E., Díaz, D. & Marcazzó, J. (2018) Synthesis of MgB₄O₇:Dy³⁺ and Thermoluminescent Characteristics at Low Dose Beta Radiation. *J. Nucl. Phys. Mat. Sci. Rad. A*. *6*(1), 71–76.
- Lochab, S.P., Pandey, A., Sahare, P.D., Chauhan, R.S., Numan Salah & Ranju Ranjan. (2007). Nanocrystalline MgB₄O₇:Dy for high dose measurement of gamma radiation. *Phys. Status Solidi A*, *204*(7), 2416-2425.

- May, C.E. & Partridge, J.A. (1964). Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.* 40, 1401–1415.
- Mckeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press.
- Mckeever, S.W.S. (2001). Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 184, 29-54.
- Mische, E.F. & Mckeever, S.W.S. (1989). Mechanism of supralinearity in Lithium Fluoride Thermoluminescence Dosemeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, 29(3), 159-175.
- Oberhofer, M. & Scharmann, A. (Eds.). (1981). *Applied thermoluminescence dosimetry*. Bristol, Great Britain: Adam Hilger Ltd.
- Oduko, J.M., Harris, S.J. & Stewart, J.C. (1984). Magnesium borate: some advantages and disadvantages for practical dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, 8(4), 257-260.
- Oliveira, T.M., Lima, A.F., Brik, M.G., Souza, S.O. and Lalic, M.V. (2016). Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study. *Comput. Mater. Sci.* 124, 1-7.
- Pagonis, V., Chen, R. and Lawles, J.L. (2006). Nonmonotonic dose dependence of OSL intensity due to competition during irradiation and readout. *Radiat. Meas.*, 41, 903-909.
- Pérez-Cruz, L. (2016). *Síntesis, caracterización y propiedades de dosimetría termoluminiscente de NaMgF₃ y KMgF₃ impurificados con iones de Tm³⁺*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Cd. de México.
- Porwal, N.K., Kadam, R.M., Seshagiri, T.K., Natarajan, V., Dhobale, A.R., Page, A.G. (2005). EPR and STL studies on MgB₄O₇ doped with Tm: role of BO₃²⁻ in TSL glow peak at 470 K. *Radiat. Meas.*, 40, 69-75.

- Prokic, M.S. (1980). Development of a Highly Sensitive $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ Sintered Thermoluminescence doseimeters. *Nucl. Instrum. Methods*, 175, 83-86.
- Prokic, M.S. (1982). New Sintered Thermoluminescent Dosimeters for personnel and environmental dosimetry. *Health Phys.*, 42, 849-855.
- Prokic, M.S. (1993). $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ as a new TL doseimeter. *Radiat. Prot. Dosim.*, 47(1/4), 191-193.
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F., (1945a). Phosphorescence and electron traps: I. the study of trap distributions. *Proc. R. Soc. London A*, 184, 366–389.
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F., (1945b). Phosphorescence and electron traps: II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. R. Soc. London A*, 184, 390–407.
- Röntgen, W. C. (1895). *Verhandl. Phys.-Medizin. Akad. Wurzburg*.
- Schulman, J.H., Kirk, R.D. & West, E.J. (1965). Use of lithium borate for thermoluminescent dosimetry. *Proceeding of Symposium-Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, Stanford, U.S.A, June 1965, Stanford University, CONF-650637, 113-118.
- Shahare, D.I., Dhoble, S.J. & Moharil, S.V. (1993). Preparation and characterization of magnesium-borate phosphor. *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1873-1874.
- Scharmann, A., Bohm, M., Born, G., Grasser, R. & May, A. 1971 *Einführung in die Lumineszenz*, (Urbach and Frisch) (1971).
- Shrivastava, R., Kaur, J. & Dubey, V. (2016). White Light Emission by Dy^{3+} Doped Phosphor Matrices: A Short Review. *J. Fluoresc.*, 26, 105-111.
- Smart, E.L. & Moore, A.E. (2005). *Solid State Chemistry*. (3rd ed.). EUA: Taylor & Francis Group.

- Sonder, E. & Sibley, W. (1972). *Point Defects in Solids*. New York: Plenum Press.
- Souza, L.F. (2016) Produção e caracterização de compostos à base de MgB_4O_7 para aplicação em dosimetria (Tesis doctoral). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe.
- Souza, L.F. *et al.* (2017). Dosimetric properties of $MgB_4O_7:Dy,Li$ and $MgB_4O_7:Ce,Li$ for optically stimulated luminescence applications. *Radiat. Meas.*, *106.*, 196-199.
- Souza, L. F., Antonio, P.L., Caldas, L.V.E. & Souza, D.N. (2015). Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, *784*, 9-13.
- Souza, L.F., Vidal, R.M., Souza, S.O. & Souza, D.N. (2014). Thermoluminescence dosimetric comparison for two different $MgB_4O_7:Dy$ production routes. *Radiat. Phys. Chem.*, *104*, 100-103.
- Subanakov, A.K., Bazarova, Zh.G., Nepomnyschih, A.I., Perevalov, A.V. & Bazarov, B.G. (2014). Synthesis and Characterization of Dysprosium-Doped Magnesium Tetraborate. *Inorg. Mater.*, *50(5)*, 485-488.
- Sunta, C.M. (2015). *Unrevealing Thermoluminescence*. India: Springer Science.
- Suntharalingman, N. & Cameron, J.R. (1969). Thermoluminescent response of lithium fluoride to radiations with different LET. *Phys. Med. Biol.*, *14*, 397-410.
- Syed Naeem Ahmed (2015) *Physics and Engineering of Radiation Detection* (2nd ed.). Elsevier Inc.
- Teichmann, J. & Szymborski, K. (1992). *Out of the Crystal Maze chapters from the History of Solid-State Physics*. Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J., & Weart, S. (Eds.) Oxford University Press, Inc.
- Tilley, R.J.D. (2008). *Defects in Solids*. Canada: John Wiley & Sons, Ltd.

- Tolga Depci, Gulhan Ozba Yoglu & Aysen Yilmaz. (2010). Comparison of Different Synthesis Methods to produce Lithium Triborate and Their Effects on its Thermoluminescence Property. *Metall. Mater. Trans. A*, 41(10), 2284-2594.
- Vibha Chopra (2012) *Dosimetric aspects of boron based nonocrystalline thermoluminescent phosphors* (Thesis Doctor), Department of Physics, Guru Nanak Dev University, India.
- Vij, D.R. (1998). *Luminescence of Solids*. New York: Springer Science.
- West, A.R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (2nd ed.). UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Yonghu Chen, Xuerui Cheng, Miao Liu, Zeming Qi & Chaoshu Shi (2009). Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors: $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$ ($x=1, 2, 3$). *J. Lumin.*, 129, 531-535.
- Yukihara, E.G. & Mckeever S.W.S (2011) *Optically Stimulated Luminescence Fundamentals and applications* (1st ed.). UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Yukihara, E.G., Milliken, E.D. & Doull, B.A. (2014). Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by systematic lanthanide doping. *J. Lumin.*, 154, 251-259.