



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE TERMOLUMINISCENCIA Y LUMINISCENCIA
ÓPTICAMENTE ESTIMULADA DE LA FLUOROPEROVSKITA $KMgF_3$
IMPURIFICADA CON TULIO (III) Y CROMO (III)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. LITUANIA PÉREZ CRUZ

TUTOR: DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD UNIVERSITARIA, Ciudad de México. Marzo 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE TERMOLUMINISCENCIA Y LUMINISCENCIA
ÓPTICAMENTE ESTIMULADA DE LA FLUOROPEROVSKITA KMgF_3
IMPURIFICADA CON TULIO (III) Y CROMO (III)

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. LITUANIA PÉREZ CRUZ

TUTOR: DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES



Ciudad de México, Marzo 2022.

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero

Vocal: Dr. David Díaz

Vocal: Dr. Ciro Falcony Guajardo

Vocal: Dr. Jorge Peón Peralta

Secretario: Dra. Silvia Elena Castillo Blum



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

Artículo publicado:

L. Pérez-Cruz, E. Cruz-Zaragoza, D. Díaz J.M. Hernández Alcántara, E. Camarillo García, I. Camarillo-García, H. Murrieta Sánchez. Synthesis, optical and thermoluminescence properties of thulium-doped KMgF_3 fluoroperovskite. *Applied Radiation and Isotopes* Vol. 177, November 2021, 109913.

Los resultados derivados del presente trabajo de tesis se presentaron en el siguiente foro:

10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation que tuvo lugar del 9-14 de Septiembre de 2018, en República Checa.

También asistí a la escuela de verano "Summer school on scintillation, dosimetric and phosphor materials" del 7-8 Septiembre de 2018, en República Checa.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por permitir mi desarrollo académico con la realización del doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me otorgó durante 4 años para la realización de mis estudios de doctorado, con número de becario 308019.

A la Unidad de Docencia del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM por el apoyo económico parcial proporcionado para asistir a un congreso de la especialidad, así también, por el espacio asignado como estudiante asociado. Este trabajo también fue apoyado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA-UNAM mediante el proyecto de grupo IG101119.

A mi tutor, el Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por su apoyo en mis estudios de doctorado.

A los integrantes del jurado por las aportaciones en la revisión de esta tesis.

A los miembros del comité tutelar: Dr. José Manuel Hernández Alcántara y Dr. David Díaz por las discusiones, consejos y aportaciones a este trabajo de tesis.

A los Doctores Enrique Camarillo García, José Manuel Hernández Alcántara y Héctor O. Murrieta Sánchez del grupo de Propiedades Ópticas del Instituto de Física-UNAM, por la disposición de equipos del laboratorio, el apoyo en el espacio asignado a la instalación del horno donde se prepararon las muestras. Agradezco profundamente a los Doctores Enrique y José Manuel por el conocimiento científico compartido, los consejos, aportaciones y discusiones sobre la interpretación de las propiedades ópticas de los materiales estudiados en este trabajo, así también, por su valiosa amistad.

Al Ing. Ignacio Camarillo García de la UAM-Iztapalapa y al Tec. Axel Aquino Sánchez del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física, por el valioso apoyo técnico en la preparación de celdas de cuarzo, el diseño y construcción del horno de síntesis y reactor de síntesis, y el maquilado de las celdas de platino. Agradezco al Ing. Ignacio por el tiempo dedicado a la búsqueda y compra de los diferentes consumibles del horno de síntesis.

Al Dr. David Díaz por el apoyo ofrecido en la disposición de equipos de DRX, Raman, y Espectrofluorometro.

Al Dr. Jesús Román del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del ICN, por su ayuda en las irradiaciones y mediciones de OSL-TL en el equipo Lexsyg Research. Así también, por la discusión de algunos resultados y el conocimiento científico compartido.

Al Coordinador de la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM, M. en C. Benjamín Leal, al Técnico Académico Francisco García Flores, al Técnico Académico Javier Gutiérrez Romero y Auxiliar de Laboratorio Francisco Isidoro Pacheco también de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, por las irradiaciones de las muestras.

Al Dr. Carlos Villagómez del Instituto de Física-UNAM por las sesiones de microscopía electrónica de barrido (SEM) proporcionadas y análisis elemental (EDS) en el Laboratorio Central de Microscopía del IF.

Al Dr. Manuel Hipólito García y al Fís. Lázaro Huerta del Instituto de Investigación en Materiales-UNAM por el apoyo en las mediciones de XPS.

Al Dr. Lauro Bucio del Instituto de Física UNAM por el análisis termogravimétrico de las muestras.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo del Departamento de Física del CINVESTAV por las mediciones de fluorescencia en el IR.

A la Dra. Marta E. Sosa y Dr. Alejandro Solano del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química por las mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Al Dr. Valery Chernov del departamento de Física de la Universidad de Sonora por el apoyo en las mediciones de TL y OSL en el equipo Risø TL/OSL.

Al Dr. Juan Rizo Estrada, por su amistad, y las valiosas correcciones del idioma inglés en el manuscrito de artículo publicado en este trabajo.

A mi familia

Índice

	Pág.
Abreviaturas y acrónimos	VIII
Resumen	1
Introducción	3
Planteamiento del problema.....	8
Hipótesis.....	8
Objetivo General.....	8
Objetivos particulares.....	8
Capítulo 1. Fundamentos	9
1.1 La radiación.....	9
1.2 Luminiscencia.....	11
1.2.1 Fotoluminiscencia.....	12
1.2.2 Luminiscencia Térmicamente Estimulada.....	14
1.2.3 Luminiscencia Ópticamente Estimulada.....	17
1.3 Centros luminiscentes.....	19
1.3.1 Cromo.....	20
1.3.2 Tulio.....	22
1.3.3 Centros de color.....	23
Capítulo 2. Metodología experimental	26
2.1 Síntesis de las perovskitas.....	26
2.3 Equipos utilizados en la caracterización de las perovskitas.....	27
Capítulo 3. Resultados y Discusión	30
3.1 Difracción de rayos X en polvo.....	30
3.2 Microscopia óptica.....	30
3.3 Análisis termogravimétrico TGA.....	33
3.4 Espectroscopía Raman.....	34
3.5 Espectroscopía de absorción (UV-visible-NIR).....	35
3.5.1 Efecto de la irradiación gamma.....	39
3.5.2 Efecto del borrado óptico en policristales irradiados.....	42
3.5.3 Efecto del borrado térmico en policristales irradiados.....	43
3.6 Espectroscopía de Fotoluminiscencia.....	46
3.6.1 Espectros de fotoluminiscencia de policristales irradiados.....	47
3.6.2 Borrado térmico de las bandas de emisión.....	50
3.7 Luminiscencia Térmicamente Estimulada.....	51
3.7.1 Análisis de la estructura de las curvas de brillo.....	51
3.7.2 Respuesta TL a las partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	55
3.7.3 Respuesta TL a los fotones gamma de ^{60}Co	56
3.7.4 Efecto del borrado óptico en las curvas de brillo.....	63
3.7.5 Efecto del borrado térmico en las curvas de brillo.....	65
3.7.6 Repetibilidad de las curvas de brillo.....	67
3.7.7 Análisis de la estabilidad de las curvas de brillo.....	69
3.7.8 Blanqueo térmico $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$	71
3.7.9 Parámetros cinéticos de las curvas de brillo.....	72

3.8 Luminiscencia Ópticamente Estimulada.....	76
3.8.1 Repetibilidad de la OSL.....	79
3.9 Análisis simultaneo OSL-TL.....	80
3.9.1 Blanqueo térmico OSL-TL.....	84
Capítulo 5 Conclusiones.....	86
Referencias.....	88
Apéndices.....	94
Artículo.....	98

Abreviaturas y acrónimos

Å	Angstrom (10^{-10}m)
<i>b</i>	Orden de cinética
β	Velocidad de calentamiento de la plancheta en el equipo de TL
°C	Grados Celsius
<i>e</i>	Electrón como portador de carga
<i>E</i>	Energía de activación
EDS	(<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>) Espectroscopía de rayos X de energía Dispersada
E_f	Energía de Fermi
E_g	Energía de la banda prohibida o <i>gap</i>
EPR	(<i>Electronic Paramagnetic Resonance</i>) Resonancia Paramagnética Electrónica
eV	Electronvoltio
GB	Irradiador Gammabeam 651PT de cobalto-60
GC-200	Irradiador Gammacell-200 de cobalto-60
Gy	Gray (1 J/Kg)
h^+	Hueco como portador de carga
IR	Infrarrojo
k_B	Constante de Boltzman (8.61×10^{-5} eV/K)
K	Kelvin
λ	Longitud de onda
CR	Centro de recombinación
nm	Nanómetro (10^{-9}m)
CV	Coefficiente de variación
OSL	(<i>Optically Stimulated Luminescence</i>) Luminiscencia ópticamente estimulada
IRSL	(<i>Infrared Stimulated Luminescence</i>) Luminiscencia ópticamente estimulada con luz infrarroja
BSL	(<i>Blue Stimulated Luminescence</i>) Luminiscencia ópticamente estimulada con luz azul
GSL	(<i>Green Stimulated Luminescence</i>) Luminiscencia ópticamente estimulada con luz verde
<i>s</i>	Factor de frecuencia
T_e	Trampa para electrón
T_h	Trampa para hueco
TL	Termoluminiscencia
TSL	(<i>Thermally Stimulated Luminescence</i>) Luminiscencia Ópticamente Estimulada
TLD	(<i>Thermoluminescent Dosimeter</i>) Dosímetro termoluminiscente
AG	(<i>Afterglow</i>) emisión luminiscente sin estimulación
UV	Ultravioleta
vis	Visible
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
Z_{eff}	Número atómico efectivo

Resumen

En este trabajo de tesis se sintetizaron compuestos con estructura tipo perovskita, KMgF_3 , impurificados con tulio y cromo. Inicialmente se sintetizaron los compuestos de perovskitas por el método cerámico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvieron muestras en polvo policristalinas. Los resultados de los diferentes análisis de caracterización estructural y de luminiscencia, sirvieron para determinar las muestras óptimas de análisis para esta tesis y cuyos resultados se presentan. Las muestras impurificadas óptimas se obtuvieron a $1130\text{ }^\circ\text{C}$, y presentaron un incremento del tamaño de la cristalita en comparación con las muestras de las pruebas preliminares.

Las muestras se caracterizaron estructuralmente mediante DRX en polvo, Microscopía óptica, MEB-EDS, Análisis Térmico y Raman. Esto con la finalidad de investigar la cristalinidad de las muestras, incorporación de las impurezas en la red de la perovskita, así como su estabilidad térmica. De acuerdo a los resultados de estos análisis, se determinó que el incremento de temperatura de síntesis a $1130\text{ }^\circ\text{C}$ favoreció la incorporación de las impurezas en la red cristalina de la perovskita.

También, se analizaron las propiedades ópticas como absorción y emisión (fotoluminiscencia) con la finalidad de investigar la presencia de los iones impureza en el compuesto, y los defectos inducidos por la radiación ionizante, tales como los centros de color que pueden dar origen a las señales de luminiscencia estimulada. Adicionalmente, se analizó si las impurezas presentaban cambios en sus estados de oxidación como consecuencia de la irradiación de las muestras. Los resultados obtenidos de la propiedad óptica correlacionan con trabajos previos realizados por otros autores, lográndose identificar los principales centros de color F , F_2 y F_3 , estables a temperatura ambiente en las perovskitas. Además, se investigó su estabilidad óptica y térmica la cual se pudo relacionar con los fenómenos de luminiscencia estimulados con calor o luz (TL y OSL). Otra característica importante que presentaron las muestras obtenidas a $1130\text{ }^\circ\text{C}$ con la mejoría en su cristalinidad, es que los cambios en la absorción y emisión fueron más evidentes que en las muestras obtenidas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, esto permitió identificar las bandas debidas a centros de color.

En este trabajo también se da importancia al análisis de la perovskita mediante sus propiedades de luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL). Se evaluó la viabilidad de las perovskitas impurificadas con tulio y cromo como posibles fósforos detectores de radiación ionizante. Entre los experimentos realizados destacan la repetibilidad de las curvas de brillo y curvas de OSL, respuesta TL y OSL en función de la dosis, la pérdida de la información en función del tiempo o “fading”, el efecto de la temperatura y luz en las curvas de brillo. El efecto de la temperatura y la emisión sin estimulación “afterglow” en las curvas de OSL. Los resultados obtenidos indican que las muestras impurificadas con cromo presentan curvas de brillo más estables que las muestras con tulio. Por otra parte, las muestras impurificadas con tulio presentan curvas OSL más estables que las muestras con cromo.

Es importante mencionar que se logró correlacionar que hay trampas en el bandgap de KMgF_3 que participan tanto en TL como en OSL. Estas trampas generan picos TL a menor temperatura que participan en el fenómeno denominado “afterglow” que fue analizado como señal OSL. Así también, en las curvas de brillo hay picos con valores altos de energía de activación que al parecer se deben principalmente a la presencia de la impureza.

A partir del estudio sistemático de la TL y OSL, se determinó que las perovskitas preparadas en este trabajo son candidatas a usarse como materiales detectores de radiación ionizante gamma o beta.

Finalmente, cabe mencionar que es un reto trabajar con fluoruros debido a la alta reactividad que estos presentan en atmósfera oxidante y a temperaturas altas. Por lo anterior, se diseñaron y fabricaron el crisol de platino, el reactor de síntesis y el horno de síntesis. Esto se realizó con el apoyo del grupo de estado sólido del Instituto de Física de la UNAM.

Introducción

Los fluoruros metálicos presentan interesantes propiedades físicas y químicas que se deben a la naturaleza del ligando de flúor. El tamaño pequeño y la alta electronegatividad del átomo de flúor lo hacen altamente polarizante, debido a esto, al interaccionar con cationes metálicos los compuestos que se forman tendrán un carácter más iónico que covalente. Lo anterior es útil cuando se quiere tener sólidos con amplia transparencia en el intervalo óptico,^[1] por lo general son de carácter aislante o semiconductor de acuerdo con sus propiedades de conducción, este es el caso de los fluoruros metálicos.

En los sólidos aislantes se puede aprovechar que la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción es mayor a 4 eV, la incorporación de defectos puntuales en el sólido genera estados metaestables en el band gap del material. Se sabe que varias de las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y de luminiscencia se deben a la presencia de defectos en los sólidos.^[2,3] Los defectos de interés principal en este trabajo son los que se conocen como defectos puntuales que pueden ser intrínsecos tales como vacancias o intersticiales, extrínsecos como iones impureza y los de tipo electrónico que se generan por la ionización (electrones y huecos).

En este trabajo, a la fluoroperovskita KMgF_3 se le incorporaron de forma controlada impurezas de tulio y cromo por separado, los cuales denominaremos las impurezas. En particular la adición de éstas genera sitios vacantes en la red cristalina debido a la preservación de la neutralidad de carga en el cristal. Estos defectos de sitios vacantes, que se llaman trampas, son de gran importancia porque pueden retener electrones libres producto de la irradiación. Cuando los electrones son atrapados en sitios vacantes, éstos forman los centros de color.

Los fluoruros simples pueden ser solubles o insolubles entre sí, esto dependerá en gran medida de que se cumplan ciertas condiciones de solubilidad entre los sólidos, lo anterior se conoce como las reglas de Hume-Rothery.^[4] Cuando los fluoruros simples son insolubles entre sí se pueden formar nuevas fases cristalinas, que en general, se llaman fluoruros complejos, sin embargo, para estos compuestos puede ser más correcto llamarlos “fluoruros dobles”.^[5] Lo anterior aplica para el sistema de KF-MgF_2 , donde la insolubilidad de ambos fluoruros favorece la formación de los compuestos K_2MgF_4 y KMgF_3 cuando las composiciones son 35 % mol de MgF_2 y 65 % mol KF , y 50 % mol de MgF_2 y 50 % mol KF , respectivamente,^[6] este último es objeto de estudio en esta tesis.

Las estructuras que pueden formar los fluoruros dobles son diversas, el compuesto de KMgF_3 presenta una de tipo perovskita. Esta estructura, en general, consiste en un arreglo de iones A, B y X con fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos de carga +1 y +2, respectivamente, y X es el ion fluoruro.^[7] Se sabe que los iones de metales de transición sustituyen a iones de magnesio y las tierras raras a los iones de potasio en la red cristalina del compuesto de KMgF_3 .^[8] En la **Figura 1** se da una representación de la estructura cúbica de la fluoroperovskita KMgF_3 , sistema estudiado en este trabajo, así como los radios iónicos y números de coordinación de los iones que la componen e impurezas.

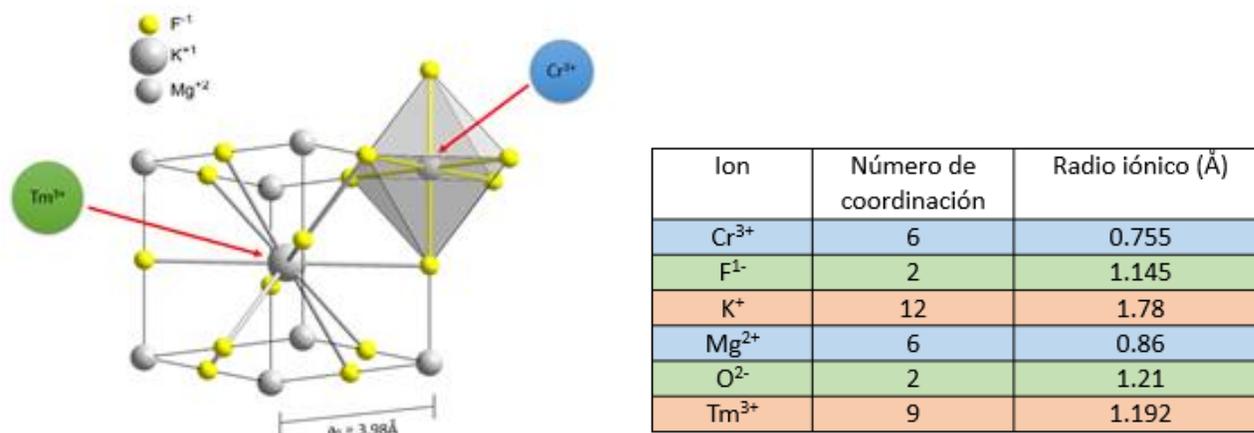


Figura 1. Representación de la estructura cristalina de la perovskita de KMgF₃ y radios iónicos.

Como se dijo anteriormente, la generación de defectos puede modificar las propiedades de los sólidos, por lo que en este trabajo se incorporaron impurezas de Cr (III) y Tm (III) en la red cristalina de las perovskitas, y como se verá más adelante la luminiscencia de las perovskitas mejoró con respecto a la muestra no impurificada.

En general, cuando un sólido absorbe energía (fotones de una frecuencia apropiada) pasa a un estado excitado, éste puede regresar al estado basal o estado inicial por emisión espontánea de fotones. Este proceso de desexcitación es llamado en general luminiscencia. Estos sólidos también se conocen como fósforos y tienen importantes aplicaciones tecnológicas y de utilidad en la vida cotidiana.^[9,10]

Un fósforo consiste, por lo general, de iones activadores de la luminiscencia y de una red anfitriona que interacciona con esos iones.^[9] En algunos casos también se puede adicionar otros iones a la red anfitriona que se llaman sensibilizadores, estos iones pueden absorber la energía de la radiación excitante y subsecuentemente transferirla a los iones activadores. Comúnmente las concentraciones de los activadores son menores a 2 % molar ya que a concentraciones mayores se llevan a cabo procesos de extinción de la luminiscencia, sin embargo, hay excepciones.

Se tiene una vasta información de que los iones de metales de transición y tierras raras son buenos activadores de la luminiscencia,^[11,12] este trabajo de tesis se ha centrado en el análisis de la propiedad luminiscente de las impurezas de Cr (III) y Tm (III) en el compuesto de KMgF₃.

Existen diferentes tipos de luminiscencia estimulada, que dependen del tipo de agente estimulante. En este trabajo, las perovskitas se analizaron mediante los fenómenos luminiscentes conocidos como termoluminiscencia, TL (del inglés, thermoluminescence) siendo más correcto el nombre de luminiscencia térmicamente estimulada, TSL (del inglés, thermally-stimulated luminescence), y luminiscencia ópticamente estimulada, OSL (del inglés, optically-stimulated luminescence).

En los dos fenómenos de luminiscencia estimulada, se lleva a cabo la absorción de energía del sólido inorgánico con una fuente ionizante externa. En este trabajo se utilizaron fotones gamma del isótopo de cobalto-

60 (^{60}Co) y radiación beta de una fuente de estroncio 90 ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Posteriormente, la luminiscencia es estimulada, ya sea con calor (TL), o por fotones de energía entre UV-IR (OSL). En ambos procesos la energía almacenada inmediata a la exposición con radiación ionizante genera portadores de carga (electrones y huecos) y su liberación solo se lleva a cabo con las estimulaciones térmica u óptica apropiadas, esto dependiendo del tipo de iones impurezas en la red. Sin embargo, como se verá más adelante, las muestras pueden presentar emisión sin estimulación, esto se midió como “afterglow” por medio de la OSL, involucrando a la fosforescencia.

Considerando la teoría de bandas del sólido,^[13] se puede decir que la liberación y la posterior recombinación de los portadores de carga en los sitios de recombinación genera la emisión de fotones, o la llamada luminiscencia. Las impurezas añadidas a las perovskitas pueden actuar como centros de captura de electrones o huecos, es decir, actúan como trampas, por lo que es de esperar que, a distintas concentraciones de la impureza puedan mejorar la intensidad de la TL y OSL. Sin embargo, discernir sobre el mecanismo de recombinación para producir la luminiscencia estimulada (TL, OSL) es complejo, pero en este trabajo se intenta correlacionar las medidas de absorción óptica y de emisión con las curvas de brillo de la TL, para identificar principalmente a los centros de color (electrones en sitios vacantes) e impurezas responsables de la relación entre la TL y OSL.

Las propiedades de TL y OSL de los sólidos inorgánicos tienen aplicaciones en lo que se conoce como dosimetría de la radiación,^[14,15]. En particular, los fósforos que tienen propiedad de OSL son muy escasos, de aquí que sea también un interés más estudiar a la fluoroperovskita. En las diferentes irradiaciones para las medidas de TL y OSL se indicarán las dosis en unidades de Gray (Gy). El amplio intervalo de respuesta a la radiación de este material lo hace viable en la aplicación de la evaluación de dosis en diferentes campos de radiación. Por ejemplo, son ideales aquellos materiales que responda a bajas o altas dosis; en radiología (<0.1 Gy), terapias con radiación (<20 Gy), ambiental y espacial (<0.1 Gy), sanitización de alimentos (<40 kGy) y dentro de reactores nucleares (<10⁶ Gy).^[14]

Por lo anterior, se realizó un estudio sistemático de las fluoroperovskitas utilizando los fenómenos de TL y OSL para determinar si las muestras preparadas en este trabajo también pueden funcionar como materiales detectores de radiación ionizante. El estudio consistió en analizar la respuesta de las fluoroperovskitas con la radiación ionizante, que en adelante llamaremos solo perovskitas. Cabe indicar que existen diferentes tipos de dosímetros tales como acuosos, gaseosos o sólidos; pero este trabajo se centró en los que se conocen como de estado sólido. En el campo de la dosimetría existen varios materiales disponibles comercialmente^[14,15,16,17] para mediciones con TL los más conocidos son; LiF:Mg,Ti (TLD-100, TLD-600 y TLD-700) y CaF₂:Dy (TLD-200), y para OSL al Al₂O₃:C, sin embargo, hacen falta más materiales muy sensibles a la radiación que puedan hacerse en el país, y sobre todo materiales con propiedades de OSL.

Otras características de relevancia en dosimetría es que la perovskita KMgF₃ tiene un número atómico efectivo (Z_{eff}) de 13, que es comparable con el del hueso humano, es estable químicamente ya que tiene un punto de fusión de 1070 °C y no es higroscópico.

Se incorporaron impurezas de cromo y tulio, por sus propiedades de iones ópticamente activos. Se eligió al tulio trivalente que usualmente puede actuar como centro de atrapamiento de electrones en compuestos de amplio

band gap, que es el caso de los sólidos aislantes. Por otra parte, el cromo trivalente puede actuar tanto como trampa profunda para electrones y para huecos.^[18] Esta combinación de impurezas resulta compleja de agotar en cuanto su explicación en esta tesis, pero de suficiente interés luminiscente en un material como la fluoroperovskita.^[19,20]

El fluoruro de potasio y magnesio, KMgF_3 , cristaliza con una estructura cúbica tipo perovskita, no se han reportado polimorfos. Es un aislante con valor de band gap de 10.8 eV.^[21] Como otros haluros alcalinos, presenta amplia transparencia en el intervalo comprendido del ultravioleta al infrarrojo lejano. La irradiación de KMgF_3 , genera lo que se conoce como centros de color, donde se observan bandas amplias en el intervalo del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.^[22]

Estos centros de color se pueden generar por la irradiación de KMgF_3 , con electrones, rayos X y fotones gamma, radiaciones de tipo ionizantes.^[22,23] Los centros de color que se han reportado a temperatura ambiente para este compuesto son los centros F, y agregados de centros F denominados como centros F_2 y F_3 .^[24,25] En general, un centro F consiste en un sitio vacante aniónico donde queda atrapado un electrón. Un agregado F_2 consiste en dos centros F adyacentes y un F_3 de tres centros F adyacentes.^[23] El centro F presenta absorción en 275 nm, el centro F_2 a 440 nm y el centro F_3 a 405 nm.^[22,24,25] para KMgF_3 puros y con iones de Mn. De estos centros de color mencionados, se encuentra reportado que los agregados F_2 y F_3 presentan fotoluminiscencia a temperatura ambiente.^[26,27,28] Para el caso del centro F no se ha reportado su luminiscencia, hay trabajos que mencionan que hay emisión al excitar la banda F, pero que se necesita más investigación para confirmar que la emisión se debe a ese centro.^[26] A baja temperatura, a 77 K, se han reportado centros H, que son huecos autoatrapados en posiciones intersticiales de la perovskita pura y que solo se pueden observar a baja temperatura debido a su inestabilidad.^[29,30,31]

La perovskita de KMgF_3 en forma de monocristal ha sido estudiada por diversos grupos de investigación y esto se debe a su sensibilidad a la radiación ionizante al doparse con distintos iones impurezas.^[32,33,34] En la perovskita se han incorporado diferentes tipos de impurezas siendo más común los iones de metales de transición^[33,35] y las tierras raras,^[32,33,36,37,38,39,40] En particular se hace uso de metales que presentan capas electrónicas semi llenas que pueden presentar transiciones radiativas entre sus diferentes niveles energéticos. En general, las aportaciones sobre la perovskita han sido principalmente para fines de detección de radiación como centelladores,^[10,41,42] dosímetros,^[32,33,34,35,36,37,38,39,40] láser de centros de color,^[27,28,43] etc.

De los análisis de dosimetría en KMgF_3 se encuentran los que utilizan la TL y OSL como propiedades para detectar las dosis de radiación ionizante. En el caso de dosimetría por TL se tienen resultados más amplios que en el caso de OSL.^[43,44,45,46,47] En general, de acuerdo con los diferentes trabajos reportados, la característica que se necesita mejorar en KMgF_3 como detector de radiación es la rápida recombinación de las cargas a temperatura ambiente o mejor conocido como “fading” o pérdida de la señal.

Como antecedente, en el grupo de trabajo se ha realizado investigación de diferentes materiales mediante el fenómeno de TL y OSL para el análisis de defectos puntuales, para fines de dosimetría de la radiación y detección de la radiación ionizante. En particular, se ha investigado al compuesto KMgF_3 impurificado con iones de lutecio,

Introducción

[19,20,48] abordando la cinética de recombinación de los defectos en el material. Además, a este trabajo de tesis antecede el de maestría donde el potasio fue también sustituido por sodio en la fluoroperovskita dopada con tulio, estos dieron lugar a resultados interesantes de OSL publicados en dos artículos recientes.^[46]

Los resultados alentadores del trabajo previo fueron la motivación de dar continuidad a la investigación de KMgF_3 impurificado con tulio. Así también, era necesario seguir investigando sobre los defectos que participan en el proceso de recombinación que generan la luminiscencia. El estudio se amplió y se incluyó el análisis de las propiedades ópticas y la relación TL-OSL en esta tesis doctoral.

Con la propuesta de este trabajo de tesis, se quiere aportar a la discusión sobre las propiedades de luminiscencia (propiedades ópticas, TL y OSL) y posible determinación de propiedad dosimétrica del fósforo en este campo de investigación. Se seleccionó la perovskita de KMgF_3 ya que tiene un amplio gap, donde pueden generarse estados metaestable y defectos puntuales electrónicos bajo la radiación y defectos iónicos como los ya mencionados.

Planteamiento del problema

En diferentes materiales con propiedad de detección de radiación ionizante se observa que algunas trampas (de electrones o huecos) no logran estabilizarse, por lo que se presenta baja repetibilidad y rápido “fading” principalmente. Considerando este hecho, se planteó que el problema de la estabilización de las trampas en el gap de los materiales, incluyendo la perovskita de KMgF_3 , está directamente relacionada con el tipo de impureza presente generadora de sitios vacantes. En particular, es de gran interés la investigación de las propiedades ópticas, la luminiscencia térmicamente estimulada y la luminiscencia ópticamente estimulada para aportar en la identificación de los tipos de trampas presentes y su estabilidad. En este trabajo de tesis se propuso investigar policristales de KMgF_3 impurificados con tulio y cromo para fines de detección de la radiación ionizante.

Hipótesis

Se sabe que la presencia de iones ópticamente activos en un material puede mejorar la emisión de luminiscencia. Si incorporamos Tm (III) o Cr (III), iones ópticamente activos, en el compuesto de KMgF_3 , es probable que mejore la emisión luminiscente estimulada con calor o luz (TL u OSL). El tulio trivalente usualmente puede actuar como centro de atrapamiento de electrones, mientras que el cromo trivalente puede actuar tanto como trampa profunda para electrones y para huecos.^[18] Adicionalmente, la presencia de estas impurezas incrementará los defectos puntuales como sitios vacantes que sirven como trampas para cargas (electrones y huecos) en el gap de KMgF_3 . Los electrones atrapados en las trampas al ser estimuladas se liberarán y se recombinarán emitiendo fotones, por lo que deben presentar el fenómeno de luminiscencia estimulada, TL u OSL.

Objetivo General

Obtener muestras policristalinas de la perovskita, KMgF_3 , impurificadas con iones de tulio (III) y cromo (III). Estudiar sus propiedades ópticas para analizar la absorción y emisión del ion impureza en la red del fósforo. Evaluar las muestras como posible material detector de radiación a partir de las medidas de termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).

Objetivos particulares

- Caracterizar estructuralmente mediante DRX, MEB, Raman, y Espectroscopía óptica como absorción y emisión de las muestras de KMgF_3 impurificadas.
- Evaluar las propiedades de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada de las perovskitas sin impurezas y con impurezas a diferentes concentraciones, así como los defectos electrónicos principalmente los centros de color generados por la radiación ionizante que están relacionados a las emisiones de luminiscencia estimuladas.

1. Fundamentos

Emisión gamma (γ). Un núcleo excitado puede perder energía en una transición hacia un estado de menor energía en el mismo núcleo. La energía de transición, que es la diferencia en energía entre los estados inicial y final puede resultar en la emisión de un fotón gamma. Los fotones emitidos son monoenergéticos, con energías iguales a la diferencia en los correspondientes niveles de energía del núcleo.^[50] La emisión gamma puede venir acompañada por previo proceso nuclear de un decaimiento beta, como es el caso del cobalto-60 (^{60}Co). En este trabajo se utilizaron irradiadores gamma, cuyas energías de fotones son 1.17 MeV y 1.33 MeV. El ^{60}Co es un isótopo sintético del cobalto que decae por desintegración beta al isótopo estable de níquel-60 (^{60}Ni). Es en el proceso de desintegración que el ^{60}Co emite un electrón con una energía de 315 keV, posteriormente el núcleo de ^{60}Ni emite los dos rayos gamma. Los fotones gamma son altamente ionizantes en comparación con las emisiones beta, por lo que en su interacción con la materia se lleva a cabo un proceso de excitación y también ionización. La **Tabla 1.1** resume los dos tipos de radiación mencionadas y sus principales características

Tabla 1.1 Características de la radiación beta y gamma.

Nombre	Tipo de partícula	Origen	Carga [e]	Masa [MeV/c ²]	Distribución de la energía [keV-MeV]	Isótopo utilizado en esta tesis
β^\pm	e^\pm	Nuclear	\pm	0.51	Continuo [keV-MeV]	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($t_{1/2}=28$ años)
γ	Radiación electromagnética [$\lambda < 10^{-3}$ nm]	Nuclear	0	0	Discreto [keV-MeV]	^{60}Co ($t_{1/2}=5.2$ años)

La radiación interacciona con la materia por medio de la excitación y ionización de los átomos que forman las moléculas o estructura de un material. En general, cualquier detector de radiación genera una señal del resultado de la interacción de la radiación con la materia. La forma en que esto puede llevarse a cabo es diversa: colectando y midiendo la liberación de cargas por ionización de un gas o excitación de electrones en un sólido, observando la emisión de fotones por fluorescencia cuando la desexcitación tienen lugar en un material centellador, etc.^[49] Un detector puede simplemente grabar la presencia de la radiación, pero es más frecuente que dé información acerca de su energía y tipo.

Existen una gran variedad de detectores y su desarrollo continúa, frecuentemente estos se diseñan para pruebas específicas. La elección de un detector depende del tipo de radiación al que será expuesto y su energía. La radiación es ampliamente utilizada para diversos propósitos y es de gran importancia su detección para establecer niveles seguros de exposición, evitar el riesgo de efectos adversos en la salud y causar efectos no deseados en la materia.^[49] Los detectores de radiación son ampliamente utilizados en medicina nuclear (el tratamiento de pacientes con radiación), trabajadores ocupacionalmente expuestos a radiación, equipos espaciales, en la industria para esterilizar o modificar materiales, preservación de alimentos, reactores nucleares, medio ambiente y datación. Para ello se

requiere de materiales que puedan reutilizarse y con características adecuadas para la detección de la radiación las cuales involucran la presencia de defectos puntuales.

Para la medición de la radiación se hace uso de lo que se conoce como dosimetría de la radiación. Esta tiene como propósito la cuantificación de los efectos de la radiación, incluyendo estos en el tejido biológico, la excitación atómica, nuclear y la ionización.^[50] Las unidades en dosimetría se escogen para cuantificar la cantidad de ionización que ocurre, o la cantidad de energía depositada o absorbida en el material, esta es llamada dosis. Existe una amplia variedad de métodos que permiten cuantificar la dosis absorbida, entre estos destacan: la ionización gaseosa, métodos químicos que involucran la formación de radicales libres en sistemas acuosos, calorimétricos y materiales termoluminiscentes (TL) o dosímetros de estado sólido.^[50] El caso de material TL es el de interés particular en este trabajo de investigación. Recientemente se ha utilizado el fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) como método de análisis de fósforos de interés en dosimetría, el cual como se verá más adelante, tiene ventajas sobre el método termoluminiscente ampliamente utilizado. Es importante mencionar que existen muy pocos compuestos con ambas propiedades de luminiscencia que se utilicen en dosimetría, es por esto parte de la motivación de estudiar las perovskitas tanto por TL como por OSL. Los fenómenos de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada ocurren a partir de un proceso general conocido como la luminiscencia el cual se presenta a continuación.

1.2 Luminiscencia

La luminiscencia es común en un amplio tipo de objetos de naturaleza orgánica e inorgánica, materiales sintéticos y naturales. El fenómeno de luminiscencia es la absorción de energía de una fuente de radiación y emisión de energía de mayor longitud de onda en forma de luz visible. Una característica común entre ellos es que la luminiscencia es el resultado de una emisión proveniente de una transición de un ion o molécula cuando pasa de un estado electrónico excitado a su estado basal u otro estado metaestable de menor energía.^[51] Los fotones que se emiten tienen energías, por lo general, en el intervalo visible, por lo que la materia luminesce o se dice que “brilla”.

La transición por emisión es una de las dos formas posibles de desactivar un estado electrónico excitado; la segunda forma es mediante transiciones no radiativas, que resultan de la interacción con la red o una transferencia de energía hacia otros iones o por vibraciones de la red.^[51] En este trabajo nos enfocaremos en la luminiscencia del sólido inorgánico. Un material luminiscente, también llamado fósforo, consiste en una red anfitriona que usualmente es impurificada intencionalmente con iones.

Las concentraciones de iones impureza, por ejemplo, en haluros alcalinos generalmente son bajas (menores al 5 % molar) ya que a concentraciones altas la eficiencia del proceso de luminiscencia usualmente disminuye, esto se conoce como apagado o “quenching” por concentración.^[52] En general, la emisión tiene lugar en el ion impureza, el cual si genera la emisión deseada es llamado el ion activador. Cuando el activador presenta baja absorción, se puede

añadir un segundo ion impureza, el cual absorbe la energía y subsecuentemente la transfiere al activador, este se conoce como ion sensibilizador.^[53]

El fenómeno de luminiscencia puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos, es decir, la emisión luminiscente puede ser excitada en diferentes formas: en la fotoluminiscencia se involucra la excitación con fotones; la catodoluminiscencia con electrones energéticos; electroluminiscencia con el campo eléctrico, etc. Es de notar que la luminiscencia térmicamente estimulada y la luminiscencia ópticamente estimulada no se refiere a la excitación térmica u óptica, respectivamente, sino a la forma de estimulación de la luminiscencia la cual es excitada de una forma diferente. La fotoluminiscencia, la termoluminiscencia y la luminiscencia ópticamente estimulada son los fenómenos de interés en el desarrollo de este trabajo de investigación sobre el fósforo de fluoroperovskita.

Es importante mencionar que cuando un fósforo es excitado y su luminiscencia se mantiene después de retirar la fuente de excitación, se dice que se trata de un proceso de fosforescencia, se ha determinado que ocurre en tiempo mayor a 10^{-8} s.^[53] Por otra parte, cuando la fuente de excitación se retira y al mismo tiempo el fósforo deja de presentar luminiscencia, se dice que es un proceso de fluorescencia el cual ocurre en menor tiempo que el de fosforescencia y puede detectarse durante la excitación o ionización del fosforo.^[53]

1.2.1 Fotoluminiscencia

Un material luminiscente solo podrá emitir radiación cuando la energía de excitación es absorbida. El proceso que ocurre entre la absorción y emisión de luz es usualmente ilustrado por el diagrama de Jablonski (**Figura 1.2**).^[54] En este diagrama los estados electrónicos basal, primero y segundo se indican como S_0 , S_1 y S_2 , respectivamente. Para cada uno de los niveles de energía electrónica del activador puede existir un número de niveles de energía vibracionales, indicados como 0, 1 y 2. Algunas de las transiciones entre estados que se pueden llevar a cabo son: absorción, fluorescencia, conversión interna, cruce entre sistemas y fosforescencia.^[54] Después de que se lleva a cabo la absorción de luz por el ion activador, diferentes procesos se pueden llevar a cabo, pero en este trabajo nos enfocaremos a los procesos que se describen a continuación. El ion activador es excitado hacia niveles energéticos vibracionales de mayor energía pudiendo ser hacia los estados S_1 y S_2 . Posteriormente puede haber una relajación rápida hacia un nivel vibracional menor de S_1 . Este proceso se denomina conversión interna y generalmente ocurre en 10^{-12} segundos o menos.^[54] El tiempo de vida de la fluorescencia es cerca de 10^{-8} segundos, por lo cual la conversión interna suele llevarse a cabo antes de la fluorescencia.

La emisión de la fluorescencia también puede llevarse a cabo sin previa conversión interna, en ambos casos la emisión generalmente es el resultado del equilibrio térmico del estado excitado, lo cual da lugar a que se pase al nivel energético vibracional de menor energía del estado S_1 . El regreso al estado basal S_0 frecuentemente ocurre hacia un nivel vibracional basal de mayor energía, es decir, un nivel excitado del estado S_0 , posteriormente se llega al equilibrio térmico y por lo tanto al nivel vibracional de menor energía de S_0 .^[54] Por otra parte, iones activadores en

el estado S_1 también pueden tener una conversión de espín hacia un primer estado triplete T_1 . La emisión de un estado T_1 es llamado fosforescencia. La conversión de un estado S_1 hacia un estado T_1 es denominado cruce entre sistemas.^[54]

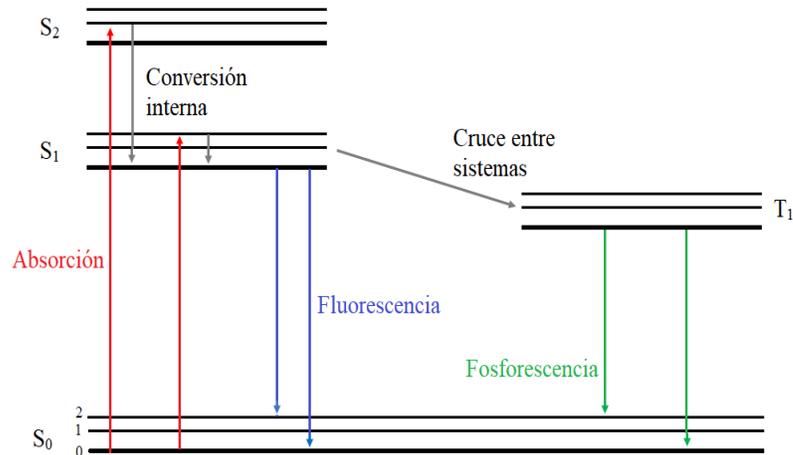


Figura 1.2 Diagrama de Jablonski.

De la **Figura 1.2** se puede observar que la energía de la emisión es típicamente menor a la energía de la absorción, esto se conoce como un proceso Stokes. La fluorescencia generalmente ocurre a energías menores, y una propiedad que tiene es que el espectro de emisión de fluorescencia es generalmente observado independientemente de la longitud de onda de excitación.^[53]

En general, el proceso de fotoluminiscencia tiene tres etapas: absorción de energía, transferencia de energía y emisión, esto cuando los procesos ocurren en el mismo centro luminiscente o activador.^[1] Las propiedades de la fotoluminiscencia de un fósforo están estrechamente relacionadas con los respectivos espectros de absorción y emisión de luz. El espectro de fotoluminiscencia también se llama espectro de emisión y este refleja el regreso radiativo hacia el estado basal de los electrones de valencia.^[54]

Espectro de absorción. Cuando un fósforo es iluminado con luz monocromática de longitud de onda variable, los electrones de valencia de iones con capas parcialmente llenas que forman parte del fósforo, por lo general el activador, pasan del estado basal al estado excitado. Esto genera la aparición de bandas de absorción en el espectro óptico lo cual constituye una fuente de información por estar ese ion rodeado de vecinos en la red del fósforo.^[51]

Espectro de fotoluminiscencia. El electrón de valencia del activador que ha pasado a un estado excitado mediante su excitación con un fotón de la región del ultravioleta o visible, permanecerá en un estado excitado metaestable o regresará al estado basal a través de la emisión de energía en forma de fotones. Estas transiciones de emisión se aprecian como un brillo en el fósforo, y es registrado en forma de una banda en el espectro de fotoluminiscencia.^[51] La emisión puede ocurrir espontáneamente, mientras que la absorción solo puede ocurrir cuando un campo de radiación que excita o ioniza está presente. También, se puede llevar a cabo el proceso de emisión no espontánea,

este es llamado emisión estimulada, es decir, se necesita una fuente externa de energía, como temperatura o luz, para llevar a cabo la estimulación de la emisión, este es el caso de la TL y la OSL como se verá a continuación.

1.2.2 Luminiscencia Térmicamente Estimulada

El fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL) puede explicarse considerando el modelo de bandas de energía para sólidos. En este modelo se asume la generación de la banda de valencia y la banda de conducción a partir del continuo de orbitales con electrones de valencia y el continuo de orbitales desocupados, respectivamente. La proximidad entre estas bandas está dada por el tipo de material, donde por lo general los sólidos se clasifican como metálicos, semiconductores y aislante. La proximidad de estas bandas se mide en unidades de energía, en electrones voltio (eV).

La termoluminiscencia, se da particularmente en sólidos semiconductores y aislantes, donde la proximidad entre la banda de valencia y la banda de conducción es aproximadamente mayor a 3 eV.^[55] Esta característica es de gran importancia ya que la presencia de impurezas (activadores) en los fósforos induce la generación de niveles de energía localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción o brecha prohibida o banda gap del sólido, donde la recombinación radiativa puede tener lugar generándose la luminiscencia. Estos niveles de energía son los que también asistirán en el mecanismo de la termoluminiscencia. La presencia de sitios vacantes u otras impurezas, defectos en la red proveen de estados no ocupados (trampas) que pueden retrasar el proceso de luminiscencia (fosforescencia) reteniendo (atrapando) las cargas (electrones-huecos) antes de su recombinación radiativa en el centro luminiscente.^[56] La termoluminiscencia es la emisión de luz de un aislante o semiconductor cuando es calentado y que previamente absorbió energía de alguna fuente de radiación. Como característica de este tipo de luminiscencia es que una vez que el material es calentado y luminesce, el material no volverá a presentar TL hasta que nuevamente absorba energía de la radiación y se estimule la luminiscencia. Es bajo esta consideración que la TL se utiliza para indagar el efecto de la ionización en el material y si es buen fósforo también se puede determinar la dosis recibida.^[57,58]

En la termoluminiscencia como en la fosforescencia la presencia de estados metaestables son los que dan origen a que estos procesos se lleven a cabo en tiempos mayores que en el caso de la fluorescencia. Los electrones excitados pueden quedar atrapados en estados metaestables y permanecer ahí hasta que se les suministre la energía E necesaria para liberarse de la trampa. El retaso en la emisión observada en termoluminiscencia corresponde al tiempo que el electrón pasa en la trampa. Para cada nivel de energía o trampa en el gap del material se le puede asignar un valor de energía, llamada energía de activación, E_a . Las trampas pueden generarse por la presencia de defectos o impurezas, y es por esto que se recurre a impurificar materiales que suelen usarse como fósforos en TL.^[59]

Se distinguen dos tipos de trampas, para electrones y huecos, estos se denotan como T_e y T_h , respectivamente.^[55] Algunas de estas trampas son profundas, es decir, con mayor energía de activación que las trampas superficiales (cercanas a la banda de conducción). Estos niveles son frecuentemente metaestables y tienen el rol de atrapar cargas,

1. Fundamentos

electrones o huecos (e^- y h^+). En el caso de trampas profundas, la energía calorífica a temperatura ambiente no es suficiente para sacar la carga de su estado excitado, esto solo se logrará con el calentamiento del fósforo previamente irradiado. Es esta emisión durante el calentamiento a la que se le llama TL, y la intensidad de la luminiscencia en función de la temperatura es conocida como curva de brillo.^[56]

La representación esquemática del modelo de bandas simplificado se muestra en la **Figura 1.3**. El modelo por el cual los materiales emiten luz cuando son calentados puede entenderse considerando el modelo más simple posible que consiste en dos niveles localizados, una trampa de electrón aislado (T_e) y un centro de recombinación (CR).^[51] Este es comúnmente referido como modelo de una trampa y un centro de recombinación.

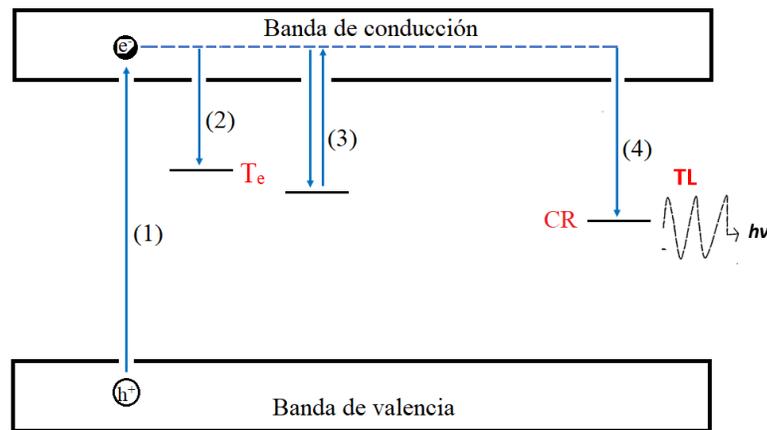


Figura 1.3 Diagrama de bandas de energía para el modelo simple de termoluminiscencia.

Durante la irradiación, el centro luminiscente CL (activador) pasa a su estado excitado CL' , y los electrones de valencia pueden pasar a la banda de conducción, se producen electrones libres dejando su respectivo hueco en la banda de valencia (transición 1), la carga en su regreso al estado basal puede emitir fluorescencia.^[51] Por otra parte, si el electrón pasa a la banda de conducción desde la banda de valencia, este será libre de moverse con mayor probabilidad hasta ser retenido en una trampa (transición 2). El electrón se mantendrá en la trampa T_e hasta ser liberado, esto es cuando se les provea la suficiente energía para escapar, esto se hace térmicamente mediante el calentamiento del fósforo y dependerá de la profundidad de las trampas y la temperatura del material. Conforme la temperatura de la muestra aumenta, los electrones atrapados en T_e son térmicamente liberados hacia la banda de conducción, (transición 3). Estos electrones en la banda de conducción pueden recombinarse con huecos en el centro de recombinación CR (transición 4), o pueden ser nuevamente atrapados en una trampa para electrón (transición 3, flecha que apunta hacia abajo), como se muestra en la **Figura 1.3**. La recombinación entre un electrón y un hueco libera energía en forma de fotones, los cuales son detectados por el detector termoluminiscente. Cuando un electrón deja la banda de valencia este a su vez deja un hueco (transición 1). Los huecos también migran y pueden ser retenidos en trampas para huecos T_h , y liberados hasta recombinarse.^[56] En el caso de trampas poco profundas o superficiales,

1. Fundamentos

la liberación de la trampa (T_e o T_h) puede ocurrir incluso a temperatura ambiente generando fosforescencia, esto se puede considerar como TL a temperatura ambiente. Cada máximo en las curvas de brillo representa un conjunto de niveles de ciertos tipos de trampas, para las cuales se les puede asociar un valor de energía de activación (E) y factor de frecuencia (s^{-1}). [56]

Considerando el modelo de una trampa de electrón, la profundidad en energía se denota como E , el número de electrones atrapados n a una temperatura T (K). La distribución de electrones dentro de una determinada trampa puede describirse por una distribución de Boltzmann, por lo que la probabilidad p de liberar un electrón de su trampa está dada por la siguiente expresión

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \dots\dots\dots(1)$$

donde k es la constante de Boltzmann y s es el factor de frecuencia asociado a un defecto en particular en la red del material. La velocidad de liberación de electrones de su trampa se puede representar de la siguiente forma

$$-\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

Se asume que no hay reatrapamiento de electrones que son liberados de sus trampas, la intensidad TL depende de la velocidad de emisión de los fotones y por lo tanto de la velocidad de liberación de los electrones de sus trampas y su velocidad de arribo al centro luminiscente:

$$I = -C \frac{dn}{dt} = Cns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \dots\dots\dots(3)$$

donde C es una constante relacionada a la eficiencia luminiscente. Si el material es calentado a una velocidad uniforme

$$R = \frac{dT}{dt}, \dots\dots\dots(4)$$

entonces

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \left(\frac{dT}{dt}\right) = R \left(\frac{dn}{dT}\right) \dots\dots\dots(5)$$

Sustituyendo en la ecuación (2)

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{1}{R} ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \dots\dots\dots(6)$$

o

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{R} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \dots\dots\dots(7)$$

La integración da la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\int_{T_0}^T \frac{1}{R} s \exp(-E/kT) dT, \dots\dots\dots(8)$$

donde n_0 es el número de electrones presente en la trampa a un tiempo t_0 y temperatura T_0 . Sustituyendo para n en la ecuación (3),

$$I = n_0 C \exp - \left[\int_{T_0}^T \frac{1}{R} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right] s \exp(-E/kT) \dots\dots\dots(9)$$

Esta es la expresión para la intensidad I de los electrones atrapados en un nivel E de atrapamiento o trampa. El gráfico de intensidad I (TL) en función de la temperatura (T) se llama curva de brillo. El área bajo cada curva de brillo puede ser interpretada como una medida de exposición a la radiación ionizante.

La respuesta TL por unidad de dosis absorbida es una característica importante de un fósforo termoluminiscente. Es de gran utilidad que el fósforo tenga una respuesta TL lineal a la dosis absorbida para determinada medición y dentro del intervalo de calibración de la dosis absorbida. La respuesta TL de los fósforos puede ser lineal, supralineal o incluso a determinados valores de dosis llegar a la saturación, esto dependerá de la disponibilidad de las trampas.

En general, las trampas superficiales inducen la pérdida rápida de las señales TL, esto se conoce como “fading”. El “fading” es la liberación de electrones de forma no intencional antes de la medida de TL y puede deberse a una estimulación térmica u ópticamente de los electrones. Adicionalmente, la inestabilidad de las trampas superficiales puede generar baja repetibilidad en las señales TL. Se sabe que la incorporación de determinadas impurezas puede disminuir el “fading” y mejorar la repetibilidad. La condición estandarizada que se debe cumplir para considerar una buena reproducibilidad de un fósforo termoluminiscente es que el coeficiente de variación (la desviación estándar entre el promedio por 100) sea menor que 7.5 %.^[60]

1.2.3 Luminiscencia Ópticamente Estimulada

La luminiscencia ópticamente estimulada es la luminiscencia observada durante la iluminación o estimulación óptica de fósforos aislantes o semiconductores que previamente han sido excitados, por lo general, por la exposición de radiación ionizante.^[61] La diferencia entre la OSL y la TL radica en la forma de estimulación de la luminiscencia, en TL es mediante el calentamiento del fósforo mientras que en OSL es mediante la iluminación con luz de longitudes de onda específicas que, por lo general se utiliza luz verde, azul e infrarroja de diodos o láser. Por lo tanto, el diagrama de niveles de energía del proceso de OSL es prácticamente igual al diagrama para la TL presentado en la **Figura 1.3**. con la salvedad de que en algunos fósforos habría trampas que se activan ópticamente con OSL pero no necesariamente las mismas para la TL.

Al igual que en TL, en OSL también hay diferentes modelos que le describen, siendo el modelo más simple el de una trampa y un centro de recombinación.^[61] Se utilizará el diagrama de la **Figura 1.3** para describir el proceso de la

1. Fundamentos

OSL. Cuando el fósforo es expuesto a la radiación, los electrones son excitados y pasan a la banda de conducción (transición 1) dejando su respectivo hueco en la banda de valencia. Posteriormente, el electrón puede quedar atrapado en una trampa para electrones T_e ubicada en el gap y con cierta energía de activación (transición 2), o simplemente regresar a la banda de valencia emitiendo fluorescencia. Algunos electrones quedarán retenidos en las trampas distribuidas en el gap hasta que se lleve a cabo la estimulación óptica. Durante la iluminación del fósforo, se estimula la liberación del electrón de T_e , el cual pasará a la banda de conducción (transición 3, flecha que apunta hacia arriba), y posteriormente se recombinarán con un hueco en un centro de recombinación ubicado en el gap (transición 4). Adicionalmente, puede que el electrón sea reatrapado por otra trampa para electrón (transición 3, flecha que apunta hacia abajo). El proceso similar ocurre para el caso de los huecos, h^+ . Durante la recombinación del par e^-h^+ se libera energía en forma de fotones, los cuales son detectados en el equipo de OSL. Este proceso es la base de que OSL se utilice en la detección y medición de la dosis. La concentración relativamente estable de electrones y huecos está relacionada con la energía absorbida por el fósforo durante el proceso de excitación, es decir, la dosis absorbida impartida por la radiación.^[15] En OSL la intensidad de la luminiscencia decae exponencialmente en el tiempo durante la estimulación. Es esta emisión durante la iluminación llamada OSL, y la gráfica de intensidad de la luminiscencia versus tiempo de estimulación es la curva de OSL.

La OSL ha empezado a ser parte del procedimiento para la determinación de la dosis absorbida en el ambiente y en materiales de origen geológico para la determinación de su edad. Las primeras mediciones de OSL se realizaron en muestras naturales de cuarzo y feldespatos usando un láser de argón como fuente de estimulación.^[15] En la actualidad se han desarrollado equipos basados en sistemas de estimulación más económicos que utilizan luz de diodos como fuente de estimulación. Sin embargo, el uso de OSL en dosimetría personal no ha sido tan extendida quizá debido a la falta de buenos materiales luminiscentes para OSL, que hasta ahora hay pocos. Estos materiales deben ser altamente sensibles a la radiación, deben tener una alta eficiencia en la estimulación óptica, un número atómico efectivo bajo y señales estables a temperatura ambiente (bajo borrado o “fading”).

El uso del fenómeno de OSL es más reciente que el uso de la TL, por lo cual solo se conocen un par de materiales, el óxido de aluminio y óxido de berilio que sirven como dosímetros OSL, es por ello el interés en estudiar nuevos materiales que tengan una respuesta OSL adecuada. Es interesante investigar la posibilidad de que un fósforo que responde a TL también responda a OSL, esto es una motivación para estudiar a la fluoroperovskita mediante estos tipos de luminiscencia estimulada.

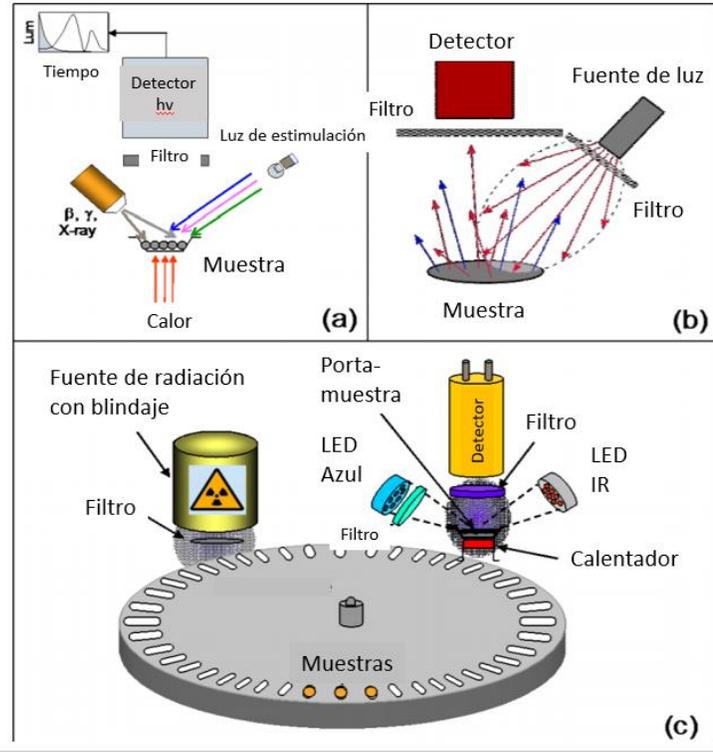


Figura 1.4 Sistema de medición de un equipo comercial TL/OSL.

Actualmente algunos equipos comerciales tienen la capacidad de medir tanto OSL como TL y tienen la ventaja de que cuentan con su propia fuente de irradiación, generalmente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Para medir la TL se hace uso de un termopar que registra la temperatura de calentamiento, la temperatura de muestra es incrementada de forma controlada a una velocidad de calentamiento determinada y la emisión TL es colectada por el detector del equipo (**Figura 1.4a**). En OSL se hace uso de filtros para discernir entre la luz de estimulación y la luz que emite la muestra (**Figura 1.4b**). La **Figura 1.4c** se presenta el arreglo típico de un equipo de TL/OSL donde se observa la fuente de irradiación, el carrusel de muestras, la plancheta de calentamiento de la muestra, los diodos, los filtros y el detector.

1.2 Centros luminiscentes

En el caso de centros luminiscentes, la emisión es generada en un centro ópticamente activo como puede ser un ion impureza incorporado intencionalmente en el material o defectos (centros de color) que pueden ser generados por diferentes métodos. Ambos tipos de centros generan niveles de energía dentro de la banda gap del material, lo cual da aumento a la aparición de transiciones ópticas a frecuencias menores a las del borde de absorción fundamental. La luminiscencia puede consistir en bandas de emisión relativamente agudas (con un ancho espectral de algunos nanómetros), pero también de bandas que pueden exceder 50 nm en la parte visible del espectro.^[52] Las bandas anchas de emisión son observadas cuando el carácter del enlace químico entre los estado basal y excitado

difieren considerablemente. En un diagrama de coordenada configuracional, las curvas de potencial reflejarían un cambio en la distancia de equilibrio entre el ion que emite y su entorno químico. En el caso de que las bandas sean agudas, las distancias de equilibrio en los estados basal y excitado serían muy similares casi tendiendo a traslaparse. Estas dos situaciones se presentan en los átomos impurezas como tulio y cromo que como se verá más adelante sus orbitales de valencia d o f definen su carácter químico.

1.3.1 Cromo

Las bandas de emisión amplias son observadas en diversas transiciones ópticas de capas electrónicas parcialmente llenas, como una capa d de un metal de transición (transición $d \rightarrow d$), pero también para transiciones entre capas diferentes, como puede ser entre una capa $5d$ y una capa $4f$ de un ion de tierra rara (transición $d \rightarrow f$).^[1] Las emisiones de este tipo generalmente reflejan cómo las propiedades ópticas del ion dependen fuertemente de su ambiente químico o lo que equivale a los ligantes. Las transiciones ópticas $d-d$ son prohibidas por espín.

Los niveles energéticos de los átomos o iones de metales de transición se ven influenciados por la proximidad de los ligandos y del enlace químico entre ellos cuando forman complejos.^[62] El espectro visible de un compuesto de coordinación o complejo se origina por la redistribución de los electrones “ d ” dentro de los mismos subniveles d .^[60] Para que ocurra una absorción de energía se debe romper la degeneración de los subniveles d (a diferencia de cuando se trata el ion libre). Se puede hacer uso de diferentes teorías para tratar de explicar el origen de las bandas de absorción de los metales de transición y de las tierras raras, las cuales dependen de la simetría local del átomo metálico, en particular este efecto es fuertemente apreciado en los metales de transición.^[62]

En base en la simetría de los complejos, se ha deducido la forma como se desdoblan los orbitales del ion central en los compuestos de coordinación.^[63,64] La primera aplicación del método electrostático a los complejos se le dio el nombre de “Teoría del campo cristalino” (T.C.C.) donde la hipótesis fundamental de esta teoría es considerar el comportamiento del ion metálico bajo la acción del campo electrostático creado por el entorno de los átomos ligantes de carga negativa, tal como ocurre en los distintos iones de una red cristalina. Los ligantes se consideran como cargas puntuales negativas que repelen los electrones de los orbitales d del ion metálico central, lo cual desdobla los orbitales d en grupos con diferentes energías las cuales se pueden correlacionar a los espectros ópticos. La ventaja de la teoría del campo cristalino es la relativa facilidad de efectuar cálculos de energía con ella. El simple modelo electrostático explica, en forma muy aproximada, las principales características del espectro de muchos complejos de metales de transición (como puede ser el número de bandas) y predice el desdoblamiento de los orbitales del ion central y de los términos energéticos del mismo.^[63] Por otra parte, la teoría del campo cristalino no conduce a resultados satisfactorios en el cálculo de las energías de las transiciones, y por tanto, las posiciones calculadas para las bandas de absorción no se ajustan a los hechos experimentales. Sin embargo, mediante ligeras modificaciones dentro del marco del modelo electrostático y teniendo en cuenta los efectos del enlace covalente metal-ligante, es posible mejorar los resultados

1. Fundamentos

alcanzados por la teoría del campo cristalino. Esta teoría modificada se denomina “Teoría del campo ligante” (T.C.L.) la cual es útil en la interpretación de los espectros $d-d$, en particular en el cálculo de Δ ; mientras la teoría del campo cristalino es poco adecuada.^[63] Por ejemplo, si se tiene en cuenta la polarización de la nube electrónica de los ligantes por el ion metálico cargado positivamente, esto da como resultado el reconocimiento del solapamiento de los electrones del metal y de los ligantes, y que los orbitales d del ion metálico puedan expandirse, disminuyendo así las repulsiones mutuas entre los propios electrones d . Como resultado de este razonamiento parece claro el por qué los parámetros del ion libre que describen la fuerza de la interacción electrostática entre los electrones, los parámetros B y C de Racah, son demasiado grandes para ser aplicados a los complejos.^[65] En la teoría del campo ligante los parámetros Δ , B y C se calculan experimentalmente mediante el análisis del espectro.

En particular para el caso de cromo (III) la teoría del campo cristalino predice la formación de complejos octaédricos, esto se ve representado en un arreglo donde el átomo de cromo se encuentra coordinado a seis ligantes, geoméricamente se forma un octaedro donde los ligantes se ubican en los vértices del octaedro. También, se pueden llevar a cabo otro tipo de arreglos alrededor del ion metálico que son de menor simetría. En la presencia del campo octaédrico, los orbitales d se desdoblan en un conjunto triplemente degenerado de menor energía (t_{2g}) y otro conjunto doblemente degenerado de mayor energía (e_g) separados por un valor de energía denominado el parámetro de desdoblamiento del campo ligante, que se denota como Δ (**Figura 1.5**).^[64,65] El parámetro Δ varía sistemáticamente con el tipo de ligante y un mismo centro metálico, los ligantes pueden ser arreglados en una serie espectroquímica, en la cual los aniones (ligantes) se acomodan en orden conforme incrementa la energía de las transiciones que ocurren cuando están presentes en un complejo metálico.^[64]

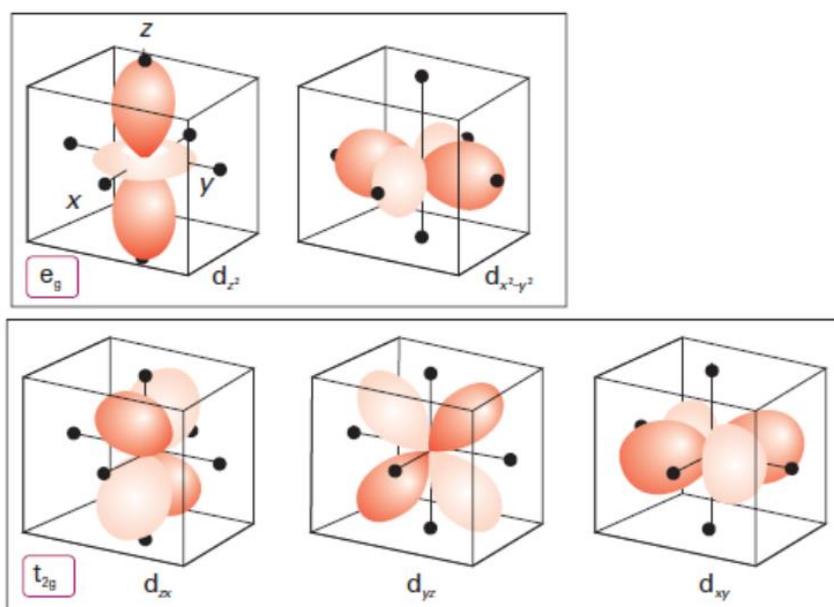


Figura 1.5 Modelos que ilustran la orientación de los cinco orbitales d con respecto a los ligantes en un complejo octaédrico.^[64]

El ion de cromo (III) tiene una configuración electrónica de valencia $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$, donde los electrones de valencia, del orbital $3d^3$, son los responsables de las transiciones ópticas y la interacción electrostática entre los electrones en la configuración d^3 dando aumento a 8 términos: 4F , 4P , 2P , $^2D_{1,2}$, 2F , 2G , 2H , siendo el término 4F el estado basal.^[62] Las energías relativas a estos términos se pueden expresar en términos de los parámetros de Racah B y C . Los electrones de una capa $3d^3$ tienen una configuración atractiva de estados de espín doblete y espín cuartete en un campo cristalino octaédrico, esto permite tener líneas de luminiscencia agudas (en el caso de un campo cristalino fuerte, cuando el primer estado excitado es el 2E_g doblete) o bandas amplias de luminiscencia (en el caso de un campo cristalino débil donde el cuartete $^4T_{2g}$ es el primer estado excitado).^[11] De las diferentes redes cristalinas donde se puede tener al cromo como red anfitriona, los cristales de fluoruros y óxidos son de interés especial desde el punto de vista espectroscópico porque el cromo como impureza tiende a presentar coordinación octaédrica. Los diagramas de Tanabe-Sugano resultan útiles para predecir las bandas de absorción de los metales de transición, para cromo (III) es de interés la configuración d^3 para un campo cristalino de simetría octaédrica (O_h).

Los estados de oxidación más frecuentes para cromo son (II), (III) y (VI), y además se conocen compuestos de Cr (IV) y Cr (V).^[66] Todos los compuestos cromosos son inestables al aire, en el que se oxidan rápidamente a compuestos de Cr (III).^[67] Cromo (III) origina las sales crómicas y sus compuestos, que junto con los cromatos constituyen los compuestos de cromo más importantes desde el punto de vista analítico.^[66] Todas las sales de cromo (III) son de color verde o violeta. Las solubles en agua son: acetato, bromuro, cloruro, yoduro, nitrato, clorato, y perclorato. Los compuestos más insolubles son el Cr_2O_3 , verde oscuro casi negro, el $Cr(OH)_3$, verde y el $CrPO_4$, verde.^[67] Además de los compuestos acuosos, forma complejos, algunos muy estables, con sulfatos, acetatos, cianuros, aminas, piridina, fluoruro, tiocianato.^[66]

1.3.2 Tulio

En general, la química de los lantánidos difiere a la de los metales del bloque d . Su reactividad es mayor que la de los metales de transición. Los lantánidos comúnmente presentan números de coordinación 6, 8, 10 y 12, sin embargo, también se conocen compuestos con números de 2, 3 o 4.^[68] Los orbitales $4f$ en los iones Ln^{3+} no participan directamente en el enlace, ya que son apantallados por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$.^[68] La influencia de los electrones f sobre la capacidad de enlace de estos átomos es fuerte al principio de la serie, pero va disminuyendo progresivamente. Conforme se añaden más protones al núcleo, los orbitales $4f$ se contraen rápidamente y comienzan a ser más estables que los orbitales $5d$, los orbitales $4f$ se acercan hacia el esquema del $[Xe] 6s^2 5d^n 4f^m$ volviéndose más penetrantes (**Figura 1.7**). Debido a esto, los orbitales $4f$ no pueden tener un buen traslape con los orbitales de los ligantes, por lo tanto, tienen poca participación en el enlace. Los iones lantánidos Ln^{3+} presentan una disminución de su radio a través de la serie que va del lantano al lutecio. En general, los 14 lantánidos, de cerio a iterbio, tienen su capa $4f$ parcialmente

llena, todas tienen un comportamiento muy similar pero no igual. Los hidróxidos que forman son insolubles y precipitan incluso a pH neutro.^[66] No forman enlaces múltiples con átomos de oxígeno o nitrógeno como los que forman los metales de transición.^[68]

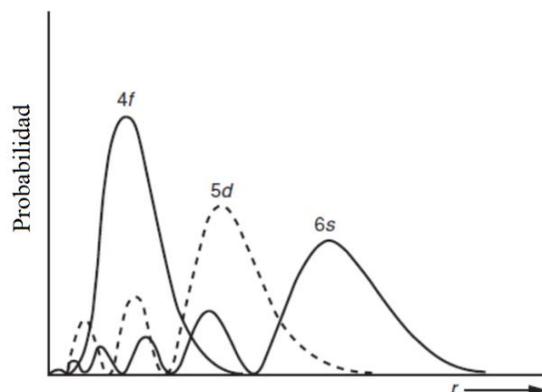


Figura 1.7 Parte radial de las funciones de onda hidrogenoides para los orbitales 4*f*, 5*d* y 6*s* del cerio.^[68]

Los fluoruros de tierras raras pueden tener tres estados de oxidación: 2+, 3+ y 4+.^[69] Las configuraciones electrónicas de los elementos 4*f* explican la formación de especies estables en el estado de oxidación +3, que en resumen, la química de los elementos 4*f* está dominada por el estado M^{3+} .^[70] El estado de oxidación +2 lo presentan Sm, Eu, Tm y Yb en forma individual como RF_2 o en solución sólida en pequeñas cantidades en RF_3 .^[69] Sin embargo, solo son realmente significativas las especies de Sm, Eu y el Yb.^[70] Esto se debe a la estabilidad de las capas semi ocupadas y completamente ocupadas: $4f^7(Eu^{2+})$ y $4f^{14}(Yb^{2+})$.

Las sales trivalentes tienen espectros de absorción y en algunos casos espectros de fluorescencia con líneas agudas en las regiones espectrales visible o cercanas a esta. Las bandas de emisión agudas son características de transiciones ópticas entre estados electrónicos donde el carácter del enlace químico es casi el mismo para los estados basal y excitado, y por lo mismo, también las transiciones ópticas que se llevan a cabo son entre los estados electrónicos que difícilmente participan en el enlace químico, por ejemplo, las transiciones $f \rightarrow f$ en los iones de tierras raras.^[65] El ancho y la posición de las bandas de emisión que originan las transiciones ópticas dentro de una capa electrónica f son casi independientes del entorno químico, el efecto del campo cristalino es muy pequeño. Sus propiedades espectroscópicas y magnéticas no son influenciadas por el ligando por lo mencionado anteriormente. Sin embargo, la intensidad relativa de las bandas depende del tipo de red cristalina. Las transiciones de muchos iones de tierras raras son prohibidas por espín y paridad.

En el caso del tulio, la configuración electrónica en el estado fundamental incluye orbitales f parcialmente ocupados: Tm [Xe] $6s^2 4f^{13}$, para los iones de tulio se tienen las siguientes configuraciones electrónicas Tm^{3+} [Xe] $4f^{12}$ y Tm^{2+} [Xe] $4f^{13}$. Los niveles de energía para tulio 3+ y otros lantánidos han sido representados en lo que se conoce como diagrama de Dieke. En este diagrama se resumen los niveles de energía conocidos y más importantes

1. Fundamentos

de todos los lantánidos, el ancho de cada nivel energético representa el desdoblamiento del campo cristalino en LaCl_3 , y éste se indica con el grueso de la línea del nivel. Los semicírculos indican los niveles emisores, niveles que presentan fluorescencia en la estructura de LaCl_3 .^[71] Para tulio se indica el estado basal con el término $^3\text{H}_6$, y de mayor a menor energía los siguientes términos: ^1S , $^3\text{P}_2$, $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ y $^3\text{F}_4$, siendo $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$ y $^1\text{G}_4$, estados emisores.

Para fines de comparación, en la **Tabla 1.2** se presentan algunas características relevantes con las que se pueden diferenciar los metales de transición y los lantánidos.

Tabla 1.2 Características de los metales de transición y lantánidos.^[68]

	4f	3d
Configuración electrónica de los iones	Variable	Variable
Estados de oxidación estables	Usualmente 3+	Variable
Número de coordinación en complejos	Comúnmente 8-10	Usualmente 6
Propiedades magnéticas de los iones	Independiente del ambiente	Dependiente del ambiente y del campo ligante
Espectros electrónicos de los iones	Bandas agudas	Bandas anchas
Efecto del campo cristalino en los complejos	Débil	Fuerte
Enlaces múltiples en complejos	No	Es común

1.3.3 Centros de color

Como se mencionó en el inicio de esta sección, un centro de color se forma de sitios vacantes aniónicos donde electrones libres pueden quedar retenidos. Los cuales tienen la característica de absorber radiación en el ultravioleta, visible, o infrarrojo, proporcionando una coloración característica al sólido, pero esto dependerá del tipo de red cristalina que se trate. Los centros de color se pueden agrupar y formar agregados. Cuando un átomo es ionizado, este pierde electrones, principalmente de átomos con capas electrónicas casi llenas, los electrones pueden quedar retenidos en sitios vacantes aniónicos. Por otra parte, el electrón que sale dejará lo que se conoce como un hueco. Los huecos pueden quedar retenidos en sitios vacantes catiónicos y también se pueden agrupar y formar agregados, estos son otro tipo de centros. Se tiene vasta información de que este tipo de agregados son muy inestables por lo que es difícil observarlos a temperatura ambiente. En este trabajo, solo se hará énfasis en el análisis de los centros F.

Como se mencionó en la introducción, la irradiación de KMgF_3 a temperatura ambiente genera la formación de los centros de color F, F_2 y F_3 principalmente. Sin embargo, también se han reportado bandas que están relacionadas

1. Fundamentos

a lo que se ha denominado centros F_A . El centro F_A es un centro F con una impureza cercana, este tipo de centros también se observó en este trabajo, en particular para el sistema de $KMgF_3:Tm$.

Existen diferentes métodos de generación de defectos, entre estos se encuentran la coloración aditiva, implantación de iones en el sólido, incorporación de impurezas (no estequiometría), por electrones rápidos, irradiación con fotones de baja energía o alta energía.

Los centros de color tienen participación en el proceso de recombinación durante la medición de la termoluminiscencia es por esto que fue de importancia su identificación en las muestras de perovskitas irradiadas.

Capítulo 2

Metodología experimental

En este capítulo se presenta la síntesis de las perovskitas sin impureza e impurificadas con los iones de tulio (III) y cromo (III), así como las generalidades de las técnicas de caracterización estructural y de los equipos para las medidas de luminiscencia. También, se mencionan las diferentes fuentes de radiación ionizante utilizadas para lograr la excitación e ionización de las muestras de perovskitas.

2.1 Síntesis de las perovskitas

Los fluoruros utilizados son altamente reactivos en una atmósfera oxidante y esta reactividad incrementa a temperaturas mayores a la ambiental (25°C), en presencia de agua se puede llevar a cabo su hidrólisis e incluso llegar hasta la formación del respectivo oxifluoruro. Por lo anterior, se diseñaron y fabricaron las celdas de platino, el reactor y horno de síntesis, (**Figura 2.1**).



Figura 2.1 Sistema de síntesis. (1) tanque de gas Argón, (2) control de temperatura del termopar del reactor, (3) control de temperatura del termopar del horno, (4) horno vertical, (5) bomba de vacío, (6) reactor de síntesis y (7) celdas de platino.

Como antecedente para determinación de las condiciones óptimas de síntesis por el método cerámico se consideraron los resultados obtenidos en el trabajo desarrollado durante la maestría. [72]

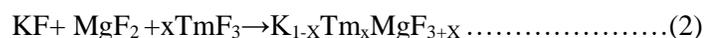
Para la preparación de la perovskita impurificada con los iones de tulio se siguió la siguiente metodología. Se pesaron 2 g de fluoruro de magnesio (MgF_2 , Sigma-Aldrich, 99.99 %), 1.863 g de fluoruro de potasio (KF, Sigma-Aldrich, 99 % +) y 0.00362 g de fluoruro de tulio (III) anhidro (TmF_3 , Sigma-Aldrich, 99.99 %). Adicionalmente, se

2. Metodología experimental

agregó 1 % de KF a la preparación debido al efecto de volatilización de este reactivo. En un mortero de ágata se realizó la mezcla mecánica del MgF_2 y TmF_3 , se adicionaron unas gotas de acetona para mejorar la homogenización. Posteriormente, se agregó el reactivo de KF previamente secado a 200 °C durante 20 min y se continuó homogenizando. La mezcla se transfirió a la celda de platino la cual se introdujo en el reactor de acero inoxidable. El reactor se conectó a un tanque de gas Argón y una bomba de vacío. Posteriormente, el reactor se colocó dentro del horno mostrado en la **Figura 2.1**. El sistema se purgó con vacío para evacuar el aire dentro del reactor. El horno se calentó a 300 °C durante 24 horas y con vacío (-55 mmHg) para eliminar agua remanente de los reactivos. Posteriormente, la temperatura se incrementó 100 °C cada media hora hasta llegar a 800 °C, esta temperatura se mantuvo durante 4 horas con flujo de gas Argón. Después, la temperatura se incrementó a 1130 °C y esta se mantuvo durante una hora. Finalmente, se programó una rampa de enfriamiento para un tiempo de 12 horas. Las muestras se retiraron del horno, reactor y celda cuando su temperatura fue igual a la temperatura ambiente.

El proceso anterior se repitió en los casos de las perovskitas sin impurezas y con impurezas de cromo, en este último se utilizó cloruro de cromo (III) anhidro ($CrCl_3$, Sigma-Aldrich, 98 %) como fuente de cromo.

Las mezclas de reactivos se realizaron considerando las siguientes reacciones químicas.



En la expresión (1) se considera la perovskita sin impurezas de tulio o cromo, en (2) se adicionaron impurezas de tulio en porcentajes molares de 1.0, 2.0 y 3.0 %, y en (3) para el caso de cromo fueron 0.1, 0.5 y 1.0 % molares.

2.2 Equipos utilizados en la caracterización de las perovskitas

Microscopía óptica. Para visualizar la morfología macroscópica de las muestras, fronteras de grano y poros, se hizo uso de un microscopio óptico. Se utilizaron fragmentos de aproximadamente 0.5-1 cm de las muestras de perovskitas y se colocaron sobre un portaobjetos para su manipulación en el microscopio. Se utilizó un microscopio óptico Zeiss Axio Vert.A1 con una cámara acoplada ubicado en el laboratorio 114 del Instituto de Física, UNAM.

Difracción de Rayos X en polvos. La identificación de fases cristalinas en las perovskitas se realizó mediante comparación de los patrones experimentales de DRX con los patrones PDF de la base de datos incluidos en el programa Match!. Muestras de las perovskitas se pulverizaron manualmente en un mortero de ágata sin aplicar mucha presión. Los polvos de perovskitas se colocaron en el portamuestras del equipo de DRX y la superficie de la muestra se distribuyó homogéneamente sin aplicar presión excesiva que pudiera generar un alineación preferencial de los cristales. En el análisis de DRX se utilizó un equipo D2 Phaser de Bruker, con una fuente de radiación $K\alpha$ ($\lambda=1.54178$

2. Metodología experimental

Å) proveniente de cobre y operado a 30 kV y 10 mA. El equipo tiene un filtro de níquel que elimina la radiación proveniente de la $K\alpha_2$ del cobre. Este equipo se ubica en el laboratorio 213 del Edificio B, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Microscopía electrónica de barrido. Las imágenes de la morfología y composición química de las muestras de perovskitas se obtuvieron de muestras pulverizadas. Los polvos de las muestras se colocaron sobre una cinta doble cara a base de carbono para fijar los polvos. Las imágenes se obtuvieron con un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F, acoplado a un detector de rayos X, operado a 15 kV con vacío de 9.6×10^{-5} Pa. El análisis elemental se obtuvo a partir de la emisión de rayos X característicos (EDS). Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.

Espectroscopía de dispersión Raman. Para tener información de la incorporación de las impurezas de tulio y cromo en la perovskita, así como cambios estructurales, las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía Raman. Se utilizaron muestras de perovskitas pulverizadas. Los espectros Raman fueron obtenidos con un analizador Raman EZRaman-N acoplado a un microscopio Leica DM300 (con un objetivo Leica y una relación de apertura magnificación/apertura de 40X/0.65), y con un láser de 532 nm (potencia máxima de 50 mW) como fuente de excitación. Este equipo se ubica en el laboratorio 213 del Edificio B, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Análisis termogravimétrico (TGA). El análisis de la estabilidad térmica de las muestras de perovskitas es de gran importancia en este trabajo de tesis, por lo que se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras. Se utilizaron muestras de perovskitas pulverizadas y crisoles de alúmina. Para el análisis se utilizó un equipo TGA Q50 V6.7, las condiciones fueron en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en el intervalo de RT-600°C. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física de la UNAM.

Espectroscopía de absorción. El análisis de las impurezas de tulio y cromo en las perovskitas, así como los defectos inducidos por la irradiación se llevó a cabo por absorción óptica. Se utilizaron muestras de perovskitas en las cuales la superficie se pulió para realizar las mediciones en modo transmitancia. Los espectros de absorción óptica en la región de UV-Vis-IR se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary 5000-Varian, en modo de doble haz. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio 116 del Instituto de Física de la UNAM.

Fotoluminiscencia. Se investigó la emisión de las impurezas de tulio y cromo, así como las emisiones de los defectos inducidos por la radiación mediante fotoluminiscencia. También se utilizaron muestras con la superficie pulida. Para el análisis se utilizó un espectrofluorómetro FluoroMax-4 de Horiba Scientific con una fuente de luz continua de Xenon (159 W). En las mediciones de emisión se usaron filtros “long-pass” de 300 nm, 400 nm, 450 nm y 500 nm, así también filtros de banda “band pass” con valores cercanos a las longitudes de onda de excitación. Este equipo se ubica en el laboratorio 213 del Edificio B, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

2. Metodología experimental

Termoluminiscencia (TL). Para las medidas de termoluminiscencia se utilizó un equipo Harshaw 3000 TLD con flujo de nitrógeno, a una velocidad lineal de calentamiento de 2 °C/s. En los casos en que las muestras a dosis relativamente altas saturaron el tubo fotomultiplicador del equipo TL, se cambió el filtro neutro por un filtro atenuador 1:1000 tipo CVI Melles Griot (3.0). Este equipo se ubica en el laboratorio de Luminiscencia de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares.

Adicionalmente, para realizar medidas simultáneas de TL -OSL se utilizó un equipo Risø TL/OSL modelo TL/OSL - DA-20, equipado con una fuente beta de ^{90}Sr - ^{90}Y con razón de dosis de 0.0808 Gy/s (al 19 de agosto de 2019). Las mediciones de TL se realizaron a una velocidad lineal de calentamiento de 2 °C/s. Se utilizó un filtro de banda BG-39 con transmisión entre 330–620 nm, éste se colocó frente al tubo fotomultiplicador. Este equipo se ubica en el Departamento de Física de la Universidad de Sonora.

Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL). El análisis de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) se realizó con radiación beta. Parte del análisis de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) se realizó con un Equipo Lexsyg Research TL/OSL reader de Freiberg Instruments GMBH, equipado con una fuente beta de ^{90}Sr - ^{90}Y . Se estimuló con LEDs de luz azul, verde e infrarrojo, de 458 nm \pm 5 nm (max. 100 mW/cm²), 525 nm \pm 20 nm (max. 80 mW/cm²) y 850 nm \pm 20 nm (max. 300 mW/cm²), respectivamente. El modo de estimulación de la OSL fue de onda continua (CW-OSL). Este equipo se ubica en el laboratorio de Luminiscencia de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares.

Adicionalmente, para realizar medidas simultáneas de TL -OSL se utilizó el equipo Risø TL/OSL modelo TL/OSL - DA-20, equipado con una fuente beta de ^{90}Sr - ^{90}Y . Se utilizó un filtro de banda BG-39 con transmisión entre 330–620 nm, éste se colocó frente al tubo fotomultiplicador. La fuente de estimulación fue un arreglo de diodos LED de luz infrarroja de 870 nm (>135mW/cm²). El modo de estimulación de la OSL también fue de onda continua (CW-OSL).

Fuentes de radiación ionizante. Además de las fuentes beta incluidas en los equipos de TL-OSL mencionados anteriormente, también se utilizaron dos irradiadores gamma de Cobalto-60: Gammacell-200 y Gammabeam 651PT (MDS Nordion, Canada). Los irradiadores gamma se ubican en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares.

Los blanqueos ópticos de las muestras se realizaron con láseres comerciales de diodo, uno con luz de 532 nm (potencia máxima <100 mW) y otro de 450 nm (potencia máxima <10 W), se utilizó una fuente de voltaje marca Pasco Scientific modelo SF-9288 Spectral Lamp para mantener una iluminación continua.

Para los tratamientos térmicos las muestras se colocaron sobre placas de acero y en una mufla marca Nabertherm.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Este capítulo se centra en el análisis de resultados y discusión de la caracterización estructural de las muestras policristalinas por medio de diferentes técnicas como DRX en polvo, Raman, TGA y espectroscopia de UV-Vis-IR. Así también, se presentan los resultados de la fotoluminiscencia (FL), la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) obtenidos de las muestras de perovskitas expuestas a la radiación ionizante. Es importante aclarar que todas las muestras estudiadas en este trabajo son policristalinas. En el caso de las muestras sintetizadas a 800 °C durante 4 horas, se tuvo un tamaño de cristalita menor que en las muestras obtenidas a 1130 °C durante una hora. Esto se observó por simple inspección visual, en el primer caso se obtuvieron polvos y en el segundo caso piezas policristalinas donde fue evidente la presencia de fronteras de grano macroscópicas. Esta parte se retomará más adelante en la sección de microscopía óptica. Por lo anterior, las muestras obtenidas a 800 °C durante 4 horas se denominaron muestras policristalinas en polvo y las muestras obtenidas a 1130 °C durante una hora como muestras policristalinas.

3.1 Difracción de rayos X en polvo

Los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras sintetizadas a 1130 °C durante una hora correspondieron a una fase cristalina (**Figura 3.1**). La fase cúbica de KMgF_3 se identificó por medio de la comparación de las intensidades obtenidas experimentalmente con las intensidades reportadas en el patrón de la ficha PDF 075-0307 de la base de datos del programa Match!. Para la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [3.0 % mol] también se identificaron intensidades que corresponden a la presencia del reactivo de MgF_2 (PDF 070-2498). En los difractogramas es evidente que no hay un crecimiento preferencial sobre algún plano cristalográfico, las orientaciones de crecimiento varían en las diferentes muestras. La orientación en el crecimiento se dio principalmente en los planos (110), (111) y (200). Esto es congruente con los patrones de difracción de la base de datos consultada del programa Match.

3.2 Microscopía óptica

La superficie de los policristales se inspeccionó por medio de microscopía óptica. Del lado izquierdo de la **Figura 3.2** se presentan fotografías de un par de policristales y del lado derecho las obtenidas con una cámara acoplada a un microscopio óptico en modo campo oscuro a una amplificación de 10 X. En las fotografías se observa que los policristales presentan fronteras de grano macroscópicas. Además, se evidenció la presencia de burbujas y poros en la superficie de algunas muestras (**Figura 3.2a**).

3. Resultados

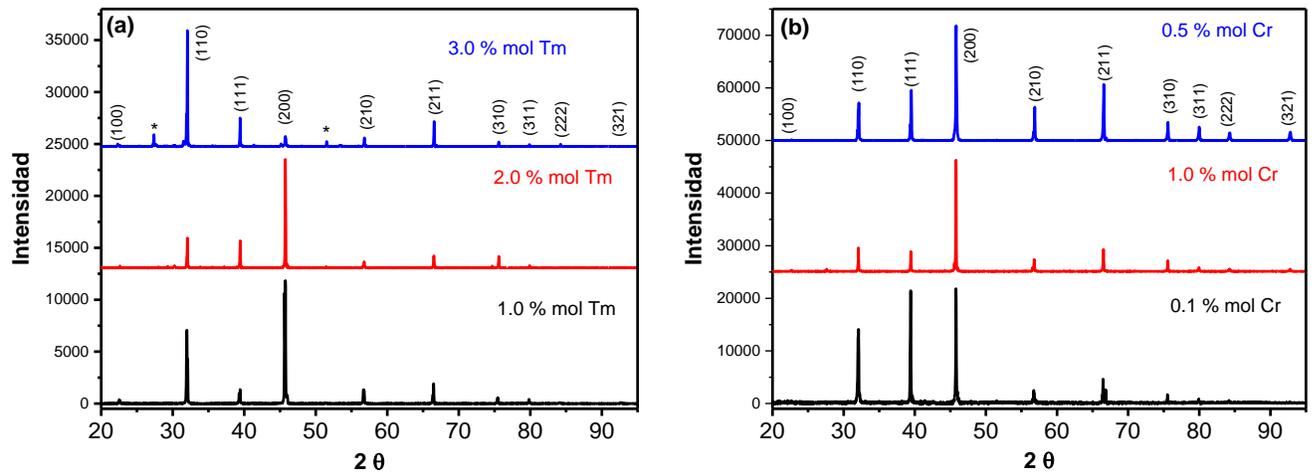


Figura 3.1 Difractogramas de muestras de KMgF_3 con diferentes concentraciones molares de impureza. En (a) con tulio y en (b) con cromo. Muestras obtenidas a 1130 °C durante una hora.

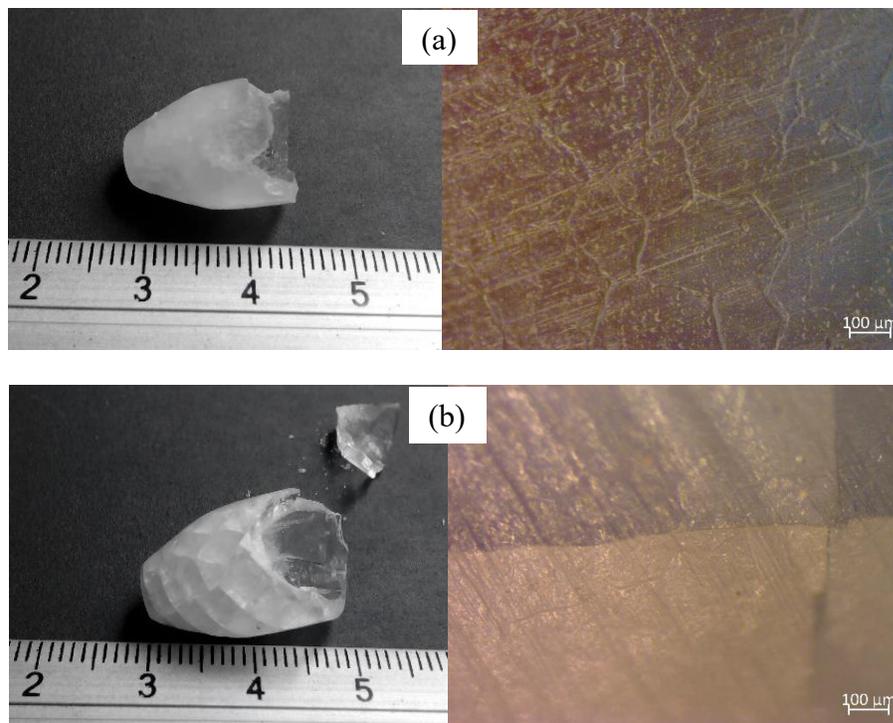


Figura 3.2 Policristales en (a) de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ y en (b) KMgF_3 sin impureza. Las imágenes del lado derecho se obtuvieron con una cámara acoplada a un microscopio óptico.

Para disminuir la presencia de poros en las muestras se puede incrementar el tiempo de fundición a 1130 °C, sin embargo, para evitar daños en el reactor de síntesis se evitaron tiempos más prolongados. Es importante que los cristales mantengan calidad ya que la mínima cantidad de defectos tridimensionales como poros y fronteras de grano,

3. Resultados

pueden provocar dispersión de la luz, lo cual puede ser un factor que disminuya la absorción o emisión de luz en los cristales. Las impurezas pueden disminuir o incrementar el punto de fusión de un compuesto. Si el punto de fusión se incrementa, se requerirá de una temperatura superior a la del punto de fusión normal o viceversa. Al no llegar al punto de fusión el aire quedará atrapado en el líquido fundido formando burbujas de aire que podría apreciarse como poros en las paredes del sólido, esto puede verse como un sinterizado. La formación de burbujas de aire y fronteras de grano también fue favorecida por la presencia de las impurezas incorporadas a las mezclas de reacción.

Por otra parte, es importante mencionar que las diferentes muestras adquirieron la forma del crisol, los policristales mantuvieron la forma cóncava (**Figura 3.3a**). El proceso anterior ocurre cuando se tiene una fase sólida con una conductividad térmica menor que la del líquido o fundido,^[73] esto se conoce como “efecto de crisol”. Durante el enfriamiento del fundido hay estrés térmico en el cristal, lo que produce dislocaciones. Si el número de dislocaciones es suficientemente grande ($> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) éstas se pueden alinear generando fronteras de grano y finalmente formar granos. Esto es congruente con la forma de las muestras obtenidas en este trabajo.

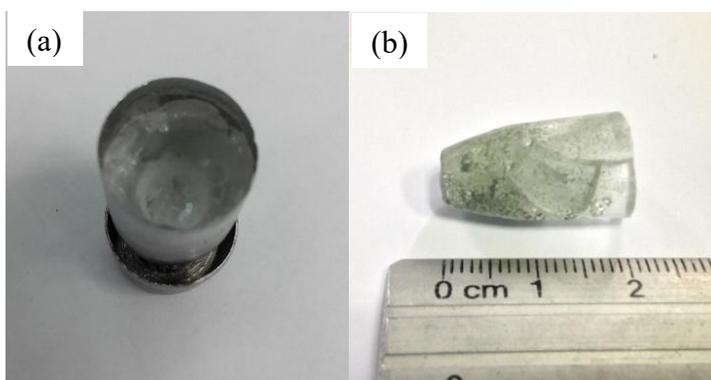


Figura 3.3 Muestras de la fluoroperovskita $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.5 % mol]. En (a), dentro del crisol de platino donde se observa el efecto del crisol. En (b) para la misma muestra, se observan fronteras de grano macroscópicas, además de pequeños puntos de color verde que corresponden a la segregación de cromo (III) en la superficie de la muestra.

En las muestras impurificadas con cromo, se apreciaron pequeños puntos de color verde sobre la superficie de la muestra que estuvo en contacto directo con el crisol de platino (**Figura 3.3b**), el color verde es característico de compuestos de cromo (III). Esta fase verde, mayoritariamente agregada en la parte inferior de la muestra, se analizó por absorción óptica y Raman, se identificó una fase diferente de Cr_2O_3 .^[74] La agregación de cromo fue mayor conforme se aumentó la concentración de esta impureza. Es evidente que el cromo es parcialmente inmiscible en el sistema de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ objeto de estudio en este trabajo. En este trabajo se esperaba encontrar una solubilidad parcial del cromo en KMgF_3 ya que los radios iónicos de cromo (III) y magnesio (II) en coordinación seis son 75.5 pm y 86 pm, respectivamente, son muy cercanos entre sí.^[75]

3.3 Análisis termogravimétrico TGA

Las muestras fueron tratadas térmicamente como parte de la caracterización luminiscente en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 °C y 550 °C. Se estudió el efecto de la temperatura realizando lo que se conoce como borrado térmico de las bandas de absorción, emisión, curvas de brillo y curvas OSL. Los tratamientos se realizaron previo a la irradiación y/o después de la irradiación.

El borrado térmico consistió en tratar térmicamente las muestras a temperaturas definidas, esto se realizó en una mufla o en los mismos equipos de medición TL/OSL. Los tratamientos térmicos realizados en el equipo de TL se denominan precalentamiento, y éste se realizó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada a una razón de velocidad constante de calentamiento. En cambio, la temperatura de tratamiento térmico se fija en un valor dado y el tiempo puede variarse cuando se utiliza una mufla. Los tratamientos térmicos tuvieron dos funciones, el primero, ayudó en la formación de vacancias y se realizó previo a la irradiación de las muestras. El segundo, sirvió para liberar cargas, como electrones o huecos, que pudieran haber quedado retenidos en trampas profundas y que no fueron liberadas con la medición de la TL u OSL, éste se realizó después de la irradiación. En el caso de absorción óptica y emisión, los tratamientos térmicos se realizaron para observar la estabilidad TL de los centros de color inducidos por la radiación ionizante.

Por lo anterior, en este trabajo fue importante llevar a cabo los tratamientos térmicos, por lo cual, las muestras de perovskitas se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA).^[76] El análisis se realizó en el intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C usando un flujo de aire constante debido a que los tratamientos térmicos se realizaron en esta atmósfera. Se investigó la posible hidratación superficial de las muestras, así como su probable descomposición ante el aumento de temperatura.

El resultado del análisis térmico en muestras sintetizadas a 1130 °C indicó que, en promedio, el cambio en porcentaje en masa fue entre 0.26-0.49. Esta variación puede ser atribuida al error del instrumento porque es menor del 1 %. Se observó que las muestras no tienen cambios drásticos de descomposición o reactividad con la atmósfera de aire (**Figura 3.4**). Por lo tanto, se encontró que las perovskitas preparadas en este trabajo son estables desde temperatura ambiente hasta 600 °C en atmósfera de aire. Por lo que la ventaja es que se pueden producir más vacancias con el tratamiento térmico, y lograr un borrado de posibles señales espurias que pudieran permanecer en el material para la luminiscencia.

Considerando lo anterior, los tratamientos térmicos no deberían de modificar la estructura de las perovskitas preparadas en este trabajo, esto es congruente con lo reportado en literatura por otros grupos.^[77,78,79] Wei Wang y colaboradores prepararon la perovskita por el método de sales fundidas y reportaron la estabilidad térmica de KMgF_3 por su análisis de TGA en atmósfera de aire.^[77] El análisis mostró que la perovskita se descomponía por arriba de 600 °C, y concluyeron que la muestra tenía buena estabilidad térmica. Chunyan Zhao y colaboradores también estudiaron la estabilidad térmica de KMgF_3 en aire, ellos reportaron que no hay transiciones de fase hasta los 600 °C

3. Resultados

y que en el intervalo de 50-600 °C no hubo pérdida de masa; concluyeron que KMgF_3 no estaba hidratado y era estable en atmósfera de aire.^[78] Por otra parte, Hua y colaboradores prepararon la perovskita de KMgF_3 por el método solvotermal y también reportaron el análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire.^[79] El análisis mostró que la perovskita se descompone hasta 830 °C; ellos observaron pérdida de 3.5 % en masa entre 50-110 °C que se debió a la presencia de agua superficial en la muestra. Los estudios de TGA mencionados confirman que el método de síntesis influye parcialmente en la estabilidad térmica de la perovskita de KMgF_3 , principalmente en lo que se refiere a que el medio de reacción modifica el área superficial de las muestras, por lo tanto, su susceptibilidad a la hidratación superficial. De aquí que sea importante el tratamiento térmico de las muestras para lograr medidas aceptables y reproducibles en las propiedades de luminiscencia estimulada.

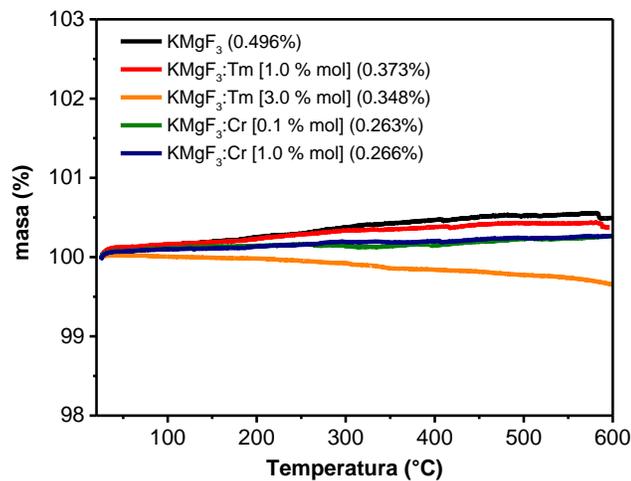


Figura 3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire de muestras sintetizadas a 1130 °C. Entre paréntesis se indica el porcentaje en masa que incrementó o disminuyó según el caso.

3.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras obtenidas a 1130 °C no presentaron modos vibracionales en el intervalo de 100-3500 cm^{-1} , sin embargo, se apreciaron bandas anchas con cierto patrón en su posición que corresponden a fluorescencia de las muestras (**Figura 3.5a**). Lo anterior se debe a que cuando la muestra es iluminada con el láser, tanto la dispersión Raman como la fotoluminiscencia pueden llevarse a cabo.^[80] Este último puede ser mucho más intenso que la dispersión Raman, por lo que la fluorescencia no deseada interfiere con el análisis Raman. Generalmente las bandas de fotoluminiscencia son intensas y anchas por lo que enmascaran la información Raman. Esto normalmente puede ser evitado mediante la selección adecuada de la longitud de onda del láser. En este caso sería útil usar un láser de energía mayor al utilizado de 2.33 eV (532 nm) como podría ser un láser de luz ultravioleta. Sin embargo, este tipo de láseres son escasos y poco comunes por su alto costo. En este trabajo solo se tuvo la facilidad de usar un láser de diodo de 532 nm como fuente de excitación en Raman. Cabe destacar que no se encontró información reportada sobre espectros Raman de KMgF_3 .

3. Resultados

Las frecuencias de vibración dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de los enlaces entre estos.^[80] Los átomos pesados y los enlaces débiles presentan bajos desplazamientos Raman, tulio se considera de este tipo. Los átomos ligeros y los enlaces fuertes presentan altos desplazamientos Raman, este es el caso del compuesto de KMgF_3 . Las bandas en Raman pueden desplazarse, estrecharse, ensancharse o variar su intensidad. Estos cambios pueden revelar información sobre tensiones presentes en la muestra y variaciones en su cristalinidad. En la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [2.0 % mol] se observaron dos modos vibracionales con bajo número de cuentas, uno en 442 cm^{-1} y otro en 540 cm^{-1} , esto puede deberse a la alta concentración de tulio en comparación con las otras muestras (**Figura 3.5b**). Esto sugiere un cambio en la cristalinidad debido a la concentración alta de tulio en KMgF_3 , esto ya se había anticipado en los resultados de DRX. En el caso de las muestras con cromo no se observó el espectro Raman identificado para las muestras sintetizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, donde se identificó la fase de Cr_2O_3 .^[81,82]

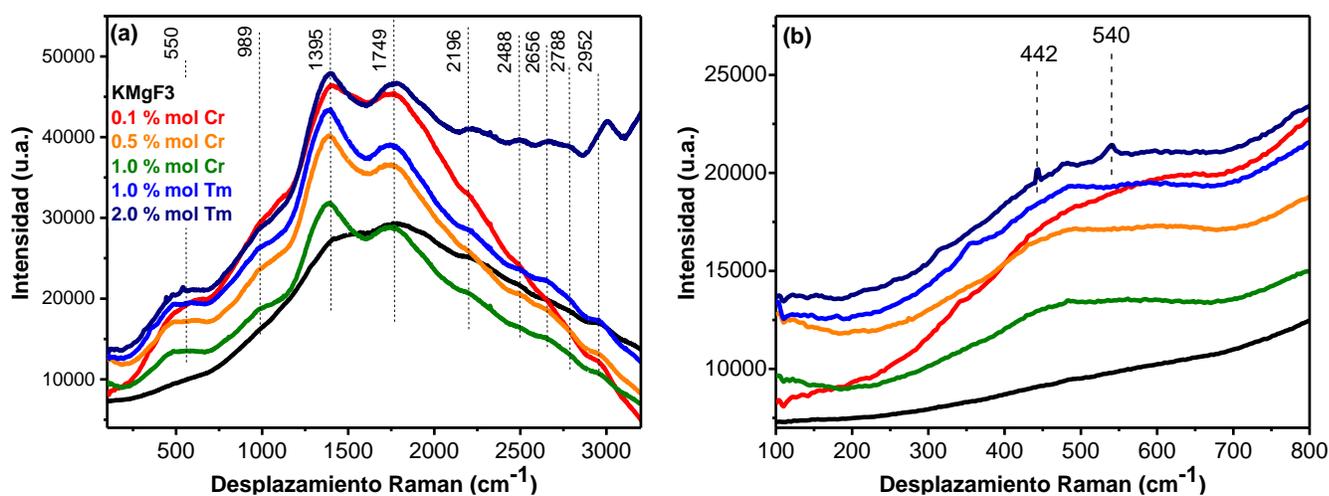


Figura 3.5 Espectros Raman de los policristales triturados, se excitó con luz verde de 532 nm . En (a) se presentan los espectros en el intervalo de $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, solo se aprecian bandas debidas a fluorescencia de las muestras. En (b) los espectros se amplificaron en el intervalo de $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

3.5 Espectroscopía de absorción (UV-visible-NIR)

Se analizaron las muestras de perovskitas antes de ionizarlas para posteriormente analizar el efecto de la irradiación. En esta primera parte no se realizaron tratamientos térmicos a las muestras analizadas. Los espectros de absorción de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ presentaron transiciones del electrón de valencia de tulio (Tm^{3+}, f^2), éstas coinciden con las transiciones reportadas para tulio (III) en LaF_3 .^[71] La absorción fue mayor conforme aumentó la concentración de tulio en las perovskitas, adicionalmente, hubo desdoblamiento de las bandas por lo que presentaron más estructura (**Figura 3.6a**). La perovskita con 1 % mol de tulio también fue analizada en el intervalo de 1100 nm a 1700 nm , en el espectro se identificaron dos bandas de absorción debidas a tulio (III) (**Figura 3.6b**). Las bandas identificadas en los espectros de absorción de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ fueron asignadas a los diferentes niveles energéticos de tulio (III),^[71] los valores en longitud de onda y energía en electrón voltios (eV) se presentan en la **Tabla 3.1**.

3. Resultados

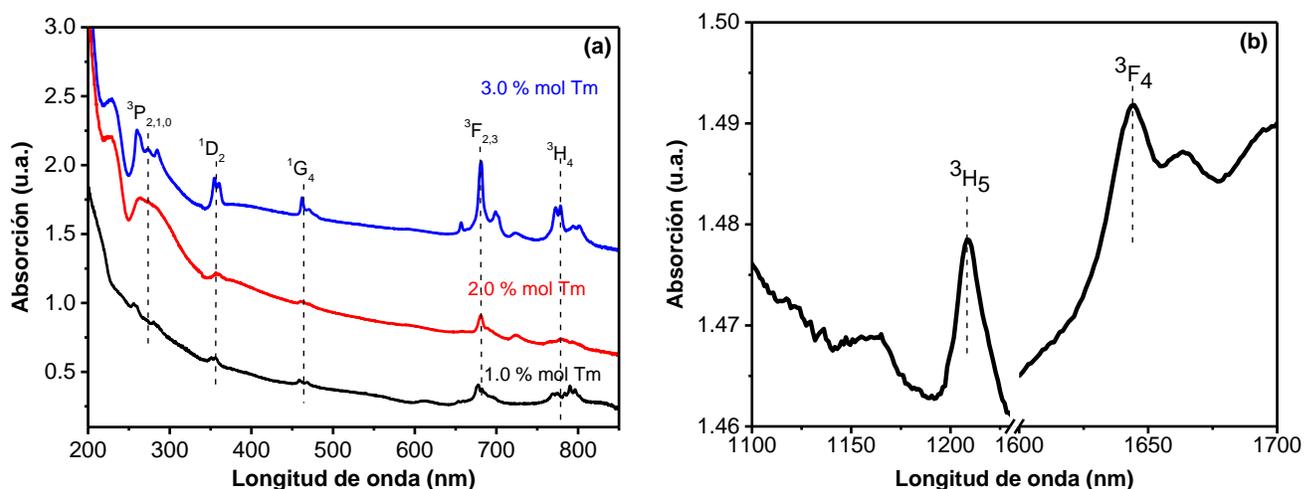


Figura 3.6. Espectros de absorción de muestras de KMgF_3 con diferentes concentraciones molares de tulio. En (a) se presentan los espectros en el intervalo de 200-850 nm y en (b) el espectro de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] en el intervalo de 1100-1700 nm.

Tabla 3.1 Energías de los términos espectroscópicos del ion de tulio (III)*.

Nivel de energía	3F_4	3H_5	3H_4	$^3F_{2,3}$	1G_4	1D_2	3P_0	3P_1	3P_2
Longitud de onda (nm)	1644	1209	789	677	458	356	280	260	256
Energía (eV)	0.75	1.02	1.57	1.83	2.70	3.48	4.42	4.76	4.84

*Valores de los máximos de las bandas de absorción.

En el caso de las muestras con cromo, en el análisis se consideró la segregación observada en las muestras, por lo cual, la absorción se midió en dos zonas diferentes: una con segregación de cromo y otra sin segregación observable. Se midió la absorción de la zona superior de cada muestra, siendo ésta donde no se apreció segregación, en la **Figura 3.7** se incluye, como ejemplo, una fotografía donde se señalan las zonas analizadas de la muestra.

Los espectros de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ muestran amplia transparencia en el intervalo analizado, por lo cual, no se presentaron bandas debidas a cromo (**Figura 3.7**) como se reporta en algunos artículos.^[83-85] Esto se puede deber a la separación de fases en $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$, en particular a la segregación del cromo hacia la parte inferior de las muestras. Los metales de transición pueden ser incorporados en cristales, pero frecuentemente su solubilidad es mucho menor que en medios polares como agua o vidrios. Una razón de que esto ocurra es que el ambiente cristalino necesita más requerimientos para adaptarse a un nuevo ion como puede ser una impureza. Por lo anterior, la parte inferior de las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ de color verde se cortó en forma de oblea y se analizó (**Figura 3.8**).

Los espectros de absorción de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] (zona verde de la muestra) y de los reactivos de CrCl_3 y Cr_2O_3 tuvieron en común bandas anchas de absorción que fueron anticipadas con el diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^3 (centro de simetría octaédrico O_h).^[1] Para esta configuración electrónica hay tres estados

3. Resultados

excitados por lo que se esperan tres bandas de absorción *d-d* permitidas por espín. La comparación de los espectros (**Figura 3.8**) indica que en la zona con cromo agregado del policristal de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] el ion impureza no se encuentra como CrCl_3 o Cr_2O_3 , es probable que se haya formado algún fluoruro de cromo u oxifluoruro.

Adicionalmente, se realizó la comparación con el espectro de absorción obtenido para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] a 800 °C (**Figura 3.8 c**) y no se observó correspondencia entre los valores de los máximos de las bandas (comparar **Figura 3.8 a** y **c**). Este resultado es congruente con el análisis Raman obtenido para la zona verde con cromo agregado, el espectro mostró modos vibracionales en 295, 345, 442, 522, 548, 608 y 679 cm^{-1} . Todos los modos vibracionales anteriores a excepción de los de 442 y 679 cm^{-1} corresponden a vibraciones observadas para Cr_2O_3 , esto tiene coherencia con la propuesta de la formación de una fase de cromo en forma de oxifluoruro.^[86] Es probable que parte del cromo haya quedado de forma sustitucional en las perovskitas, esto puede sugerirse debido al cambio en intensidad observado de las curvas de brillo en $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] preparada a 1130 °C.

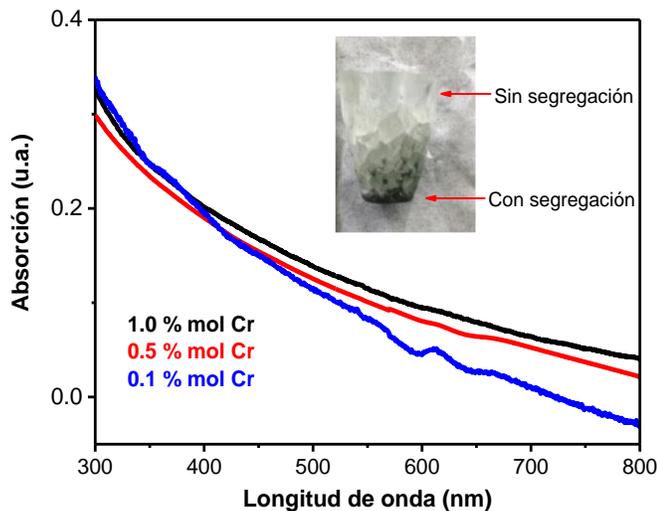


Figura 3.7. Espectros de absorción de muestras de KMgF_3 con diferentes concentraciones de cromo. Se analizó el intervalo de 300-800 nm. La imagen insertada dentro de la figura corresponde a la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol], la flechas señalan las zonas analizadas.

Para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}^{3+}$ se pueden encontrar diversos trabajos de espectroscopía óptica pero solo el trabajo de Altshuler presenta el espectro de absorción de cristales de este sistema.^[85] De acuerdo al estudio de Altshuler, a 90 K el sistema $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ presenta transiciones *d-d* del Cr^{3+} , consistiendo en tres bandas intensas con máximos en 294 nm, 454 nm y 666 nm, las cuales corresponden a las transiciones del estado basal $^4\text{A}_2$ a los estados $^4\text{T}_1(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g^2)$, $^4\text{T}_1(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g)$, y $^4\text{T}_2(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g)$.^[85] Estos resultados a 90 K tienen un corrimiento de casi 33 nm con respecto a los máximos de energía a 300 K obtenidos en este trabajo de tesis (**Figura 3.8a**), una peculiaridad es que en ambos sistemas la banda asignada al estado $^4\text{T}_2(\text{t}_{2g}^2\text{e}_g)$ presenta una distorsión de la banda de absorción lo cual hace notar otro máximo en 656 nm. Altshuler atribuye esta distorsión a antirresonancias Fano y que es causada por interacciones de espín-orbita. Para

3. Resultados

finés de comparación en la **Figura 3.8. d** se presenta el espectro del reactivo de CrCl_3 , el cual se ubica a menor energía y que se predice con la teoría del campo cristalino.^[62-65]

A diferencia de los lantánidos, los metales de transición, como el cromo, presentan bandas anchas de absorción que son debidas principalmente al fuerte acoplamiento que hay. En estos iones, la función de onda radial de los orbitales d es difusa en comparación con la de los orbitales f , esto permite un mayor traslape de los orbitales d con los orbitales de los átomos ligante. Esto genera una fuerte interacción entre el ion metálico y los iones ligantes. Por lo anterior, se espera que las bandas de absorción del cromo se desplacen a mayor o menor energía dependiendo del contra ion del cromo, por lo tanto, que presenten cambios más notorios que dependen de su primera esfera de coordinación.

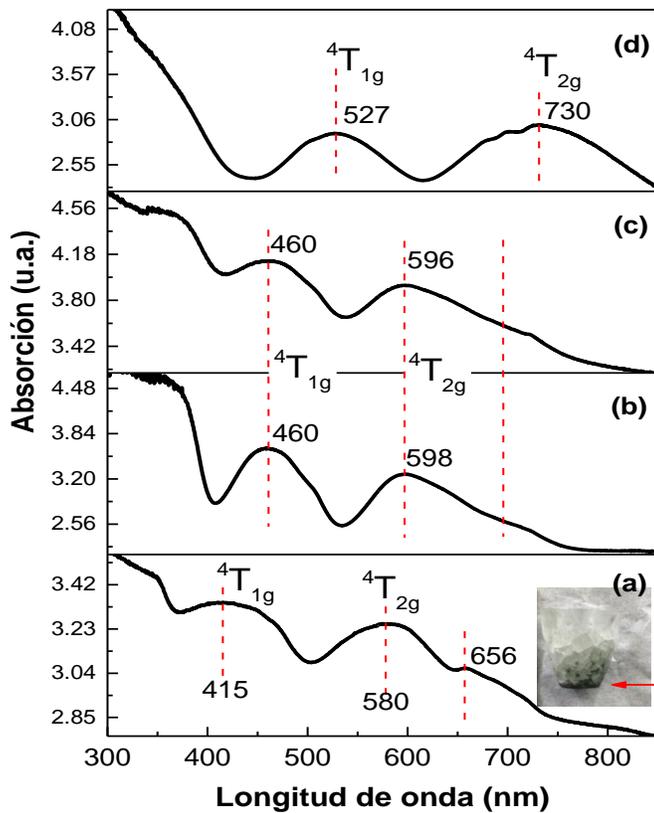


Figura 3.8. Espectros de absorción de muestras con cromo (III). En (a) oblea de color verde cortada de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. En la imagen insertada, se señala con una flecha la parte de la muestra analizada (zona más verde). En (b) reactivo de Cr_2O_3 , en (c) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] policristales en polvo obtenido a $800\text{ }^\circ\text{C}$, y (d) reactivo de CrCl_3 .

3.5.1 Efecto de la radiación gamma

La determinación de la absorción óptica de las muestras sin tratamientos térmicos o irradiación se considerará como referencia para determinar cambios en las muestras expuestas a radiación gamma. La irradiación de las muestras con gammas de ^{60}Co en el intervalo de 0.1-10 kGy generó cambios en la absorción óptica de los policristales. Por otra parte, no se apreciaron cambios en la absorción óptica cuando las muestras fueron irradiadas a dosis menores a 100 Gy. El aumento de la dosis de irradiación evidenció la formación de bandas anchas de absorción.

Con base en los resultados de mayor intensidad TL y OSL que se presentarán más adelante, se seleccionaron las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] como óptimas ya que éstas no presentaron segregación de la impureza. En el caso de la muestra de cromo se utilizó la zona transparente. Para fines de comparación también se continuó analizando la perovskita sin impureza, por lo cual, solo se presentan los espectros de absorción de los tres tipos de muestras mencionadas.

Como característica en común de las tres muestras es que la banda centrada en 275-277 nm es la primera en formarse (**Figura 3.9a-c**) y es la que mantiene la mayor absorción en el intervalo de irradiación analizado. La presencia de impurezas de tulio o cromo en las perovskitas modifica los valores de los máximos de absorción de los centros de color, esto es de esperarse ya que la introducción de impurezas cambia la periodicidad de la red cristalina a corto y largo alcance, es decir, la simetría del sistema disminuye.

En la **Figura 3.9a-c**, se observa que en los espectros de las tres muestras analizadas la banda F es la primera en formarse, después le siguen las bandas F_2 o F_3 , la formación de estas últimas depende tanto de la presencia de impurezas como del tipo de la muestra, con Tm o Cr. Es un hecho que conforme incrementa la ionización de las muestras el número de electrones libres aumenta, por lo que la formación de centros F_2 y F_3 es más notorio, se reduce la disponibilidad de sitios vacantes. En el caso de tulio, se observan las bandas F, F_2 y F_3 , y además otras dos bandas en 223 nm y 500 nm atribuidas a la presencia de la impureza a las que denotamos como F_A y F_B .^[25] Es probable que la impureza de tulio se encuentre rodeada por lo menos de un centro F, lo cual generaría las bandas F_A y F_B . Por otra parte, en el caso de cromo, se observa que la presencia de este ion inhibe parcialmente la absorción de la banda F_2 y totalmente la banda F_3 . La inhibición de las bandas de absorción de cromo puede estar relacionado con el hecho de que Cr^{3+} puede actuar tanto como trampa profunda de electrones como trampa profunda de huecos.^[18] También en el caso de cromo se observó una banda en 217 nm, la cual denotamos como F_A , esta puede deberse a que un centro F tiene por lo menos un átomo de cromo cerca.

La presencia de impurezas genera estados mestaestables intermedios en la brecha energética entre la banda de conducción y la banda de valencia de las perovskitas, estos pueden actuar como trampas para electrones o como trampas para huecos. Por lo general, tulio (III) actúa como trampa para electrones mientras que cromo (III) tiene la dualidad de actuar como trampa profunda para huecos como para electrones. La presencia de tulio (III) y cromo (III)

3. Resultados

genera vacancias catiónicas como medio de compensación de la neutralidad eléctrica de la perovskita. Por otra parte, es en el proceso de irradiación cuando se generan vacancias aniónicas, y en estos sitios eléctricamente positivos es donde un electrón puede ser retenido como medio compensador de la neutralidad eléctrica de la red, formando así centros de color. Como se observó en los espectros de la **Figura 3.9**, el efecto principal de la radiación ionizante gamma es la formación de centros de color, que con el equipo utilizado fueron detectables a partir de 100 Gy en este caso. Por lo tanto, como se verá más adelante estos centros participaron en el proceso de luminiscencia estimulada, térmica u ópticamente.

En los cristales irradiados se observó que a 100 Gy se formó la banda de centros F o al menos se hizo detectable, pero que es cuestión de tiempo que estos centros se relajen y formen agregados de centros F principalmente los centros F_2 . Lo anterior se observó al comparar los espectros de absorción de los cristales irradiados a 100 Gy cuando la medición se realiza lo más pronto posible y después de dos horas de haber irradiado las muestras. En el primer caso solo está presente la banda de centros F y en el segundo caso sigue presente la banda F y aparece la banda de F_2 . Si bien el incremento de la dosis de irradiación, dosis mayores a 100 Gy, favorece la formación de agregados de centros de color, la relajación de los centros F también contribuye a su formación.

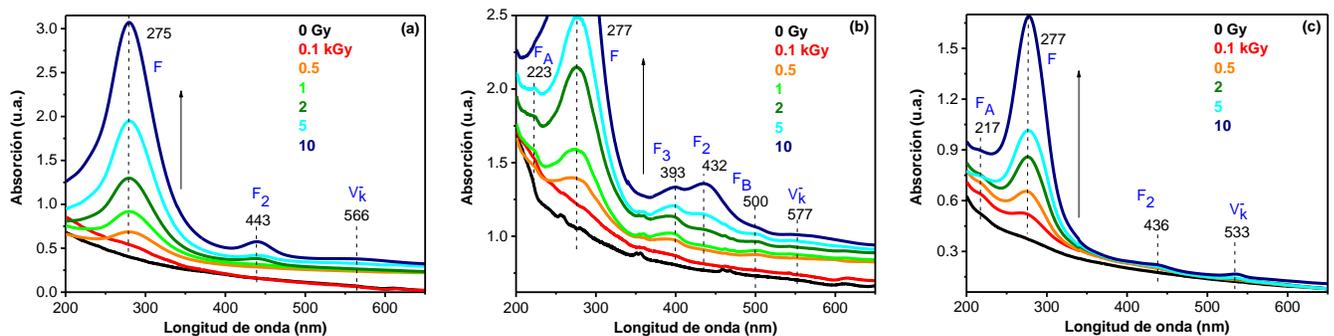


Figura 3.9. Espectros de absorción de policristales irradiados con gammas de ^{60}Co en el intervalo de 100 Gy-10 kGy, incluyendo la de referencia (0 Gy, indica sin irradiar). En (a) KMgF_3 sin impureza, en (b) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol], y (c) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol].

En el caso de la banda identificada en el intervalo de 500-590 nm se observa una gran variación en el valor de su máximo, Riley y colaboradores (1970) la atribuyeron a la formación del centro F_2^+ , sin embargo, aceptaron no tener suficiente evidencia para confirmar lo anterior.^[87] Sardar y colaboradores también identificaron una banda de absorción en 550 nm de la cual mencionan era difícil su asignación.^[88] Por otra parte, Cheng Fang y colaboradores (2011) realizaron el análisis por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) de la estructura electrónica de la perovskita con presencia de vacancias de potasio (sitio V_k^-) y para una red perfecta de KMgF_3 .^[89] Encontraron que la presencia de sitios vacantes de potasio genera una banda de absorción ancha en 565 nm (2.2 eV). Las vacancias catiónicas generan un sitio eléctricamente negativo que puede actuar como trampa para huecos en el cristal. El valor de energía obtenido por Cheng Fang y colaboradores es muy cercano a los valores obtenidos en este trabajo, por lo

3. Resultados

que se puede sugerir que la presencia de vacancias de potasio aumenta en las perovskitas irradiadas, lo cual era de esperarse ya que se debe de preservar la neutralidad eléctrica de la red cristalina.

En la **Tabla 3.2** se presentan los centros de color identificados con sus respectivos valores de energía y longitud de onda, también se hace la comparación con los valores reportados. Es importante mencionar que no se identificó absorción de la banda F_3 en los espectros de la perovskita sin impureza, pero como se verá más adelante esta banda presentó emisión.

Tabla 3.2. Resumen de bandas de Absorción de los centros de color identificados en cristales irradiados de perovskitas.

Centro de color	Máximos de las bandas de absorción (nm)				
	Este trabajo	T.P.P. Hall [24]*	C.R. Riley [87]**	GU Hongen [27]***	Hiroki Sato [90]****
F	275	280	270	270	280
F_2	443	440	282, 445	445	280, 445
F_3	-	402	250, 395	320, 395	395
F_2^+	-	-	589	-	-
Bandas no identificadas	566	565	-	570	500

*Muestras irradiadas con rayos-X.

**Muestras irradiadas con gammas de ^{60}Co .

***Muestras irradiadas con electrones.

****Muestras irradiadas con rayos X.

Los cambios inducidos por la radiación ionizante gamma de ^{60}Co coinciden con lo reportado por otros grupos de investigación. Donde se ha identificado la formación de bandas debidas a centros de color, principalmente las que se denotan como F , F_2 y F_3 , así como bandas atribuidas a la generación de sitios vacantes de átomos de potasio.^[24,27,87,89,90] A pesar de que en los trabajos reportados se estudiaron muestras monocristalinas, los valores de los máximos de absorción son muy cercanos a los valores determinados en este trabajo de tesis en muestras policristalinas. Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos reportados corresponden al estudio de centros de color de KMgF_3 sin impureza.

Considerando las bandas debidas a centros de color y sitios V_{K}^- , se puede proponer un modelo de diagrama de energía como el presentado en la **Figura 3.10**, dado que la absorción depende en gran medida de la presencia de impurezas, así como la formación de otras bandas como la F_A . Para simplificar el diagrama solo se colocaron los valores de los máximos de las bandas de absorción de la perovskita sin impureza. Este diagrama ayuda a visualizar los estados intermedios que actúan como trampas para electrones que se sitúan entre la banda de valencia y la banda de conducción y que son generados por la presencia de los centros de color.

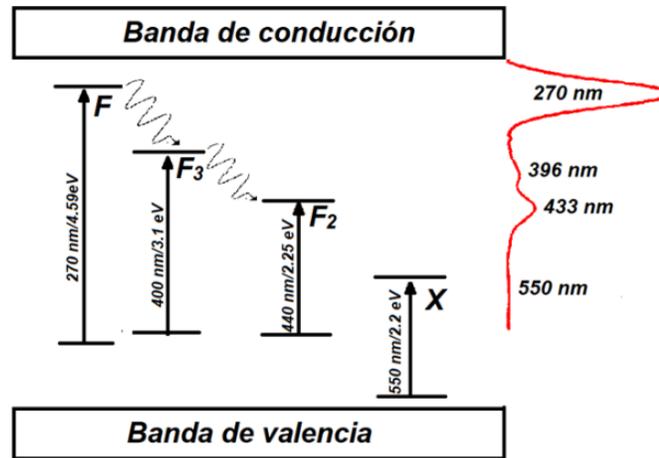


Figura 3.10. Modelo de diagrama de bandas propuesto a partir de los espectros de absorción experimentales, se ilustra en particular la presencia de centros de color que actúan como centros de atrapamiento de electrones en el cristal de la perovskita.

Adicionalmente, es importante mencionar que como consecuencia de la irradiación se observó una intensa fosforescencia en los cristales impurificados con tulio, esta emisión de color azul se observó en condiciones de oscuridad justo después de la irradiación. Este fenómeno de fosforescencia también fue reportado en el trabajo de Buzulutskov.^[42] En la sección de OSL se retomará el análisis de este fenómeno, el cual se estudió como emisión sin estimulación, mejor conocido como “Afterglow”.

3.5.2 Efecto del borrado óptico en policristales irradiados

La evaluación de la estabilidad de los centros de color cuando son iluminados con luz de longitudes de onda cercana a los máximos de absorción correlaciona con los resultados obtenidos en el análisis por OSL. Los agregados F_2 (con máximos entre 432 nm y 443 nm), estimulados con luz azul de 450 nm (2.7 eV), fueron ligeramente blanqueados al igual que las otras bandas de absorción. Para visualizar mejor el comportamiento de las bandas de absorción con respecto al borrado óptico con luz de 450 nm el área de cada banda se integró y los valores obtenidos se presentan en la **Figura 3.11**.

Al aumentar el tiempo de estimulación con luz de 450 nm disminuye la intensidad de la banda con máximo en 440 nm, banda denotada como centro F_2 . Al mismo tiempo se nota un ligero incremento en la banda de 390-401 nm (banda del centro F_3), así también, se incrementa la banda con máximo en 552-556 nm (V_k^-). Es probable que la iluminación con 450 nm estimule la liberación de electrones retenidos en el centro F_2 y posteriormente estos electrones queden atrapados en otras vacancias o defectos, modificando así la intensidad de las otras bandas de absorción. Como se verá más adelante, la estimulación con luz azul dio una mayor intensidad en las muestras analizadas por OSL, esto en comparación con la estimulación con luz verde e infrarroja. Esto indica que la luz azul estimula una mayor liberación de electrones que participan en el proceso de recombinación en los fenómenos de luminiscencia estimulada.

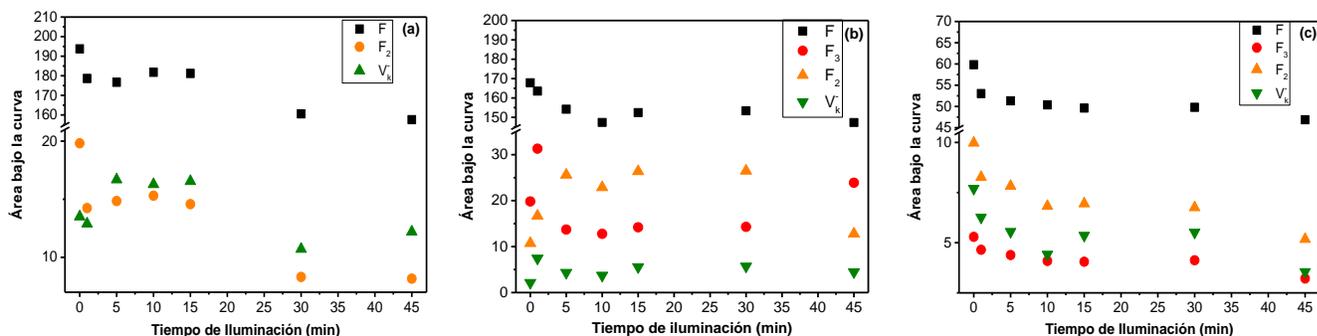


Figura 3.11. Comportamiento de los valores obtenidos al integrar el área de las bandas de absorción de los policristales irradiados con ^{60}Co a 10 kGy. En (a) KMgF_3 pura, (b) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y (c) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1 % mol]. Las muestras fueron iluminadas con un láser de diodo de luz azul de 450 nm (0, 1, 5, 10, 15, 30 y 45 min).

Como se observa en la **Figura 3.11b**, en el caso de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] de los valores de las áreas de las bandas se puede decir que presentan menos cambios que en KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. La muestra de KMgF_3 es la que presenta mayor inestabilidad ante la iluminación con luz azul de 450 nm. Es evidente que la presencia del tulio favorece la formación de centros F_3 ya que es en el espectro de este policristal donde esta banda se aprecia con mayor intensidad en comparación con los espectros de los policristales con cromo y sin impureza. Es probable que la presencia del tulio estabilice el centro F_3 en la red cristalina de la perovskita y por lo tanto, incremente el número de estos centros. La estimulación con 532 nm (2.33 eV) no modificó las bandas de absorción, éstas prácticamente se superponen después de los diferentes tiempos de blanqueo.

3.5.3 Efecto del borrado térmico en policristales irradiados

La evaluación de la estabilidad de los defectos inducidos por la irradiación se continuó a través de diferentes tratamientos térmicos, que sin duda tienen un efecto más fuerte que el borrado óptico. En este experimento se consideró como referencia la absorción óptica de los policristales irradiados a 10 kGy con ^{60}Co (espectros de color negro, **Figura 3.12**). Después de irradiar los policristales se les midió la TL (RT-450 °C) y posteriormente la absorción (espectros de color rojo), por último, los cristales fueron tratados térmicamente a 500 °C durante 5 minutos y la absorción se midió nuevamente (espectros de color naranja) (**Figura 3.12**). En el caso de las muestras que corresponden a las de la **Figura 3.12 a** y **b** se realizó otro tratamiento térmico a 550 °C durante 5 minutos (espectros de color verde). Este último se hizo debido a que no se logró borrar totalmente las bandas de absorción de las muestras de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol].

3. Resultados

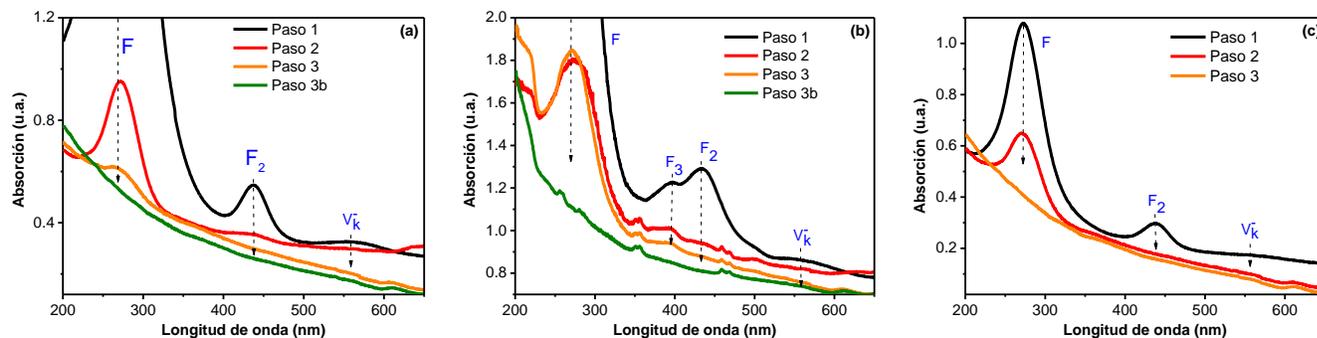


Figura 3.12. Espectros de absorción de policristales. En (a) KMgF_3 sin impureza, (b) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y (c) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1 % mol]. En los tres cristales se hace una comparación de los espectros cuando las muestras son irradiadas (paso 1), después de medir la TL (paso 2), y posterior al tratamiento térmico de las muestras (pasos 3 y 3b).

En la **Figura 3.12** es muy claro la presencia de las bandas atribuidas a los centros F , F_2 , F_3 y sitios V_k^- en los policristales irradiados a 10 kGy (espectros de color negro). Como características generales, después de medir la TL de los policristales la banda centrada en 270 nm debida mayoritariamente a centros F se mantiene, y la banda relacionada a sitios V_k^- se borra, es decir, estos últimos son sensibles al incremento de la temperatura en la medida TL. En el caso de las vacancias de potasio (V_k^-), su banda de absorción disminuye completamente, lo que sugiere que hay un reacomodo de los iones dentro de la perovskita durante el tratamiento térmico. Lo anterior es congruente con la teoría donde se sabe que al incrementar la temperatura de un sólido los iones que le conforman tienden a presentar movilidad dentro de la red.^[72] Además, de forma particular, las bandas de centros F_3 y F_2 se borran en los espectros de los policristales con tulio y sin impureza, los cuales por su agregación F son más inestables térmicamente. Por lo anterior, con la finalidad de encontrar la temperatura óptima de borrado de las muestras se decidió tratar térmicamente los cristales a 500 °C durante 5 minutos. En la **Figura 3.12 c** se observa que las bandas de centros de color del policristal de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1 % mol] se logran borrar con este tratamiento. Por otro lado, en la **Figura 3.12a y b**, se aprecia que es necesario aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 550 °C durante 5 minutos para lograr el borrado total de los centros de color de las muestras de KMgF_3 sin impureza y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. Con este experimento se puede concluir que la temperatura de lectura en TL, entre temperatura ambiente y 450 °C, no borra totalmente las bandas de absorción inducidas por la radiación ionizante. Por lo tanto, las temperaturas óptimas de tratamiento térmico de los policristales determinadas por absorción óptica son las siguientes: para KMgF_3 sin impureza y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] fue 550 °C durante 5 minutos, y para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1 % mol] fue de 500 °C durante 5 minutos. Es de llamar la atención que para la muestra de perovskita sin impureza intencional no se borra inmediatamente (después de la medida TL), probablemente sea debido a los defectos intrínsecos del fósforo que aún deben investigarse más a detalle. Otros autores han reportado que el borrado óptimo para las curvas de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$ [0.5 % mol] fue de 550 °C durante 60 minutos, y para $\text{KMgF}_3:\text{La}$ de 400 °C durante una hora.^[38,39]

3. Resultados

La determinación de las temperaturas óptimas de borrado de las bandas inducidas por la irradiación es de importancia en las mediciones de TL y OSL. En el fenómeno de termoluminiscencia las curvas de brillo pueden modificarse al realizar tratamientos térmicos en las muestras. Por ejemplo, una curva de brillo puede borrarse paulatinamente por medio de tratamientos térmicos parciales, esto se conoce como borrado térmico parcial. Su importancia radica en que se puede conocer la estabilidad térmica de cada uno de los picos que componen las curvas de TL, por lo tanto, de los defectos que las componen. Con la finalidad de determinar si hay alguna relación entre los cambios observados en los espectros de absorción y la TL, se realizó el mismo proceso de borrado térmico parcial de tales medidas.

Se hizo un segundo experimento para borrado paulatino de las diferentes bandas de absorción de los defectos inducidos por la radiación en muestras irradiadas a 5 kGy con gammas de ^{60}Co . Los tratamientos térmicos se realizaron cada 50 °C en el intervalo de 50-550 °C. Se consideró como referencia la medición de absorción de los cristales irradiados sin ningún tratamiento térmico. Para determinar el efecto de la temperatura, en la **Figura 3.13** se presenta el área integrada de las diferentes bandas de absorción en función de la temperatura de tratamiento térmico. Un aspecto general en las tres gráficas es que la banda F es la más estable, esta se borra paulatinamente con el incremento de temperatura del tratamiento térmico parcial. Esto se puede explicar al considerar que se espera que la interacción de un electrón en una vacancia aniónica sea más fuerte o de mayor atracción que en los otros centros de color donde participan más electrones y vacancias. Por otra parte, las bandas F_2 , F_3 y V_k^- presentan un comportamiento azaroso con el incremento de temperatura, este efecto también ha sido observado en cristales de haluros alcalinos.^[91]

El comportamiento de estas bandas se debe a que los centros de color tienen diferentes estabilidades térmicas por lo que a determinadas temperaturas pueden agregarse o disgregarse, es decir, son procesos reversibles, y los podemos expresar como reacciones reversibles: $2F \leftrightarrow F_2$ o $3F \leftrightarrow F_3$. La banda de sitios V_k^- es la menos estable térmicamente, se borra a 200 °C cuando las muestras están dopadas, y a mayor temperatura (400 °C) cuando no lo está. Es posible que existan agregados de vacancias en el fósforo sin dopar y se necesite mayor temperatura para disgregarlas lo cual provoque la disminución de su área integrada de las bandas de absorción.^[91]

El comportamiento de este tipo de bandas se puede explicar con el siguiente argumento. Conforme la temperatura del policristal incrementa, los iones que lo constituyen tienen más movilidad que a temperatura ambiente. Estos iones pueden reacomodarse, y es entonces donde iones en posiciones intersticiales pueden pasar a ocupar las posiciones que normalmente les corresponden en la red cristalina.

3. Resultados

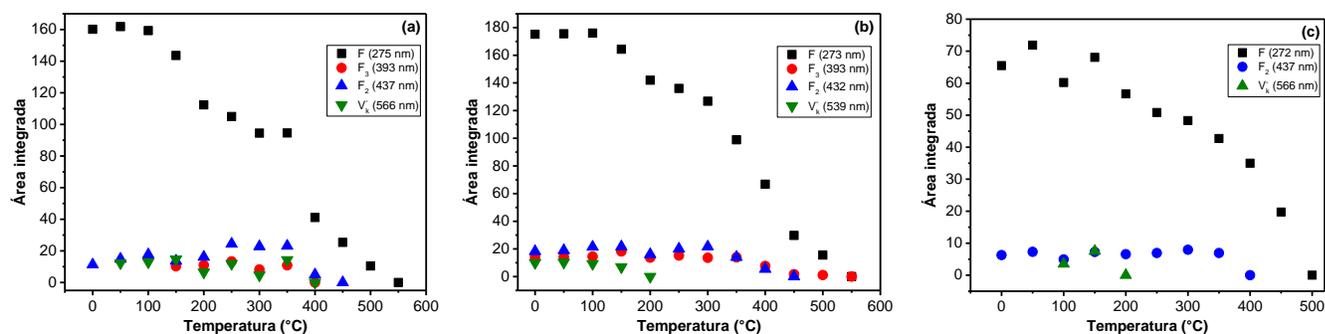


Figura 3.13. Variación del área de las bandas de absorción con la temperatura debida a tratamientos de borrado parcial. En (a) KMgF_3 sin impureza, (b) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y (c) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Los borrados térmicos parciales se realizaron durante 5 minutos cada 50 °C en el intervalo de 50-550 °C en muestras irradiadas a 10 kGy.

En el caso de la muestra sin impureza (**Figura 3.13 a**) el tratamiento térmico parcial de 150 °C genera la banda de agregados F_3 , la cual se borra a 400 °C, este hecho es consistente con el proceso de reatrapamiento de electrones en centros de color propuesto. Además, en el caso de la muestra con tulio, se aprecian ligeros cambios en las bandas de absorción, los dos hombros observados en 223 nm (F_A) y 500 nm (F_B) (**Figura 3.9b**) se van definiendo como bandas aisladas a medida que la temperatura de blanqueo se incrementa. Como se mencionó anteriormente, las bandas F_A y F_B pueden formarse por la interacción entre centros de color en particular el F y la impureza de tulio.^[25] Las temperaturas de blanqueo de los centros de color en este trabajo están dentro de los valores de temperatura reportados entre 500 °C y 600 °C.^[32,42]

3.6 Espectroscopía de Fotoluminiscencia

El análisis de las impurezas, así como los defectos inducidos por la radiación ionizante se continuó por fotoluminiscencia, donde se obtuvieron espectros de emisión. Esto se realizó considerando los máximos de las bandas de los espectros de absorción óptica, estos valores se consideraron en la excitación las muestras. Previo a las mediciones, se realizaron los respectivos tratamientos térmicos óptimos para el borrado de los policristales, esto con la finalidad de tener solo la emisión proveniente de la red cristalina o impurezas.

Se encontró que el policristal sin impureza no presenta emisión, esto es consistente con el espectro de absorción observado y con el valor de band gap reportado de 10.8 eV para la perovskita.^[21] En el caso del cristal de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol], se observó una banda de emisión de baja intensidad en 357 nm que corresponde a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ de tulio (III), esto cuando se excitó con longitudes de onda en el intervalo del UV (262 nm, 273 nm y 284 nm). La excitación en 356 nm produjo la emisión en 456 nm, que corresponde a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, estas emisiones coinciden con lo reportado por el grupo de Pyramidowicz para el tulio (III) en vidrios de fluorozirconio.^[93] Por otra parte, cuando se excitó a 458 nm, 610 nm y 791 nm no se observaron emisiones de la impureza de tulio. Del diagrama de Dieke^[71] se sabe que tulio tiene tres estados emisores, 3P_0 , 1D_2 y 1G_4 , en este trabajo se observaron emisiones al

3. Resultados

excitar indirectamente y directamente los estados 3P_0 y 1D_2 , pero no hubo emisión al excitar directamente el estado 1G_4 en los intervalos de 250-400 y 480-800 nm.

En el caso de la perovskita con cromo, al no tener un espectro de absorción experimental, no se logró realizar la excitación de este ion. Sin embargo, se consideraron los valores de absorción reportados en otros trabajos para tratar de excitar este ion, pero no se tuvo éxito. Esto se atribuye a que otros autores solo han observado la luminiscencia del cromo cuando se realizan mediciones a baja temperatura. [83,84]

3.6.1 Espectros de fotoluminiscencia de policristales irradiados

Una vez identificadas las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma se realizó la medición de la emisión de dichas bandas. Es importante determinar qué centros de color y qué estados electrónicos de las impurezas de tulio o cromo presentan fotoluminiscencia en la red de $KMgF_3$, es en el proceso de desexcitación donde las impurezas pueden participar en los fenómenos de la TL y OSL.

En la **Figura 3.14** se presentan los espectros de emisión de muestras irradiadas a 5 kGy con gammas de ^{60}Co . En general, se observaron bandas anchas de emisión cuando se excitó en las longitudes de onda de los respectivos máximos de absorción. Los valores de longitud de onda de los máximos de emisión se presentan en la **Tabla 3.3**, y para fines de comparación también se presentan los valores reportados por otros grupos.

Los espectros de emisión mostraron la presencia de bandas anchas, las cuales se asociaron a centros de color y vacancias de potasio (V_K^-). Como se puede apreciar en la **Tabla 3.3**, no está reportada la emisión del centro F. Sin embargo, en este trabajo se encontró que la excitación de la banda F produce emisiones asociadas a los centros F_2 y F_3 , esto en el policristal sin impureza, este efecto también fue apreciado en el trabajo de Hall. [24] El hecho de que en otros trabajos no se observaran estas emisiones se puede deber a la baja eficiencia de la luminiscencia del centro F o la ausencia virtual de la luminiscencia que parece estar relacionada a la formación de otros centros por un almacenamiento prolongado de los cristales o por la exposición de los cristales a luz ambiental.

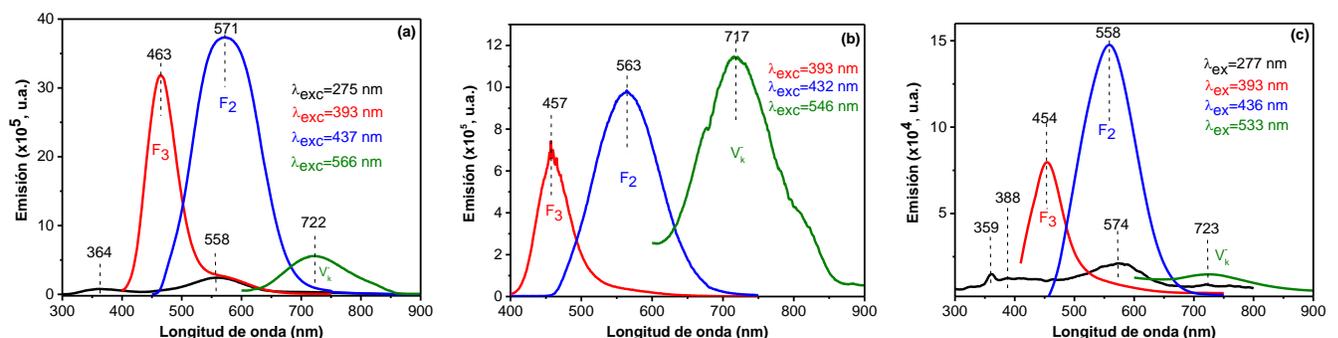


Figura 3.14. Espectros de emisión de muestras irradiadas a 5 kGy. (a) $KMgF_3$ sin impureza, (b) $KMgF_3:Tm$ [1.0 % mol] y (c) $KMgF_3:Cr$ [1.0 % mol].

3. Resultados

Tabla 3.3 Valores de los máximos de las bandas de emisión de centros de color de las perovskitas.

Centro de color	Emisión (nm)				
	KMgF ₃ :Tm	KMgF ₃ :Cr	KMgF ₃ sin impureza		
	Este trabajo			Riley ²⁶	Shkadarevich ²⁸
F	-	-	-	-	-
F ₂	563	558	571	590	566
F ₃	457	454	463	465	465
Otras bandas	577, 717	723	722	750	760

En el caso del policristal con tulio (**Figura 3.15a**) se observó que la irradiación favoreció la emisión de tulio (III). El incremento de la emisión azul en 457 nm se vio favorecida al excitar la banda F, es decir, la emisión fue mediante la excitación no directa del estado ¹D₂ de tulio (III). Así también, el incremento de la dosis de irradiación hizo más notoria la emisión en el ultravioleta en 354 nm. Es probable que el mejoramiento en la emisión de tulio pueda deberse a un proceso de transferencia de energía entre el estado excitado del centro F y el estado emisor del tulio (III), ¹D₂. Cuando la banda F es excitada la transición 1s→2s tienen lugar. Es entonces en el proceso de desexcitación donde se lleva a cabo el proceso de transferencia de energía del centro F al nivel ¹D₂ del tulio, esto se representa en el diagrama de energía de la **Figura 3.15**. Cabe destacar que este nivel de energía de tulio es un nivel emisor. Después de la excitación, el tulio regresa a su estado basal de forma radiativa, se lleva a cabo la emisión desde el nivel ¹D₂ hacia los niveles energéticos ³F₄ y ³H₆, que corresponden a las emisiones azul (457 nm) y UV (354 nm) observadas. El exceso de energía se libera cuando el tulio pasa a su estado basal por medio de la emisión de los fotones correspondientes, los cuales participan en el proceso de termoluminiscencia y que en particular están relacionados con el proceso de recombinación del pico TL con máximo en 420 °C. En las curvas de brillo, diferentes cambios en intensidad de los picos TL están asociados a la presencia de tulio y a los centros de color, estas observaciones son consistentes con los espectros de absorción y emisión obtenidos para la muestra de KMgF₃:Tm [1.0 % mol].

En el caso de la emisión azul, se observan cuatro líneas laterales a la emisión principal con máximo en 457 nm (**Figura 3.15a**), estas líneas han sido atribuidas a emisiones vibrónicas y posible acoplamiento espín orbita.^[94] En el caso de KMgF₃:Eu²⁺ la presencia de más de tres líneas vibrónicas, las cuales son esperadas para un sitio cúbico, muestran que la impureza ocupa más de un sitio dentro de la red. Como se sabe la simetría de un sitio puede modificarse por la presencia de defectos, así como de sitios vacantes e impurezas.

Adicionalmente, en el caso de la muestra de KMgF₃:Tm [1.0 % mol], se irradió a 0.1, 0.5, 1, 2, 5 y 10 kGy para apreciar el efecto del incremento de la dosis en la fotoluminiscencia, en particular se encontró que en efecto hay un incremento de la emisión ($\lambda_{exc}=273$ nm) conforme aumenta la dosis de irradiación.

3. Resultados

La excitación en 465 nm y 424 nm resultó en la emisión en el intervalo del infrarrojo (**Figura 3.15b**), el máximo en 1134 nm se asoció a la transición electrónica entre los estados $^3F_3 \rightarrow ^3F_4$ de tulio.

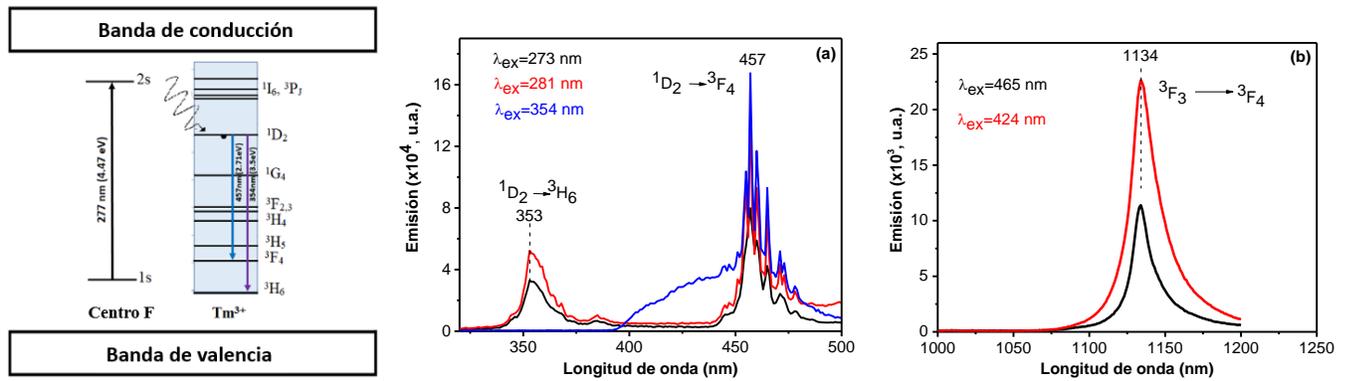


Figura 3.15. De lado izquierdo se presenta un diagrama de energía que representa la transferencia de energía del centro F al nivel energético 1D_2 del tulio (III) y subsecuente emisión en el azul y UV. Espectros de fotoluminiscencia de $KMgF_3:Tm$ [1.0 % mol] irradiada a 5 kGy. En (a) se observan las emisiones de tulio (III) en el UV y azul, y en (b) la emisión en el IR.

La excitación de la banda V_k^- mostró emisión en 722 nm, 710 nm y 717 nm para las muestras sin impureza, con cromo y tulio, cuando λ_{ex} fue 566 nm y 539 nm. Riley reportó la banda de emisión en 750 nm cuando se excitaba en 577 nm a 77 K.^[26] Shkadarevich y colaboradores reportaron el máximo de emisión en 760 nm a temperatura ambiente y éste presentó un corrimiento hacia el azul de 75 nm a 4.2 K, en ambos casos se excitó en 575 nm.^[28] Sin embargo, en estos trabajos no se menciona a qué se debe la presencia de esta banda. Por otra parte, el estudio teórico basado en teoría de los funcionales de la densidad por Chen Fang y colaboradores sugiere que una red perfecta de $KMgF_3$ no presenta absorción en el intervalo visible, y que la presencia de sitios vacantes de potasio (V_k^-) presenta absorción óptica resultando en la formación de una banda de absorción con máximo en 566 nm.^[90] Este análisis teórico se ajusta a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Como se mencionó anteriormente, si la presencia de tulio genera más sitios vacantes (V_k^-) en $KMgF_3$ su emisión puede ser mayor que en el caso de la muestra sin impureza y con cromo, este efecto también es observado en la **Figura 3.14**.

Los espectros de emisión obtenidos también fueron útiles para hacer la selección de los filtros a utilizar en las mediciones de OSL. Es deseable utilizar un filtro que deje pasar la mayor cantidad de luz proveniente de las muestras y que filtre la longitud de onda de excitación.

Con los análisis de absorción óptica y emisión realizados a los policristales se sugiere que las curvas de brillo obtenidas que se presentarán más adelante se deben principalmente a centros de color (F, F_2 y F_3), estos pueden participar en el proceso de recombinación como donadores de electrones. En el caso de la impureza de tulio, este ion puede actuar como trampa para electrones, una vez excitado, los fotones que emite en su proceso de desexcitación participan en el proceso de recombinación, contribuyendo en la formación de las curvas de brillo. Con los diferentes

análisis realizados en este trabajo, no se encontró evidencia de la reducción del tulio ($Tm^{3+} + e^- \rightarrow Tm^{2+}$), sin embargo, es probable que la especie reducida tenga un tiempo de vida muy corto. Esto significa que la reducción tiene lugar en un intervalo de tiempo donde es imperceptible su medición con los equipos utilizados, sería adecuado utilizar equipos más sensibles para seguir investigando el efecto de la irradiación sobre el tulio. También sería conveniente realizar mediciones a baja temperatura, a 77 K o 4 K con la finalidad de observar la reducción del tulio (III). Como se mencionó anteriormente en el caso de cromo es necesario realizar mediciones a baja temperatura con la finalidad de lograr observar tanto la absorción como la emisión de este ion impureza en la red de la perovskita.

Los resultados de emisión obtenidos coinciden con lo reportado por otros grupos, sin embargo, hay ligeros corrimientos de las bandas que probablemente se deban a la presencia de impurezas de tulio y cromo, así también, a que las muestras utilizadas en este trabajo son policristalinas.

Es importante determinar que defectos emiten, ya que esto nos dará información sobre su participación en la formación de las curvas de brillo de las perovskitas.

3.6.2 Borrado térmico de las bandas de emisión

Continuando con las mediciones de emisión de muestras irradiadas, se analizó el efecto de la temperatura de borrado. El borrado paulatino de las bandas de emisión de los centros de color se realizó con la finalidad de tener más información sobre la banda situada entre 300-450 nm cuando $\lambda_{exc}=275$ nm y 272 nm. Se irradió a 5 kGy, después se hicieron borrados térmicos parciales a 100, 200, 300, 400 y 500 °C durante 5 minutos, se consideró como referencia los espectros de emisión sin blanqueo. Este experimento solo se realizó para el policristal de $KMgF_3$ sin impureza ya que fue en esta muestra donde se definió la banda en 363 nm. Además, solo se utilizó esta muestra porque no se tendría interferencia con probables emisiones de las impurezas de tulio y cromo, los espectros de emisión se presentan en la **Figura 3.16**. Se observa que cuando la temperatura de borrado térmico es de 300 °C se borran las bandas con máximos en 374 nm y 708 nm (**Figura 3.16a**) permaneciendo e incrementando la banda identificada como F_2 , con máximo en 552 nm; a 500 °C se borra la banda de F_2 y se aprecia nuevamente la banda con máximo en 374 nm. Este efecto concuerda con la propuesta de que durante los tratamientos térmicos se lleva a cabo procesos de agregación de centros F, lo cual se observó inicialmente por absorción óptica (**Figura 3.16b**). Es importante notar que a 500 °C prácticamente se mantiene presente la banda de emisión en 374 nm y la banda de absorción de centros F (**Figura 3.16a y b**), esto sugiere que la excitación de la banda F, con $\lambda_{exc}=275$ nm, produce su emisión en 374 nm.

En 200 °C se tiene el máximo de emisión de las bandas debidas a los F_2 , F_3 y V_k^- y a 500 °C se borran por completo las bandas F_2 y F_3 (**Figura 3.16c-e**). En el caso de la banda de emisión debida a los V_k^- el borrado a 300 °C produce su disminución drástica y corrimiento hacia menor longitud de onda, en el respectivo espectro de absorción la banda V_k^- prácticamente no se observa después del mismo borrado a 300 °C (**Figura 3.16b**).

3. Resultados

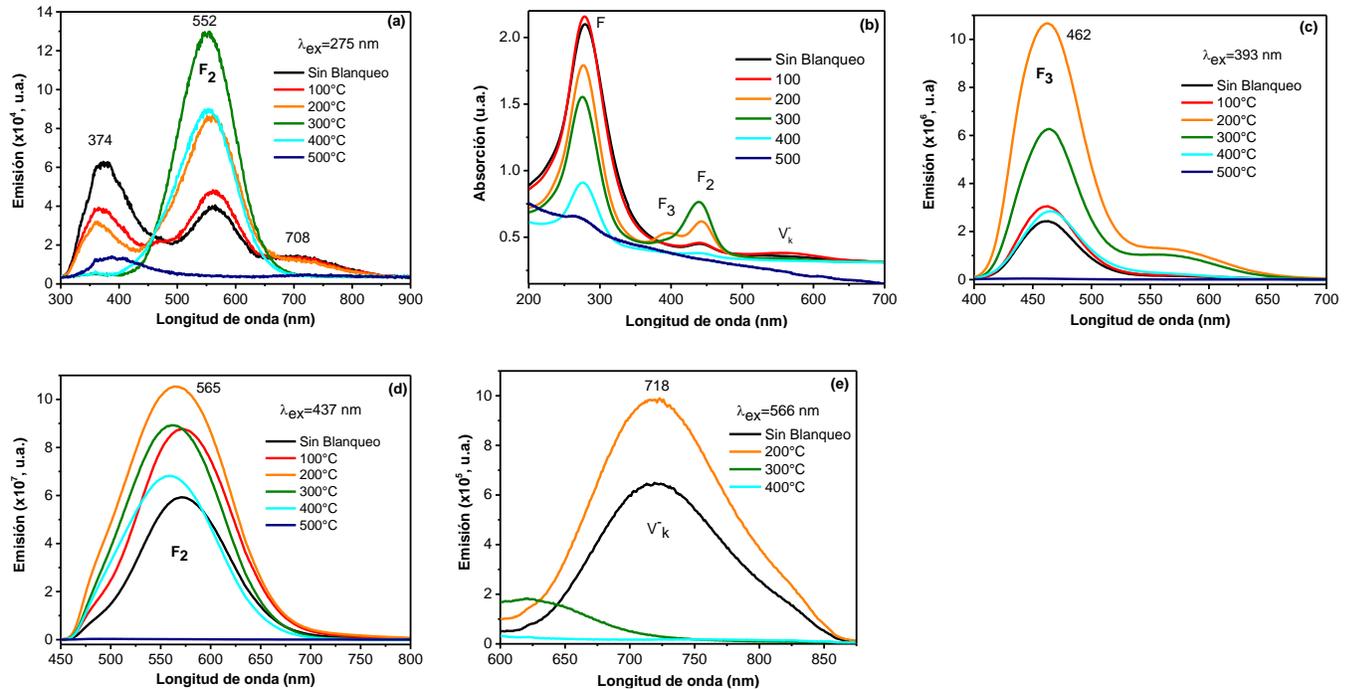


Figura 3.16 Efecto del borrado térmico parcial en KMgF_3 sin impurezas irradiado a 5 kGy. (a), (c), (d) y (e) espectros de emisión a diferentes λ de excitación, (b) espectro de absorción después de irradiar a 5 kGy. Las temperaturas indicadas corresponden a las temperaturas de borrado durante 5 minutos.

3.7 Luminiscencia Térmicamente Estimulada

3.7.1 Análisis de la estructura de las curvas de brillo

Esta sección inicia presentando las curvas de brillo de las muestras policristalinas en polvo obtenidas a 800 °C durante 4 horas, las cuales se irradiaron a dosis relativamente bajas (mGy) con una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. El análisis de la forma de las curvas de brillo de estas muestras sirvió para determinar las concentraciones óptimas de impureza en las perovskitas que fueron obtenidas a 1130 °C durante 1 hora.

En la muestra de KMgF_3 sin impureza se observa una curva de brillo con tres picos definidos con máximos en 98 °C, 150 °C y 228 °C (**Figura 3.17a**). En el caso de las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ las curvas de brillo también presentan diferentes máximos centrados en 74 °C, 101 °C, 150 °C y 220 °C a la dosis de 5 mGy. La intensidad TL incrementa conforme la concentración de tulio es mayor, siendo la muestra con 3.0 % mol Tm la de mayor intensidad TL, esto se aprecia claramente en la gráfica del área bajo la curva integrada en función de la concentración de impureza de tulio (**Figura 3.17b**).

Por otra parte, en el caso de las muestras impurificadas con cromo las curvas de brillo también presentan diferentes máximos a la dosis de 100 mGy, estos se encuentran en 71 °C, 113 °C y 154 °C (**Figura 3.17c**). La intensidad TL

3. Resultados

incrementa conforme la concentración de cromo se reduce, siendo la muestra con 0.1 % mol Cr la de mayor intensidad TL, esto se aprecia claramente del área bajo la curva integrada en función de la concentración de impureza de cromo (**Figura 3.17d**). En el caso de la muestra con 0.05 % Cr, la curva de brillo tiende a parecerse a la curva de brillo de la muestra sin impureza, aunque con intensidad de los picos TL variables. Es evidente que la disminución en intensidad TL que presentan las muestras con cromo se debe al efecto de la concentración, esto se conoce como “quenching” por concentración. Al incrementar la concentración de cromo en KMgF_3 la probabilidad de que los iones de cromo se encuentren más cerca incrementa, es factible que se lleve a cabo transferencia de energía entre los átomos de cromo. Como se mencionó en la sección de fundamentos, los metales de transición son más susceptibles a ser afectados por su entorno en un sólido en comparación con los lantánidos, los cuales prácticamente no son afectados por el entorno donde se encuentran. La complejidad de Cr^{3+} en KMgF_3 es que cuando cromo ocupa la posición de magnesio, se requiere de una compensación de la carga, la impureza puede ocupar posiciones de menor simetría, dependiendo del mecanismo de compensación de la carga.^[95]

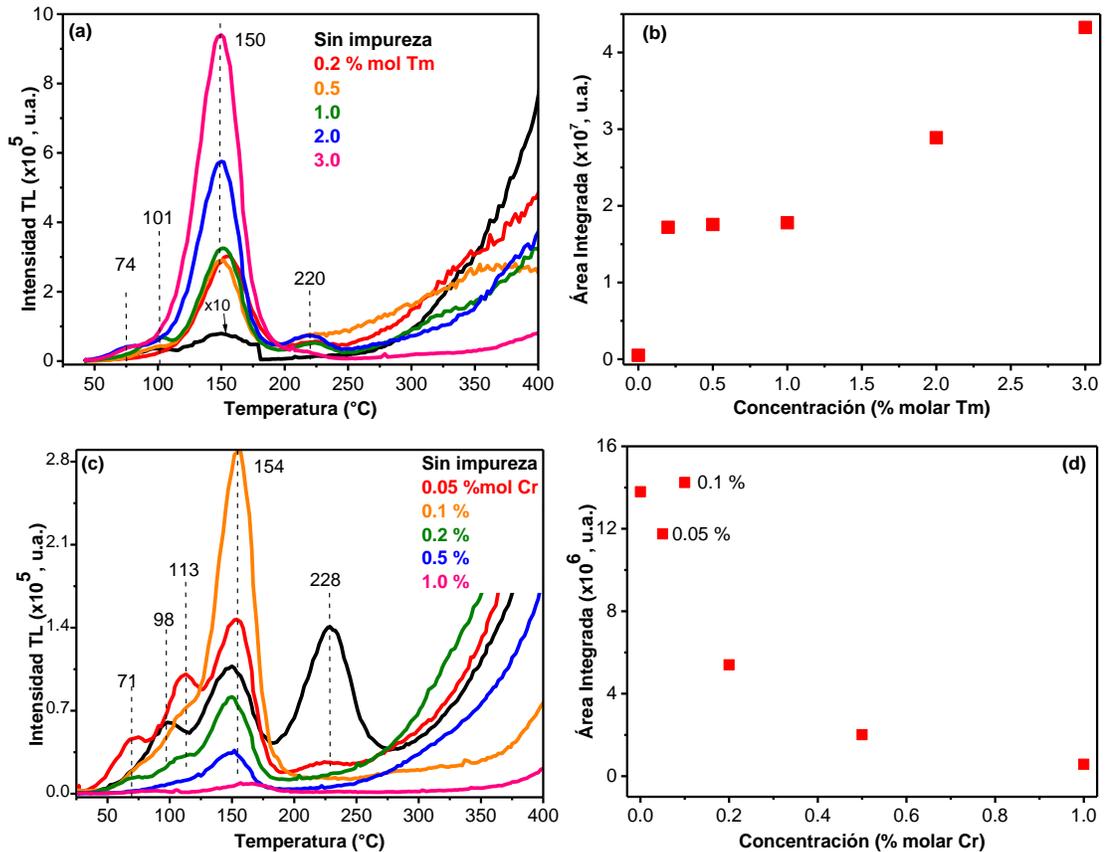


Figura 3.17. Curvas de brillo y áreas de las perovskitas sintetizadas a 800 °C durante 4 horas (se integró de 30-270 °C). (a) KMgF_3 con y sin tulio a diferentes concentraciones e irradiadas a 5 mGy, en (b) se presenta el área de las curvas de brillo integrada en función de la concentración de tulio. (c) KMgF_3 impurificada a diferentes concentraciones de cromo e irradiadas a 100 mGy, en (d) se presenta el área de las curvas de brillo integrada en función de la concentración de cromo. Las muestras se irradiaron con una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

3. Resultados

De acuerdo con los resultados de SEM, en las micrografías de las muestras impurificadas con tulio obtenidas a 800 °C, se observó segregación de la impureza. Considerando lo anterior y que la forma de las curvas de brillo se mantiene en las diferentes muestras con tulio, se seleccionaron perovskitas con 1.0, 2.0 y 3.0 % mol de Tm, estas muestras se prepararon a 1130 °C durante una hora. El propósito de incrementar la temperatura en la síntesis fue mejorar la incorporación de la impureza en la red cristalina de la perovskita, incrementar el tamaño de la cristalita y disminuir la cantidad de fronteras de grano. La obtención de policristales con tamaño de grano milimétrico (0.3-0.6 mm) permitió que algunas mediciones fueran más sencillas de realizar, ya que es más fácil manipular muestras relativamente grandes que polvos.

En los mapeos obtenidos en el análisis de SEM-EDS, se observó homogeneidad en la distribución de cromo y se determinó la presencia de oxígeno que también estuvo distribuido homogéneamente en la muestra analizada. Cabe destacar que este análisis solo se realizó para la muestra con 1.0 % mol de cromo, a concentraciones menores no se detectó esta impureza. Se seleccionaron las perovskitas con 0.1, 0.5 y 1.0 % mol de Cr, estas muestras se prepararon a 1130 °C durante una hora. Adicionalmente, para comparar los cambios generados por la presencia de las impurezas de tulio y cromo se preparó la muestra de KMgF_3 sin impureza.

Las curvas de brillo de las muestras obtenidas a 1130 °C durante una hora se presentan en la **Figura 3.18**, las curvas se normalizaron con respecto a la masa debido a que los policristales tuvieron masas diferentes entre sí. En el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ (**Figura 3.18a**) se observa que la forma de las curvas de brillo se mantiene en las tres muestras, y la intensidad de los picos varía en comparación con las intensidades de las muestras obtenidas a 800 °C. La posición de los picos TL se mantienen, pero estos tienden a desfasarse conforme incrementa la concentración de tulio y se ensanchan por lo que se aprecian curvas más amplias, esto se debe a la presencia de varias trampas. El primer pico TL, situado entre 40 y 120 °C, es el de mayor intensidad en los tres casos cuando se irradió a 100 Gy. Este tipo de picos es no deseable ya que se deben a trampas poco profundas principalmente, las cuales pueden recombinarse rápidamente a temperatura ambiente, por lo que las muestras presentarán un “fading” significativo como se verá más adelante. Entre 100 °C y 200 °C se observan diferentes picos TL con máximos en 146 °C, 196 °C y 220 °C, estos se definen mejor en la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. Para las muestras con concentraciones de tulio de 2 y 3 % molar el pico TL en 146 °C se observa como un hombro del primer pico, y los picos en 196 °C y 220 °C forman una envolvente. Entre 320 °C y 520 °C se aprecia un pico TL en las tres muestras cuyo máximo varía entre 338 °C y 446 °C, donde a mayor concentración de tulio el máximo se desfasa a mayor temperatura. Este pico TL es muy ancho lo cual sugiere la presencia de varias trampas, es decir, diferentes picos traslapados.

Si bien los policristales con tulio sintetizados a 800 °C presentaron picos TL con baja intensidad en 74 °C y 101 °C. En los policristales con tulio sintetizados a 1130 °C se observó que el primer pico TL con máximo en 82 °C es de mayor intensidad, se determinó seguir analizando por TL la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. Esto debido a que en los policristales sintetizados a 1130 °C se activaron trampas más profundas las cuales requieren energías de

3. Resultados

activación mayores, generando picos TL a mayor temperatura en las curvas de brillo. Así también, se eligió $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] ya que en su curva de brillo se definen mejor los picos TL y de acuerdo a su análisis por DRX este no presenta otras fases producto de la concentración de tulio.

La muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] presenta en su curva de brillo los siguientes picos TL: pico 1 ($T_{\text{max}}=110$ °C), pico 2 ($T_{\text{max}}=146$ °C), pico 3 ($T_{\text{max}}=196$ °C), pico 4 ($T_{\text{max}}=220$ °C), pico 5 ($T_{\text{max}}=357$ °C) y pico 6 ($T_{\text{max}}=438$ °C) (**Figura 3.18a**).

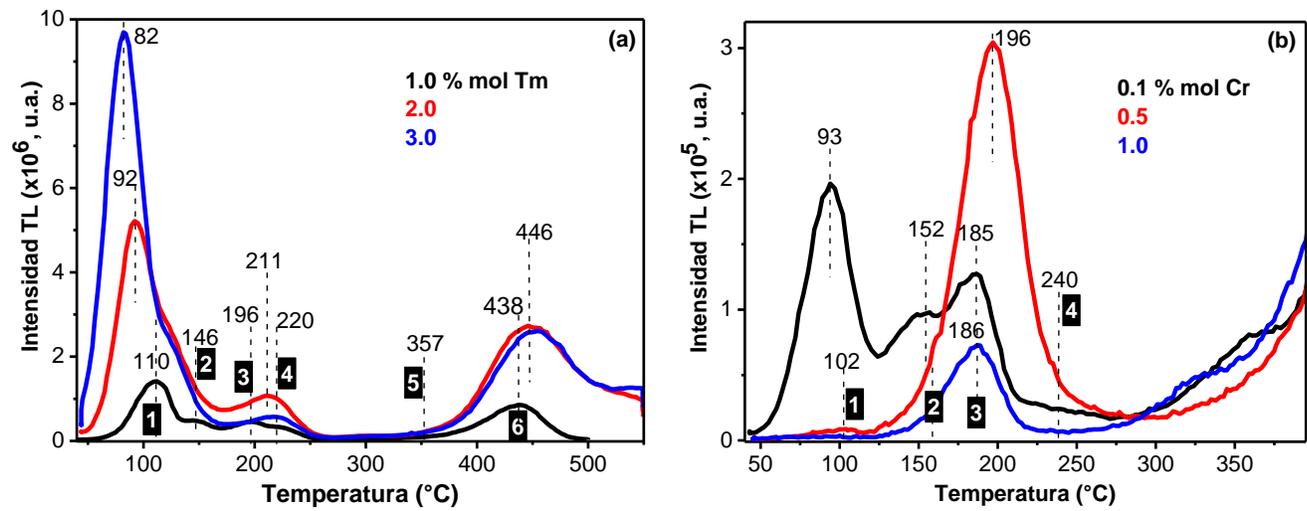


Figura 3.18 Curvas de brillo de las perovskitas obtenidas a 1130 °C durante 1 hora. En (a) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0, 2.0 y 3.0 % mol] se irradió a 100 Gy con gammas de ^{60}Co , y en (b) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1, 0.5 y 1.0 % mol] se irradió a 5 Gy con gammas de ^{60}Co . En ambos casos las curvas de brillo se normalizaron con respecto a la masa. En las gráficas se etiquetaron numéricamente los picos TL identificados.

En el caso de las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ (**Figura 3.18b**) sintetizadas a 1130 °C también se favoreció la activación de trampas profundas, ya que en las curvas de brillo el pico con máximo entre 186-196 °C es el de mayor intensidad, esto en comparación con las curvas de brillo de las muestras sintetizadas a 800 °C. La curva de brillo de la muestra con cromo 0.1 % mol es similar a la observada para la muestra sin impureza. Cuando la concentración de cromo incrementa a 0.5 y 1.0 % molar la intensidad de los picos TL cambia con respecto al observado para la muestra con 0.1 % mol de cromo, sin embargo, hay cierta correspondencia en algunos de los picos TL. Las muestras con 0.5 y 1.0 % molar de cromo presentan la misma curva de brillo pero con un ligero cambio en la intensidad, siendo la muestra con 0.5 % de cromo la de mayor. Este comportamiento ya se había apreciado en las muestras sintetizadas a 800 °C (**Figura 3.17c**). La curva de brillo de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] presenta los siguientes picos TL: pico 1 ($T_{\text{max}}=102$ °C), pico 2 ($T_{\text{max}}=152$ °C), pico 3 ($T_{\text{max}}=186$ °C), pico 4 ($T_{\text{max}}=240$ °C), a dosis altas el pico 4 se corre a 270 °C y se define el pico 5 ($T_{\text{max}}=373$ °C). El pico 1 es de muy baja intensidad y su posición a menor temperatura en la curva de brillo genera que se borre incluso a temperatura ambiente y en cuestión de minutos como se verá en otras secciones. El segundo pico TL ensancha el pico 3 ya que hay traslape entre ambos, este último se

3. Resultados

encuentra entre 125-250 °C, es más estable y el de mayor intensidad TL, este tipo de picos son los que se desea tener en TL ya que está bien definido. A pesar de que la muestra con 0.5 % de cromo tiene mayor intensidad TL, se decidió seleccionar la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] para continuar con su estudio termoluminiscente, esto para fines de comparación con la muestra con 1.0 % molar de tulio. La estructura de las curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] dio como resultado un bajo “fading” como se verá más adelante.

En la perovskitas impurificadas con tulio y cromo es evidente la generación de trampas en el gap del material y algunas de estas trampas ya se hacían notar en las curvas de brillo de la muestra sin impureza. En la perovskita sin impureza se observan por lo menos tres picos en las curva de brillo, esto se debe a que termodinámicamente los sistemas tienden al desorden, por lo que la presencia de sitios vacantes, átomos intersticiales y otras impurezas son inevitables. La presencia de impurezas ópticamente activas como tulio y cromo generó trampas adicionales en el gap de la perovskita, por la forma ancha de algunos de los picos se sugiere que hay traslape entre trampas de la perovskita y las trampas generadas por las impurezas. Esto es más notorio en los picos TL situados a menor temperatura en las curvas de brillo, y como se verá más adelante en el análisis de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$, no se logró hacer una identificación clara del número de picos ya que se aprecia un continuo de los valores en las gráficas de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$, que están asociados a trampas de baja energía de activación.

3.7.2 Respuesta TL a la radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Considerando la información obtenida del análisis de borrado térmico de las bandas de absorción óptica (Sección 4.5.3), las muestras fueron tratadas térmicamente antes de cada irradiación para asegurar la misma disponibilidad de las trampas. KMgF_3 sin impureza y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] tuvieron un tratamiento térmico de 550 °C durante 5 minutos, y 500 °C durante 5 minutos para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. La irradiación de las muestras se inició a dosis bajas, en el intervalo de 5 mGy-1 Gy, para lo cual se utilizó una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Las curvas de brillo presentaron un crecimiento lineal en función de la dosis de irradiación (**Figura 3.19a-b**), la linealidad (**Figura 3.19c y d**) tuvo valores de correlación de 0.998. En la muestra sin impureza se observan tres picos TL con máximos en 70 °C (pico 1, de muy baja intensidad), 102 °C (pico 2), 148 °C (pico 3) y 200 °C (pico 4). Se puede decir que el pico 1 es característico de la red cristalina de la perovskita y está presente incluso en las muestras impurificadas.^[33]

En las curvas de brillo de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] (**Figura 3.19b**) se observa la formación de un quinto y sexto picos conforme incrementa la dosis de irradiación, el primero se ve como un hombro y el segundo pico se define mejor a 1 Gy. La irradiación a dosis bajas favorece el llenado de trampas superficiales debido a la insuficiente ionización, éstas forman los picos TL ubicados a menor temperatura (<100°C) en las curvas de brillo. Conforme la ionización incrementa habrá disponibilidad de las trampas más profundas de ocuparse que dan origen a picos TL ubicados a mayor temperatura. Los picos TL de mayor temperatura están relacionados a la presencia de

3. Resultados

impurezas de tulio y cromo, estas impurezas generan nuevos estados metaestables que sirven como trampas, por lo que se dice que estas impurezas activan trampas más profundas. Por lo tanto, se puede decir que por medio de la incorporación de impurezas de tulio y cromo se generaron trampas profundas en el band gap de la perovskita. Es evidente la formación de nuevos picos TL, así como el incremento de la intensidad de algunos picos ya presentes en la perovskita sin impureza debido a los defectos intrínsecos del fósforo que merecen mayor investigación.

En general, las muestras no presentaron saturación de sus trampas en el intervalo de 5 mGy-1 Gy con betas de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, por lo tanto, se continuó irradiando las muestras en otros intervalos utilizando radiación gamma de ^{60}Co .

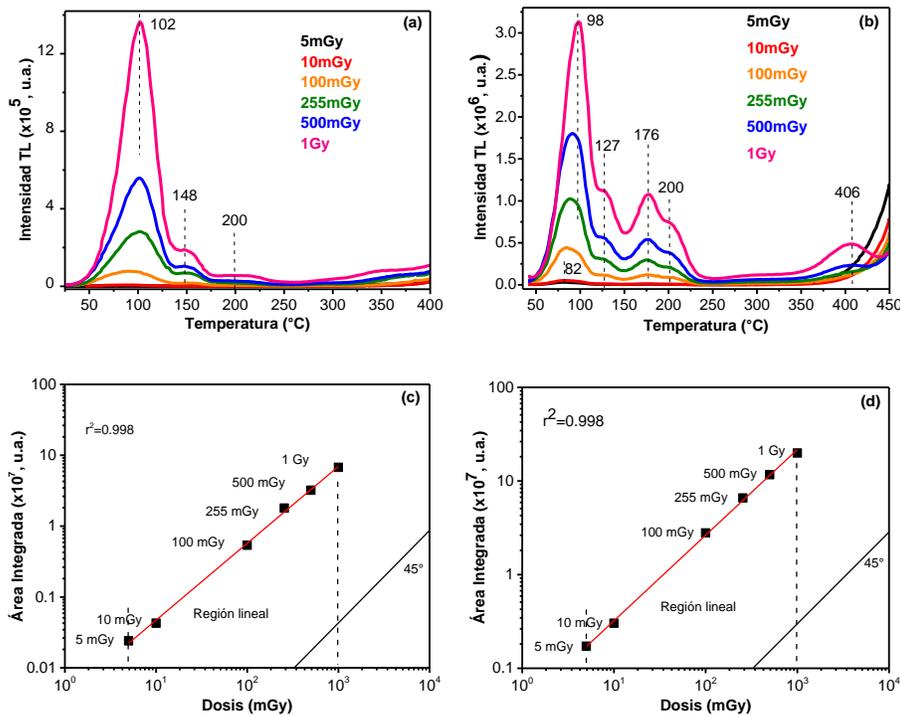


Figura 3.19 Curvas de brillo de las perovskitas irradiadas con una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. En (a) KMgF_3 sin impureza y en (c) se presenta la respuesta TL en función de la dosis. En (b) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y en (d) se presenta la respuesta TL en función de la dosis. En (c) y (d) se integró el área bajo las curvas TL y se graficó en función de la dosis hasta 1 Gy.

4.7.3 Respuesta TL a los fotones gamma de ^{60}Co .

La irradiación de las muestras se llevó a cabo utilizando dos diferentes irradiadores gamma con los cuales se cubrió un amplio intervalo de dosis medias y altas, esto permitió determinar las dosis a las cuales ocurre la saturación de la respuesta TL de las perovskitas.

Continuando con el análisis de las curvas de brillo obtenidas después de irradiar en el intervalo de 0.5-40 Gy. En el caso de la muestra de KMgF_3 sin impureza (**Figura 3.20a**) la forma de las curvas de brillo entre 25-250 °C mantiene la tendencia observada a dosis menores, en este intervalo se definen adicionalmente dos picos TL con máximos en

3. Resultados

296 °C (pico 5) y 363 °C (pico 6), no observados anteriormente con la radiación beta. Esto indica que trampas más profundas empiezan a ocuparse, por lo que se dice que son activadas. Se observa que a 40 Gy hay una disminución en la respuesta TL, esto lo podemos asociar al tiempo largo de aproximadamente 7 horas, que se necesitó para irradiar a esta dosis con la razón de dosis de 0.16 Gy/min. Durante la irradiación por tiempos prolongados se puede llevar a cabo la recombinación de algunas cargas, especialmente las que son atribuidas al primer pico TL en la curva de brillo. Por lo anterior, se decidió continuar irradiando con el irradiador Gammabeam 651PT con mayor razón de dosis (40 Gy/min) en otro intervalo mayor al de 0.5-40 Gy, hasta 10 kGy. La linealidad de la respuesta TL se aprecia en el intervalo de 0.5-30 Gy donde se obtiene un valor de correlación $r^2=0.997$ (**Figura 3.20b**).

Las curvas de brillo obtenidas en el intervalo de 30 Gy-1 kGy muestran que a partir de 200 Gy el pico 1 y 2 empiezan a saturarse. En cambio, los picos 3 y 4 continúan incrementando en intensidad sin observarse su saturación (**Figura 3.20c**), crecen considerable y prácticamente forman una envolvente donde ya no se distinguen por separado. El máximo del pico 5 se corre a menor temperatura y el pico 6 deja de observarse. Es decir, que las trampas existentes en el gap se van llenando con la ionización cada vez más alta de la dosis gamma, y el corrimiento del pico 5 es probable debido a la transferencia de cargas que ocurren entre trampas de mayor temperatura a las de menor.

La respuesta TL a la dosis de irradiación dejó de ser lineal, se encontró una etapa de saturación (**Figura 3.20d**) en el intervalo de 30 Gy-1 kGy dando evidencia de un comportamiento de saturación de las trampas que participan en la formación de las curvas de brillo. El efecto de saturación determina la respuesta a la dosis límite para un detector de radiación o dosímetro el cual es usualmente considerado como el 20 % del valor de saturación. Las mediciones que se hacen dentro del intervalo de saturación son afectadas por errores de variación en la respuesta baja ante dosis altas por lo que no es recomendado utilizar los detectores termoluminiscentes en estos intervalos de saturación.

Para fines de comparación con el análisis de absorción óptica y las curvas de brillo de muestras irradiadas, se continuó irradiando con gammas de ^{60}Co en el intervalo de 100 Gy-10 kGy. En este intervalo se identificaron las bandas de centros de color por lo cual fue importante observar los cambios en las curvas de brillo. En este intervalo se confirma la saturación de las trampas en la perovskita o la respuesta TL a dosis altas.

En la **Figura 3.20e** se observan cambios drásticos en la intensidad de los picos 3 (129 °C) y 4 (196 °C), estos pasan a ser los de mayor intensidad en la curva de brillo, los picos 1 y 2 quedan bajo la envolvente del pico 3. EL pico 5 se aprecia como un hombro y el pico 6 vuelve a observarse. A estas dosis siguen llenándose trampas más profundas ya que el pico 6 incrementa en intensidad y se ensancha, probablemente debido a la competencia entre liberación y posible reatrapamiento de cargas entre trampas profundas, situación interesante de investigarse. La variación del área integrada de las curvas de brillo en función de la dosis se presenta en la **Figura 3.20f**. Es importante mencionar que se sabe que en sí misma la red de la perovskita presenta defectos que generan estados metaestables que sirven como trampas de cargas, por lo cual pueden presentar el fenómeno de termoluminiscencia. Si bien la

3. Resultados

muestra KMgF_3 sin impureza presenta TL, su respuesta presenta un comportamiento azaroso en el llenado y vaciado de sus trampas, como consecuencia presenta linealidad de su respuesta TL hasta 30 Gy.

Las diferencias en intensidad TL donde la **Figura 3.20a** tiene mayor intensidad que en la **Figura 3.20b** y **c** se debe a que en estas últimas se utilizó un filtro atenuador 1:1000 de densidad neutra para evitar la saturación del tubo fotomultiplicador del equipo Harshaw TLD.

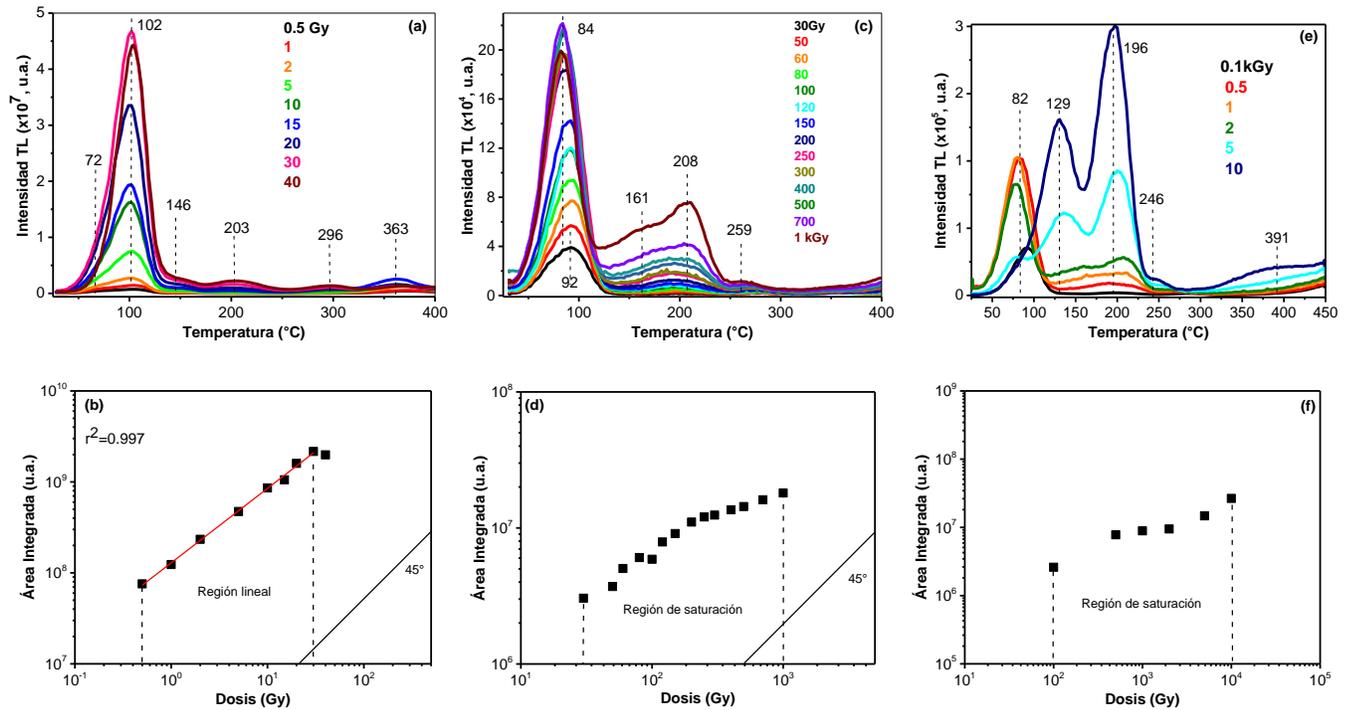


Figura 3.20 (a)-(c) Curvas de brillo de muestras irradiadas de KMgF_3 sin impureza. Se irradió con gammas de ^{60}Co , (a) entre 0.5-40 Gy en un irradiador Gammacell-200, en (c) entre 30 Gy -1 kGy y (e) entre 0.1 kGy -10 kGy en posiciones diferentes dentro del irradiador Gammabeam 651PT. (b), (d) y (f) es el área integrada de las curvas de brillo de (a), (c) y (e), respectivamente. En las medidas de (c) y (e) se utilizó un filtro atenuador 1:1000 de densidad neutra para evitar la saturación del tubo fotomultiplicador del equipo Harshaw TLD.

A continuación, se presenta el análisis de la perovskita impurificada con tulio, en particular la muestra etiquetada como $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] (**Figura 3.21a-f**), la forma y número de picos TL de las curvas de brillo se mantuvo acorde a la tendencia observada en la irradiación con betas (**Figura 3.19b**). En el intervalo de 0.5-40 Gy se definió el pico 6, esto indica que trampas más profundas empezaron a llenarse (**Figura 3.21a**). Este pico también se había observado en la muestra sin impureza y es muy probable que la presencia de tulio haya activado estas trampas de mayor energía de activación. También se observó que a 40 Gy hay una disminución en la intensidad TL del primer pico de la curva de brillo, pero como se mencionó anteriormente esto se debe al efecto del tiempo prolongado de irradiación. La linealidad de la respuesta TL se aprecia en el intervalo de 0.5-40 Gy donde se obtuvo un valor de

3. Resultados

correlación $r^2=0.995$ (**Figura 3.21b**). A partir de este resultado, el análisis de la linealidad se continuó en el intervalo de 30-1 kGy (**Figura 3.21c**).

Las curvas de brillo obtenidas en el intervalo de 30- 1 kGy (**Figura 3.21c**) muestran la saturación del pico 1, éste queda bajo la envolvente del pico 2. Los picos 2-6 continúan incrementando su intensidad sin saturar sus respectivas trampas. En el análisis de la linealidad de la respuesta se observa que hay saturación de las trampas que componen las curvas de brillo ya que los valores empiezan a tener un comportamiento no lineal, se observa un crecimiento muy lento de la respuesta TL (**Figura 3.21d**). En el intervalo de 0.1-10 kGy continúa incrementando la intensidad de la curva de brillo, se identifican tres picos entre 50-270 °C que terminan formando dos picos a 10 k Gy, dosis a la cual es muy evidente que hay saturación de las trampas (**Figura 3.21f**). La respuesta TL prácticamente forma una curva, esto es una posible indicación de inicio de una etapa de daño por radiación debida a las dosis altas (10^4 Gy).^[59] no hay una tendencia lineal en el intervalo de 0.1-10 k Gy (**Figura 3.21f**). Es de notar que la región lineal de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] con gammas quedó comprendida en el intervalo de 0.5-30 Gy, que es el mismo intervalo donde KMgF_3 presentó linealidad. Sin embargo, la presencia de tulio activó trampas más profundas en el gap de la perovskita, por lo que se generaron picos más estables y adecuados para TL.

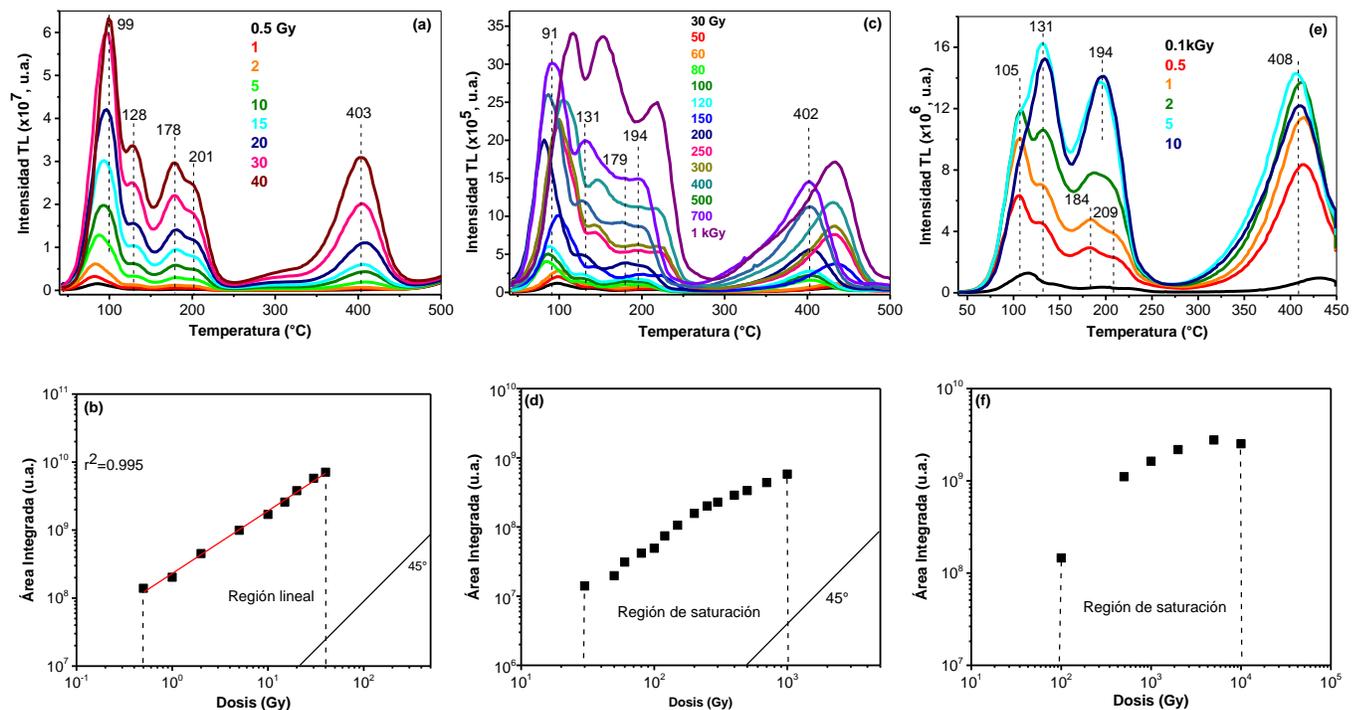


Figura 3.21 (a)-(c) Curvas de brillo de muestras irradiadas de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. Se irradió con gammas de ^{60}Co , (a) entre 0.5-40 Gy en un irradiador Gammacell-200, en (c) entre 30 Gy -1 kGy y (e) entre 0.1 k Gy -10 kGy en posiciones diferentes dentro del irradiador Gammabeam 651PT. (b), (d) y (f) es el área integrada de las curvas de brillo de (a), (c) y (e), respectivamente. En las medidas de (c) y (e) se utilizó un filtro atenuador 1:1000 de densidad neutra para evitar la saturación del tubo fotomultiplicador del equipo Harshaw TLD.

3. Resultados

En el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] la forma de la curva de brillo también se mantiene en el intervalo de 1-30 Gy (**Figura 3.22a**), y resulta muy similar a la curva de brillo reportada para $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$.^[38] Esta similitud probablemente se deba a que cerio (III) ($4f^1$) en su estado de menor energía tiene un solo electrón f el cual está muy cerca de una capa d cerrada. Si Ce^{3+} pasa a la configuración de Ce^{2+} como producto de la excitación o ionización, el electrón de valencia pasaría a estar en un orbital $5d$, entonces la transición $5d-4f$, que es permitida por la regla de paridad, tiene una probabilidad grande de que se lleve a cabo. El electrón del orbital $5d$ se ve más afectado por los iones que le rodean, por lo cual para la transición $4f-5d$ se tendrá una banda ancha de absorción como en el caso de las bandas esperadas para cromo (III). Por otra parte, la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [5.0 % mol] reportada por Kittis muestra que el pico 1, con máximo en aproximadamente 75 °C, es el de mayor intensidad en la curva de brillo, también se observa un hombro en 100 °C y el pico 3 resulta el de menor intensidad TL.^[35] Las diferencias en la tendencia de la intensidad TL encontradas en este trabajo con respecto lo reportado por Kittis^[35] se pueden deber básicamente a la alta concentración de cromo. En este trabajo se encontró que el cromo presenta baja solubilidad en KMgF_3 incluso en cantidades molares de 1 %, es evidente que a 5 % mol haya más agregación de cromo, sin embargo, en el trabajo de Kittis no menciona algo al respecto. Se determinó la región lineal en el intervalo de 2-30 Gy, donde se tuvo un coeficiente de linealidad de $r^2=0.993$ (**Figura 3.22b**). En este intervalo la contribución se debe a los picos 1 y 2 de la curva de brillo.

En el intervalo de 30 Gy-1 kGy se empiezan a llenar trampas más profundas, se define un tercer y cuarto pico con máximos en 270 °C y 373 °C, respectivamente (**Figura 3.22c**). En la respuesta TL del intervalo de 30 Gy- 1 k Gy se pueden apreciar dos zonas, en la primera de 30-80 Gy hay linealidad con un coeficiente $r^2=0.99$ (**Figura 3.22d**) y la segunda de 80 Gy-1 k Gy donde inicia la saturación de algunas trampas que participan en la formación de la curva de brillo.

En el intervalo de 0.1 -10 kGy se observa el corrimiento de los picos TL en las curvas de brillo conforme incrementa la dosis de irradiación (**Figura 3.22e**). El pico 1 mantiene su máximo, se define un hombro con máximo en 150 °C, el pico 2, que se mantiene como el de mayor intensidad y se corre ligeramente a mayor temperatura. El pico 3 prácticamente mantiene su máximo e incrementa considerablemente su intensidad. El pico 4 se corre 30 °C a mayor temperatura y su intensidad también incrementa drásticamente. En este último intervalo de dosis continúa la zona de saturación la cual es menor que en el caso de la muestra con tulio (**Figura 3.22f**), para el caso de cromo no se puede decir que haya daño por radiación en el intervalo de 0.1 kGy- 10 kGy, ya que no se aprecia una caída abrupta de los valores de la **Figura 3.22f**.

3. Resultados

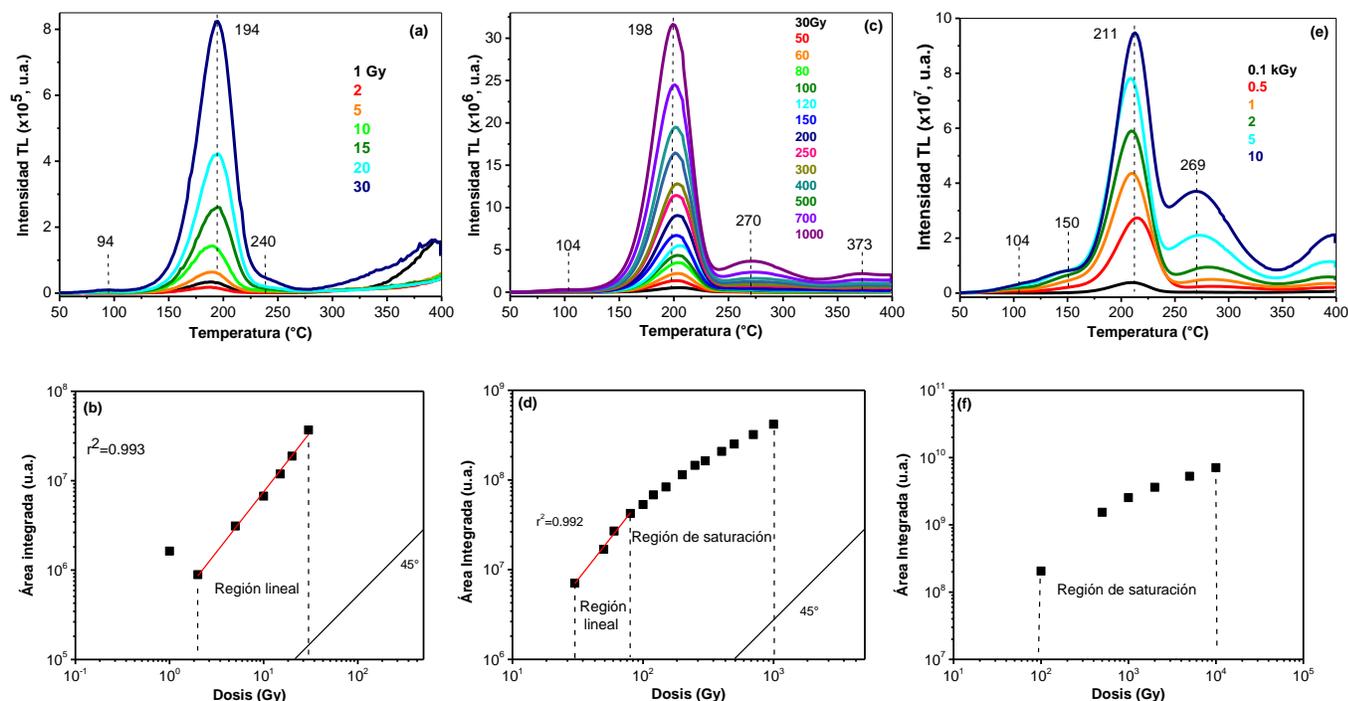


Figura 3.22. (a)-(c) Curvas de brillo de muestras irradiadas de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se irradió con gammas de ^{60}Co , (a) entre 1-30 Gy en un irradiador Gammacell-200, en (c) entre 30 Gy -1 kGy y (e) entre 0.1 k Gy -10 kGy en posiciones diferentes dentro del irradiador Gammabeam 651PT. (b), (d) y (f) es el área integrada de las curvas de brillo de (a), (c) y (e), respectivamente.

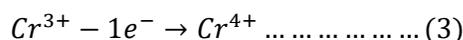
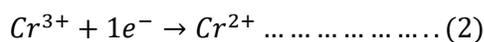
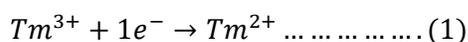
A partir de la forma o estructura menos compleja de las curvas de brillo se puede decir que la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] tiene una estructura más adecuada para fines de dosimetría que la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. Idealmente se busca un fósforo con un pico bien definido y con máximo hacia 200 °C, además con bajo fading. La muestra con cromo presenta dos primeros picos a 104 °C (pico 1) y 150 °C (pico 2) con muy baja intensidad que a temperatura ambiente y en cuestión de minutos se borran. En el caso de la muestra con tulio el pico 1 es el de mayor intensidad TL en el intervalo donde hay linealidad esto resulta en una gran desventaja. En la muestra con cromo el pico 3 es el de mayor intensidad en todos los intervalos de dosis analizados. En la muestra con tulio los picos, 2, 3 y 4 pasan a ser los de mayor intensidad a partir de dosis mayores a 1 kGy, a estas dosis estos picos se traslapan lo suficiente dejando ver solo dos picos TL. Los picos 3 y 4 de la muestra con cromo empiezan a crecer con la dosis donde ya no hay linealidad de la respuesta TL. La muestra con cromo presenta un intervalo de linealidad más amplio que la muestra con tulio, siendo éste de 2-80 Gy. Este intervalo es muy similar al intervalo de linealidad reportado Kittis para esta perovskita, donde se ha encontrado linealidad hasta 100 Gy.^[35]

Con la finalidad de determinar si al quitar la contribución del pico 1 y 2 de la curva de brillo se mejora el intervalo de linealidad, se decidió integrar solo el área del pico 3. El resultado de linealidad del pico 3 para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] es muy similar al obtenido cuando se considera toda el área de la curva de brillo.

3. Resultados

Para algunos materiales dosimétricos comerciales se tienen reportados los siguientes intervalos de linealidad: LiF:Mg,Ti (TLD-100) 10 μ Gy-1 Gy; LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H) 1 μ Gy-10 Gy; CaF₂:Dy (TLD-200) 0.1 μ Gy-10 Gy; CaF₂:Mn (TLD-400) 0.1 μ Gy-100 Gy.^[16] La importancia de determinar el intervalo de linealidad de un fósforo se encuentra en que el comportamiento lineal de la respuesta TL del fósforo con la exposición de la radiación determina su posible aplicación. Por ejemplo, el LiF:Mg,Ti se utiliza en investigación y en clínica, LiF:Mg, Cu, P en dosimetría ambiental y personal, CaF₂:Dy en dosimetría ambiental, y CaF₂:Mn en aplicaciones ambientales y de dosis altas.^[16] En el caso de las perovskitas de KMgF₃:Tm [1.0 % mol] con intervalos de linealidad de 5mGy-1 Gy de radiación beta y de 0.5-40 Gy de gammas, y KMgF₃:Cr [1.0 % mol] de 30-80 Gy de gammas, se sugiere que podrían utilizarse en dosimetría personal, ambiental y de dosis altas hasta 80 Gy.

Con el análisis anterior es evidente que la incorporación de impurezas de tulio y cromo mejora e incrementa el intervalo de respuesta lineal de la perovskita. Esto se debe a que los iones tulio (III) y cromo (III) pueden actuar como trampas para electrones (ecuaciones 1 y 2), y también cromo (III) puede ser una trampa para huecos (ecuación 3),^[18] esto se representa en las siguientes ecuaciones:



Si bien en los espectros de absorción de muestras irradiadas no se identificó la reducción de tulio (III) y Cr (III), ya que no se observaron bandas debidas a Tm (II) o Cr (II). Esto puede sugerir que la reducción de estos iones es muy rápida, por lo que sus tiempos de vida son muy cortos como para ser observados por espectroscopía óptica a temperatura ambiente, en particular la absorción óptica y la fotoluminiscencia, esto bajo las condiciones de medidas utilizando los equipos descritos en la sección de metodología de esta tesis. Se puede decir que estos iones asisten en el proceso de recombinación ya que pueden atrapar electrones, es decir, pueden funcionar como trampas para de electrones o como centros de recombinación en cuya vecindad ocurriría la TL.

En el caso de la ecuación 3, el cromo también puede ser donador de electrones los cuales pueden quedar retenidos en sitios vacantes aniónicos y participar en el proceso de recombinación.

Las propiedades redox de un complejo de metal de transición varían drásticamente cuando ha adsorbido energía y se encuentra en estado excitado. Que un complejo en estado excitado pueda manifestar mejores propiedades de redox dependerá de que pueda experimentar una transferencia electrónica con más rapidez que cualquier otra cosa, por ejemplo, la relajación al estado basal (luminiscencia).^[96]

Con la intención de identificar cambios en el estado de oxidación de las impurezas de tulio y cromo cuando las muestras son expuestas a la radiación, se usó Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), una técnica que es muy

3. Resultados

útil y sobre todo sensible a los cambios en estados de oxidación. Los espectros de las muestras irradiadas resultaron ser muy complejos en las medidas realizadas a temperatura ambiente, por lo cual no fue posible su interpretación en particular para el caso de cromo. Lo que se puede decir de los espectros obtenidos es que las señales observadas son generadas por la presencia de centros paramagnéticos producto de la irradiación, entre estos se encuentra el centro F. Las señales anchas observadas en los espectros solo se observaron en las muestras irradiadas estas no estuvieron presentes en los espectros de las perovskitas no irradiadas. Los espectros obtenidos se han puesto como información adicional en el **Anexo I**.

En trabajos de fluoruro de calcio realizados por Merz y colaboradores, se presentan resultados de la conversión de carga de las tierras raras en CaF_2 e irradiadas a 77 K.^[97,98] Ellos presentan curvas de brillo, espectros de absorción y espectros de emisión de las diferentes tierras raras. En particular para el caso de tulio, que es el que nos interesa en este trabajo, ellos encuentran que la irradiación a 77 K produce la reducción de tulio (III) solo cuando este ion se encuentra en sitios cúbicos. Por otra parte, Hayes y colaboradores también encontraron tulio (II) solo en sitios cúbicos después de irradiar con rayos X a 77 K en las muestras que contenían tulio (III), el espectro isotrópico obtenido por EPR a 77 K mostró estructura hiperfina compuesta de dos líneas.^[99]

Es evidente que la forma de las curvas de brillo TL es la misma independientemente si se irradia con fotones gamma o radiación beta, y aun cuando la razón de dosis de los irradiadores y fuentes es diferente entre sí, ^{60}Co y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Queda claro que la estructura de las curvas de brillo de las diferentes perovskitas no tienen una dependencia con respecto a la energía del fotón. Esta es una condición deseable también que debe cumplir un buen material para fines de dosimetría termoluminiscente, al menos para gamma y beta la estructura de las curvas de brillo son similares entre sí y que se van definiendo mejor a mayores dosis.^[14]

4.7.4 Efecto del borrado óptico en las curvas de brillo

El estudio de la estabilidad de los centros de color que participan en las emisiones luminiscentes que forman las curvas de brillo se analizó de forma simultánea mediante absorción óptica y TL. En la sección **3.5.2 Efecto del borrado óptico en policristales irradiados**, se presentaron los resultados de la parte de absorción óptica. En general, se observó que la iluminación con luz azul de 450 nm (2.75 eV) borraba parcialmente las bandas de los centros de color, en cambio, la iluminación con luz verde de 532 nm (2.33 eV) prácticamente no modificó las bandas de absorción.

Para tener una visualización más clara del efecto de la iluminación en las curvas de brillo, se integró el área bajo las curvas de brillo y se normalizó con respecto las muestras sin iluminación (**Figura 3.23**). En general, el borrado con luz de las curvas de brillo provocó cambios en la intensidad de los diferentes picos TL. El borrado con luz azul

3. Resultados

estimuló la recombinación de más cargas en comparación con el borrado con luz verde, este resultado es consistente con lo observado por absorción óptica (**Figura 3.11**).

Como característica en común de la iluminación con luz azul y verde, se borró el pico 1 de las curvas de brillo. La luz azul borró parcialmente todos los picos de las curvas de brillo, mientras que la luz verde solo borró parcialmente los primeros picos de las curvas de brillo. Es de notar que la muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] es la que tuvo una afectación menor al ser iluminada con luz verde donde después de haber borrado el pico 1 la curva de brillo se mantiene prácticamente igual. Lo que sugiere que los centros responsables de la curva de brillo cuando tulio está presente en la perovskita son poco susceptibles a la estimulación con luz verde de 532 nm.

Se sabe que la termoluminiscencia es más sensible que la absorción óptica, y que la TL involucra a varios defectos y no solamente al ion dopante interaccionando con los vecinos por lo que las curvas de brillo de los policristales iluminados con luz verde tienden a mostrar un borrado parcial, lo cual prácticamente no se apreció en los espectros de absorción óptica. Este análisis de borrado óptico sugiere que las curvas de brillo de los policristales se deben mayoritariamente a la presencia de los centros de color, los cuales son más sensibles o afectadas por la estimulación con luz azul de 450 nm. Este resultado dio información sobre qué tipo de luz se podría utilizar y con la cual sería eficiente la estimulación de la recombinación de cargas en el fenómeno de OSL, y su posible relación de trampas activas para la TL, el cual se presentará más adelante. A partir de este análisis se espera que la estimulación de las perovskitas con luz verde tenga mayor intensidad OSL de las curvas respectivas, esto fue observado como se expondrá más adelante en la sección de OSL.

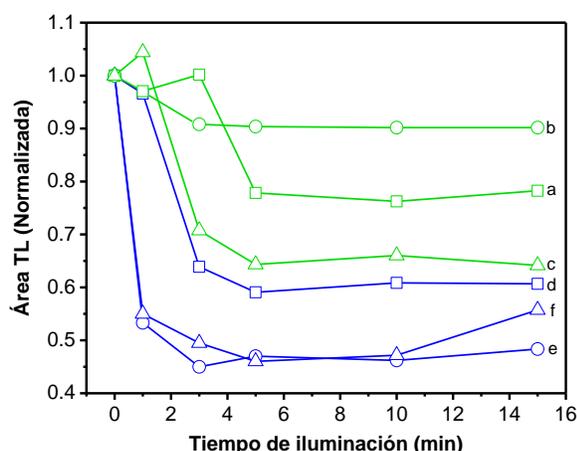


Figura 3.23 Efecto del blanqueo óptico en las curvas de brillo de policristales irradiados a 5 kGy. De color azul se indican las muestras iluminadas con luz de 450 nm y de color verde con luz de 532 nm. (a) y (d) KMgF_3 ; (b) y (e) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]; (c) y (f) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [0.1 % mol]. Los tiempos de iluminación fueron: 0, 1, 3, 5, 10 y 15 min, el cero indica que la muestra expuesta a 5 kGy no se iluminó.

3.7.5 Efecto del borrado térmico en las curvas de brillo

El estudio de la estabilidad térmica de los centros de color relacionados en la formación de las curvas de brillo también se analizó de forma simultánea mediante absorción óptica y TL. En la sección **3.5.3 Efecto del borrado térmico en policristales irradiados** se presentaron los resultados de la parte de absorción óptica.

En general, se observó un borrado paulatino de las bandas de centros de color, así como agregación de centros F lo cual formó bandas de agregados F_2 y F_3 . Se observó que la medición de TL de las muestras, hasta una temperatura máxima ($T_{\max} = 450$ °C), no borra totalmente las bandas de absorción debidas a centros de color. La banda más estable durante los borrados térmicos fue la de centros F.

Se realizó el estudio sistemático del efecto de la temperatura sobre las curvas de brillo. En la **Figura 3.24a-c** se presentan las curvas de brillo para las temperaturas de borrado más significativas, en las curvas es evidente la definición de los picos TL. En las curvas de brillo se aprecia el traslape de varios picos, y para cada muestra se identificaron los picos que componen las envolventes totales en las curvas de brillo.

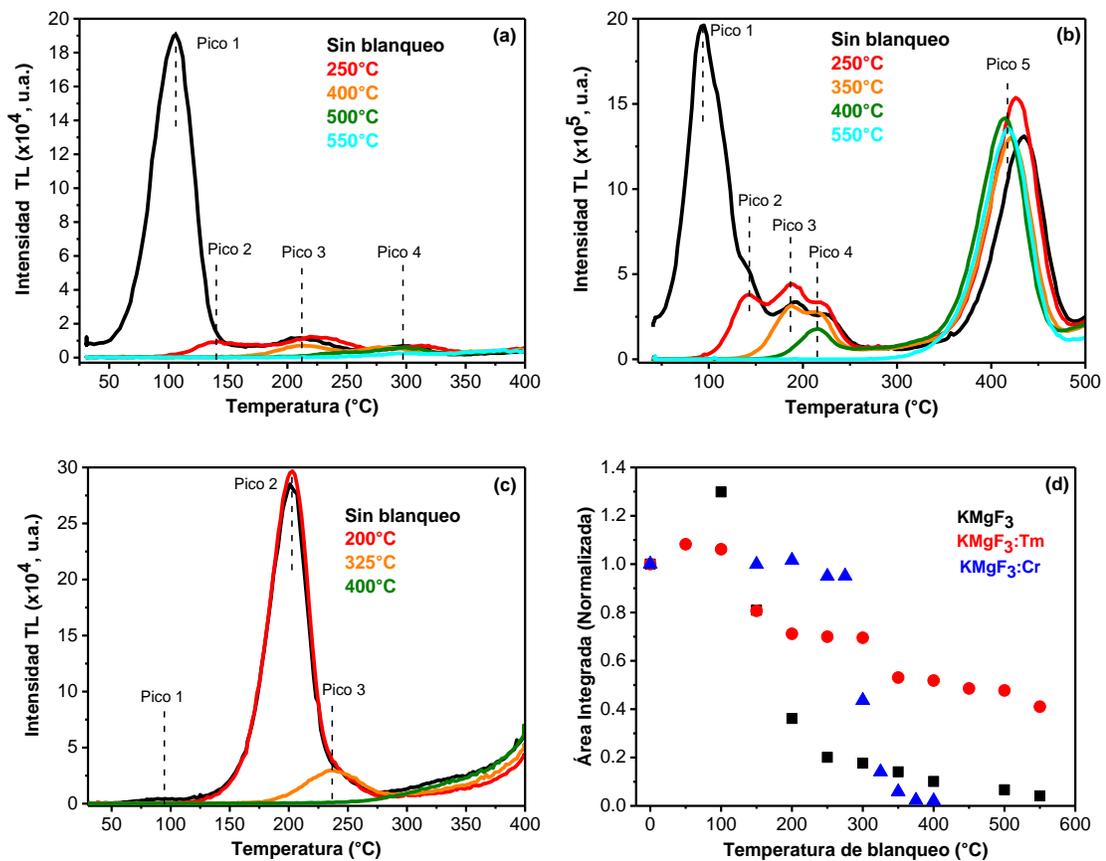


Figura 3.24 Efecto del blanqueo térmico en las curvas de brillo. (a) $KMgF_3$, (b) $KMgF_3:Tm$ [1.0 % mol] y (c) $KMgF_3:Cr$ [1.0 % mol]. En (a) y (b) se irradió a 100 Gy y en (c) a 5 Gy con gammas de ^{60}Co . En (d) se presenta tendencia obtenida del área de las curvas integradas en función de la temperatura de blanqueo o borrado térmico. Los

3. Resultados

borrados se realizaron durante 5 minutos cada 50 °C en el intervalo de 50-550 °C. Para el caso de la muestra con cromo también se realizó un borrado a 325 °C.

Si bien la curva de brillo de la muestra sin impureza presentó 4 picos visibles a la dosis de 100 Gy, el pico 1 fue el de mayor intensidad, esto ya se había observado anteriormente (**Figura 3.24a**). La contribución del pico 1 en la curva de brillo se logra borrar con un tratamiento térmico de 250 °C durante 5 minutos, mientras que toda la curva de brillo se borra con un tratamiento térmico de 550 °C durante 5 minutos.

En el caso de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol], (**Figura 3.24b**), el borrado del pico 1 también fue con un tratamiento térmico de 250 °C durante cinco minutos. La parte inicial de los picos 2, 3, 4 y 6 se define bien cuando las temperaturas de borrado fueron 250 °C, 350 °C, 400 °C y 550 °C. Es importante mencionar que se encontró que el pico 5 fue muy estable, se logró borrar duplicando el tiempo del tratamiento térmico, siendo de 10 minutos. Por otra parte, el espectro de absorción de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] con tratamiento térmico a 550 °C durante cinco minutos solo mostró bandas debidas a tulio (III). Estos resultados de blanqueos térmico sugieren que en la formación del pico 5 están involucradas las emisiones azul y UV presentadas en la **Figura 3.15**, por lo cual este pico se puede atribuir a la presencia de tulio en la red de KMgF_3 . Como se mencionó previamente, tulio (III) puede actuar como centro de atrapamiento de electrones y como centro de recombinación, sin embargo, los resultados experimentales no proporcionaron evidencias de la reducción de tulio (III) a tulio (II).

En las curvas de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] (**Figura 3.24c**) se observa que el pico 1 de muy baja intensidad se borra con un tratamiento térmico de 200 °C durante 5 minutos, el pico 2 queda perfectamente definido. La contribución del pico 2 se logra eliminar de la curva de brillo con un tratamiento de 325 °C durante cinco minutos, temperatura a la cual se define la parte inicial del pico 3. El borrado de toda la curva de brillo se logra a 400 °C durante 5 minutos. Es evidente que los picos 2 y 3 de la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] son más estables térmicamente que en el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]. En particular el pico 2 de la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] es candidato a ser un pico dosimétrico.

Para tener mejor visualización del comportamiento de las curvas de brillo borradas térmicamente, se integró el área bajo las curvas de brillo y los valores obtenidos se graficaron con respecto a la temperatura de tratamiento térmico, las tendencias se pueden observar en la **Figura 3.24d**. Al comparar la distribución de los valores de áreas de las tres muestras de perovskitas, en el caso de cromo es evidente la estabilidad térmica de la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] ya que a 275 °C inicia el borrado del pico 2 de la curva de brillo.

Con los análisis realizados de absorción óptica podemos decir que los centros de color e impurezas participan en el mecanismo de termoluminiscencia, aunque no es simple explicar tal mecanismo por completo. De acuerdo con los resultados, las impurezas introducidas en el fósforo inducen una distribución de trampas para las cargas y favorecen la formación de picos a mayor temperatura en las curvas de brillo.

3. Resultados

Con los experimentos simultáneos de absorción óptica y TL con borrado térmicos se determinó que la implementación de tratamientos térmicos a 550 °C durante 5 minutos logra borrar los defectos relacionados a centros de color y vacancias de potasio, los cuales contribuyen parcialmente en las curvas de brillo de los policristales. Cuando el tiempo de tratamiento térmico a 550 °C se duplica a 10 minutos, se elimina la contribución de la impureza que puede estar relacionada a las cargas de trampas profundas en las curvas de brillo.

Para conocer los valores aproximados de los parámetros cinéticos de las trampas, se utilizaron las curvas de brillo presentadas en la **Figura 3.24**, para los picos TL que no presentaron traslape significativo en las curvas de brillo se calcularon los parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y factor de frecuencia, estos se presentarán más adelante.

3.7.6 Repetibilidad de las curvas de brillo

Las muestras de perovskitas fueron estables fisicoquímicamente, esto fue confirmado por el análisis de TGA. Como se mencionó anteriormente, esto es una condición para que un material sea utilizado para aplicaciones dosimétricas o de detección de radiación. Como consecuencia de la estabilidad se puede evaluar la repetibilidad de las muestras a determinados niveles de dosis considerando una serie de mediciones bajo las mismas condiciones de exposición y medidas.^[14]

La repetibilidad de las muestras se evaluó considerando los intervalos de irradiación donde existe comportamiento lineal de la respuesta TL en función de la dosis y donde inicia la región de saturación. De acuerdo al estándar ANSI N545-1975, la repetibilidad debe cumplir la siguiente condición $\frac{DE}{\bar{x}} 100 < 7.5 \%$.^[100] Se evaluaron las siguientes dosis de irradiación con gammas de ⁶⁰Co; 2, 30 y 100 Gy (**Figura 3.25**). En los casos de 2 y 100 Gy se evaluaron diez ciclos de irradiación y medición de la TL y para la dosis de 30 Gy solo ocho ciclos. El área bajo las curvas de brillo se normalizó con respecto al primer ciclo de cada muestra.

De forma general, destaca que los coeficientes de correlación tienen valores menores conforme la dosis de irradiación incrementa, siendo a 100 Gy donde se tiene una buena repetibilidad. Para las tres muestras analizadas a 100 Gy se obtuvieron valores de coeficiente de variación (CV) menores al 6 %. Cuando la dosis de irradiación fue 30 Gy la muestra de KMgF₃:Cr [1.0 % mol] tuvo el valor de CV más bajo, 5.5 %. Por otra parte cuando la dosis fue 2 Gy la muestra de KMgF₃:Tm [1.0 % mol] fue la de menor CV, con un valor de 7.5 %. Los diferentes valores de desviación estándar (DE) y CV se presentan en la **Tabla 3.4**. Para la perovskita con otras impurezas se han reportado valores de CV en el intervalo de 2.5-10 %.^[38,40] Para el TLD-100 (LiF:Mg,Ti), dosímetro comercial, se reporta una repetibilidad dentro del 2 % en el intervalo de linealidad de 10 μGy-1 Gy.^[101]

De acuerdo con la forma de las curvas de brillo, parte de la variación de la intensidad TL se debe a la presencia del pico 1 de las curvas de brillo donde éste es el de mayor intensidad en KMgF₃ y KMgF₃:Tm [1.0 % mol]. Este

3. Resultados

pico es inestable incluso a temperatura ambiente, por lo cual, las cargas que contribuyen en su formación logran recombinarse y pueden ser nuevamente atrapadas en trampas de mayor energía de activación. En ese caso se dice que se lleva a cabo un proceso de transferencia de cargas. Se intentó mejorar la repetibilidad de las curvas de brillo realizando un precalentamiento a 100 °C de las muestras en el equipo Harshaw TLD, los resultados tuvieron un CV mayor (20 %) que cuando no se realizó precalentamiento.

Es importante mencionar que se trató de realizar las mediciones de forma consecutiva, sin embargo, en promedio se necesitaron tres días para completar los 10 u 8 ciclos de repetibilidad. Se encontró que parte de la variación de la respuesta se debe a que las mediciones se realizaron en diferentes días, es decir, las mediciones de un día siguieron una tendencia, las del segundo día otra y las del tercer día otra. Este comportamiento se encontró en las mediciones realizadas en el equipo Harshaw TLD. Como alternativa para tratar de mejorar la repetibilidad de la respuesta se podría realizar un ciclo por día, esta evaluación permitiría conocer si el material logra estabilizarse entre cada ciclo de repetibilidad, por cuestiones de tiempo no se realizó esta variación al análisis de repetibilidad. Sin embargo, la variabilidad de la respuesta puede deberse por una parte a una insuficiente ionización en los casos de dosis bajas (2 Gy) que tiende a llenar trampas superficiales y no las profundas por lo que puede haber reatrapamiento de las cargas durante el precalentamiento para borrar el primer pico TL tal que la recombinación al final no es un escape de carga y una recombinación, lo cual vuelve complejo a la repetibilidad de las señales TL. Por otro lado, cuando se espera sucesivamente un día para medir la señal, se da cabida a la movilidad de las vacancias y podrían agregarse para disminuir o alterar las medidas TL de la repetibilidad que no necesariamente lo harían con el mismo mecanismo. Es probable que la perovskita necesite de un co-dopante además del tulio tendiente a equilibrar térmicamente a las trampas para evitar desequilibrios y lograr mejor reproducibilidad de las medidas TL.

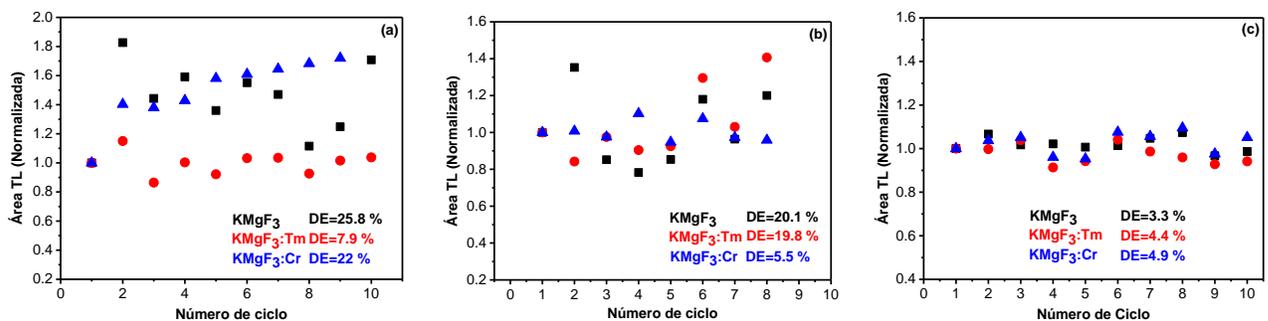


Figura 3.25 Evaluación de la repetibilidad de la respuesta TL en función de los ciclos de irradiación y medida TL. En (a) se irradió a 2 Gy, en (b) a 30 Gy, y en (c) a 100 Gy. En todos los casos se irradió con gammas de ⁶⁰Co. El área bajo las curvas de brillo se normalizó con respecto al primer ciclo de la muestra. En las gráficas se presentan los valores de la desviación estándar (DE) para cada muestra.

Por otra parte, como se verá en la sección 3.9 Análisis simultáneo de la OSL – TSL, se evaluó la repetibilidad de la TL de tres ciclos en el equipo Risø TL/OSL, se encontró que las curvas de brillo prácticamente se superponen en cada caso de perovskita analizada. Esto se debe a que el tiempo entre la irradiación y medida TL siempre fue

3. Resultados

el mismo, pues en este equipo no es necesario invertir tiempo en retirar la muestra para irradiar ya que cuenta con su propia fuente de radiación beta como se dijo en la **Figura 1.4**.

Tabla 3.4 Resultados de los análisis de repetibilidad de las curvas de brillo al irradiar con gammas de ^{60}Co .

Dosis	Muestra	DE	CV %
2 Gy	KMgF ₃	25.8	17.1
	KMgF ₃ :Tm [1.0 % mol]	7.9	7.52
	KMgF ₃ :Cr [1.0 % mol]	22	7.89
30 Gy	KMgF ₃	20.1	19.7
	KMgF ₃ :Tm [1.0 % mol]	19.8	18.9
	KMgF ₃ :Cr [1.0 % mol]	5.5	5.5
100 Gy	KMgF ₃	3.3	3.45
	KMgF ₃ :Tm [1.0 % mol]	4.4	4.77
	KMgF ₃ :Cr [1.0 % mol]	4.9	5.03

DE: Desviación estandar

CV: Coeficiente de variación

3.7.7 Análisis de la estabilidad de las curvas de brillo

Se analizó la pérdida de la señal TL, es decir, la liberación de electrones y huecos de sus trampas en el tiempo, con la subsecuente recombinación de las cargas a temperatura ambiente. Considerando los resultados aceptables de la repetibilidad obtenidos a 100 Gy, las muestras se irradiaron a esta dosis con gammas de ^{60}Co . En la literatura este experimento es denominado “fading”, donde se estima la pérdida no intencional de la señal TL o curva de brillo durante un periodo de almacenamiento a temperatura ambiente (RT). Este experimento consistió en la irradiación y medición de la TL, donde las muestras fueron almacenadas en condiciones de obscuridad a RT. Las curvas de brillo fueron analizadas en tiempos de hasta 31 días.

En la **Figura 3.26** se muestra el gráfico del comportamiento de decaimiento exponencial de la intensidad TL en función del tiempo. Para fines de comparación la respuesta TL fue normalizada con respecto a la señal inicial de cada muestra. La pérdida de las curvas de brillo durante un mes fueron las siguientes: muestra sin impureza 90.1 %, KMgF₃:Tm [1.0 % mol] 67.2 % y KMgF₃:Cr [1.0 % mol] 10 %. Es de notar que este fading se debe principalmente a las trampas superficiales que participan en la formación del pico 1 en las curvas de brillo y que la temperatura es normalmente la responsable de esta pérdida de información en el material. Las trampas superficiales son las que recombinan rápidamente en comparación con las trampas profundas, esto es debido a que hay una probabilidad mayor de transición que se ve reflejado en valores de energía de activación y factor de frecuencia mayores. Este pico 1 es el de mayor intensidad TL a 100 Gy, y resultó ser inestable incluso a RT, donde prácticamente se borró en cuestión

3. Resultados

de horas, esto se refleja en el abrupto decaimiento de la tendencia de los valores de fading de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] presentados en la **Figura 3.26**.

En el caso de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] las curvas de brillo fueron más estables, esto concuerda con lo observado en los blanqueos térmicos y con el hecho de que el pico 1 de esta muestra presenta muy baja intensidad TL. La pérdida que se encontró fue de 6.3 % en 24 horas. Para algunos dosímetros comerciales se informa los siguientes porcentajes de pérdida de las curvas de brillo: TLD-100 ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$) < 20 % en 3 meses; TLD-200 10 % en las primeras 24 horas y 16 % total en 2 meses; TLD-400 8 % en las primeras 24 horas y 12 % total en 2 meses.^[16,100] Es de notar que $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] presenta un fading menor que los dosímetros TLD-200 ($\text{CaF}_2:\text{Dy}$) y TLD-400 ($\text{CaF}_2:\text{Mn}$) en las primeras 24 horas, esto es un muy buen resultado para este material.

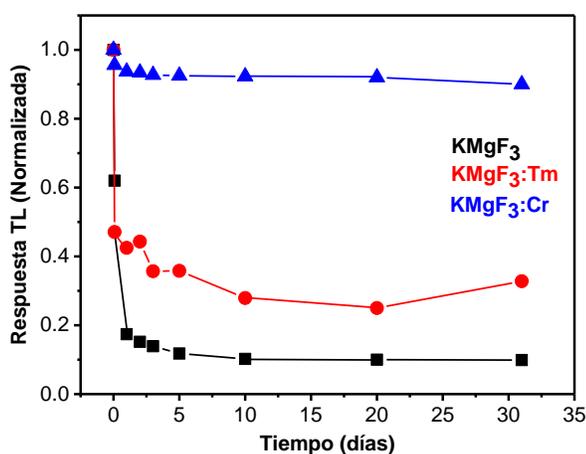


Figura 3.26 Pérdida de la intensidad TL en las curvas de brillo o “fading”. Se irradió a 100 Gy con gammas de ^{60}Co . Para fines de comparación la respuesta TL se normalizó con respecto a la medición del tiempo 0 h, que fue la referencia.

Para el compuesto de KMgF_3 con impurezas de iterbio, cerio y erbio se ha reportado que el primer pico TL, característico de KMgF_3 sin impurezas, presenta un rápido “fading”.^[34,38] Si se elimina la contribución del pico 1 el fading disminuye, los valores reportados se encuentran entre 3-4 % de pérdida de la curva de brillo durante un mes.^[38] Como se sabe los electrones se liberan de las trampas superficiales más rápidamente que los de trampas profundas esto debido a una mayor probabilidad de transitar a la banda de conducción y enseguida reatraparse o recombinarse en un centro de recombinación para provocar una transición radiativa.

Para eliminar la contribución de picos inestables a temperatura ambiente debidos a trampas superficiales que generan un rápido “fading” se suele realizar un borrado térmico después de la irradiación de la muestra. Si se realiza dentro del equipo TL se conoce como precalentamiento, sin embargo, también puede hacerse en un horno o mufla. Con la finalidad de mejorar el “fading” se quitó la contribución del pico 1 de las curvas de brillo de las muestras de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol], para lo cual se realizó un precalentamiento a 100 °C en el equipo TL, sin embargo, se observó la variación de la intensidad de los picos TL ubicados a mayor temperatura en las curvas de brillo. Esta

variación puede deberse a la liberación y reatrapamiento de las cargas cercanas a la banda de conducción que también afectan la repetibilidad de las curvas de brillo.

3.7.8 Blanqueo térmico parcial $T_{\max}-T_{\text{stop}}$

El análisis de blanqueo térmico parcial se continuó realizando con el experimento denominado como $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ que proporciona información sobre el número de picos presentes en las curvas de brillo.^[102] Este experimento consistió en realizar un borrado paulatino de las curvas de brillo mediante un precalentamiento a una dosis constante de irradiación, que en este caso fue 0.48 Gy con radiación beta, se utilizó un equipo Risø TL/OSL. El precalentamiento de las muestras se realizó dentro del mismo equipo a las temperaturas indicadas para cada curva de brillo y se midió la TL remanente (**Figura 3.27**). Este borrado parcial es muy similar al obtenido en la sección **3.7.4 Efecto del borrado térmico sobre la TL (Figura 4.24)** la diferencia se encuentra en que en la $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ los borrados térmicos se hacen a intervalos más pequeños de temperatura, lo óptimo es hacerlos cada 5 °C, en este trabajo solo fue posible realizar los blanqueos parciales cada 20 °C.

En la **Figura 3.27** se aprecia que el método de $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ es adecuado para estimar el número de picos y su posición de las curvas de brillo complejas, es decir, con picos traslapados. En la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] los datos del gráfico $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ forman un continuo que está asociado a los picos 1-4, para los picos 5 y 6 se definen bien los respectivos escalones o mesetas que los identifican. En el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] la forma de las mesetas de los picos 5 y 6 sugiere que se trata de picos TL que presentan una cinética de primer orden.

En el caso de la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] también se observa un continuo de los valores que están asociados a los picos 1 y 2, el pico 3 logra observarse como una meseta donde el máximo del pico se recorre a mayor temperatura. En el gráfico de la $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ la parte inicial que forma una curva continua de los valores que tiende a incrementar, se debe a que los primeros picos de las curvas se traslapan más, se dice que en esta situación se tiende a una distribución quasi-continua de los picos o centros de atrapamiento.^[102] Para el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol], la meseta del pico 3 termina rápidamente en su parte final, esto sugiere que se trata de una cinética de segundo orden.^[102]

Es probable que realizando el gráfico de $T_{\max}-T_{\text{stop}}$ en intervalos de 5 °C los picos TL que forman los continuos observados se puedan discernir. Con este experimento solo se logró identificar los picos y sus máximos ubicados a mayor temperatura en las curvas de brillo, los cuales forman mesetas con estructura de escalera, que están asociadas a los niveles metaestables dentro del gap de las perovskitas, esto de acuerdo a la teoría presentada por McKeever.^[102] La determinación del número de picos en las curvas de brillo es de importancia para llevar a cabo el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de algún programa de cómputo, al tener un estimado del número de

3. Resultados

picos se puede realizar el ajuste de curvas debajo de la envolvente total de las curvas de brillo. En este caso no es viable realizar un ajuste computacional, ya que no se definieron los primeros picos de las curvas de brillo.

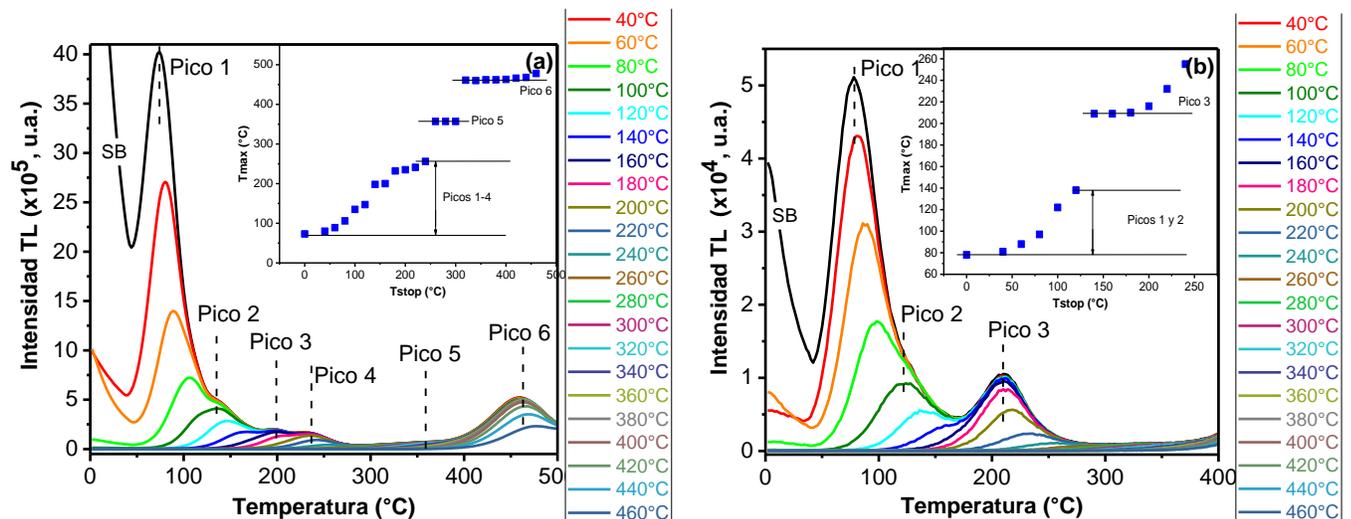


Figura 3.27 Curvas de brillo blanqueadas térmicamente y análisis de $T_{\max} - T_{\text{stop}}$ de policristales irradiados a 0.48 Gy., En las figuras insertadas para cada meseta de escalón se indica el pico TL que le corresponde en su curva de brillo. En (a) KMgF₃:Tm [1.0 % mol] y en (b) KMgF₃:Cr [1.0 % mol]. La etiqueta SB indica sin borrado térmico.

3.7.9 Parámetros cinéticos de las curvas de brillo

El proceso térmicamente estimulado de la TL puede ser comparado con las reacciones químicas. El incremento en la velocidad de una reacción con la temperatura puede ser expresado con la ecuación de Arrhenius. En esta ecuación se maneja el concepto de energía de activación, que al igual que en química, es la energía mínima necesaria para pasar a un estado dado con la finalidad de llegar al equilibrio. Es en este caso donde los electrones y huecos pueden escapar de los estados metaestables durante el calentamiento en TL. Como parte del análisis de las curvas de brillo de un fósforo se suele determinar los parámetros cinéticos usando las curvas de brillo. Se puede determinar la energía de activación, la cual suele llamarse profundidad de la trampa, y el factor pre-exponencial s el cual suele ser del orden de frecuencia de las vibraciones de la red (10^{11} s^{-1}) también llamado “factor de frecuencia”. La energía de activación es de interés porque tiene importancia conocer el tiempo de vida del estado excitado en el sólido.

Como se mencionó en la sección de fundamentos, existen diferentes métodos para determinar los parámetros cinéticos de las curvas de brillo, en este trabajo se utilizó el método de “levantamiento inicial de la curva” debido a que no se tienen picos aislados en las curvas de brillo de las perovskitas siendo imposible utilizar métodos basados en la forma de los picos. Este método se basa en el hecho de que la parte inicial de las curvas de brillo es independiente de la temperatura, es decir, cuando las trampas empiezan a vaciarse conforme la temperatura incrementa. Por lo que la parte inicial de las curvas de brillo la intensidad está dada por la siguiente expresión $I \sim \exp(-E/kT)$ o $\ln I = -E/kT +$

3. Resultados

constante, la cual aplica para cualquier tipo de cinética (I=intensidad, E=energía de activación, k=constante de Boltzman, T=temperatura en Kelvin). Sin embargo, es de notar que la forma de los picos de las tres muestras de perovskitas no es simétrica por lo cual como primera aproximación se podría considerar una cinética de primer orden.^[103] El gráfico de $\ln I$ en función de $1/T$ es lineal, la pendiente es igual a $-E/k$. Esto provee un análisis rápido de la parte inicial ascendente de las curvas de brillo el cual permite conocer el valor de E, por lo general se considera el 15 % de los valores iniciales de cada curva.

Para determinar las diferentes energías de activación de las curvas de brillo con múltiples picos TL, se utilizaron las curvas de brillo de los blanqueos térmicos parciales, y del “fading”. En el caso del “fading” solo se analizaron los primeros picos TL de las curvas de brillo esto debido a la estabilidad de las señales TL con el tiempo.

En la **Tabla 3.5** y **Tabla 3.6** se presentan los parámetros cinéticos de energía de activación (E) y factor de frecuencia (s). El factor de frecuencia s se calculó considerando una cinética de primer orden, por lo cual se utilizó la siguiente ecuación de cinética de primer orden.^[59]

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

Donde, β es la velocidad de calentamiento 275 K del equipo TL en unidades de temperatura absoluta, k es la constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K), E la energía de activación en unidades de electrón-voltio, T_M es la temperatura máxima del pico TL en unidades de Kelvin y s el factor de frecuencia en unidades de s^{-1} .

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de las curvas de brillo de los blanqueos térmicos.

	Pico	T _B (°C)	T _m (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)
KMgF ₃	1	-	100	0.639	6.89x10 ⁹
	2	250	141	0.79	9.36x10 ¹⁰
	3	400	212	0.954	6.12x10 ¹¹
	4	550	297	0.927	1.14x10 ⁹
KMgF ₃ :Tm [1.0 % mol]	1	-	93	0.98	1.25x10 ¹⁵
	2	250	142	1.05	2.08x10 ¹⁴
	3	350	187	1.26	2.04x10 ¹⁵
	4	400	215	1.46	2.44x10 ¹⁶
	5	550	418	1.63	1.08x10 ¹³
KMgF ₃ :Cr [1.0 % mol]	1	-	95	0.05	6.56x10 ¹⁰
	2	200	202	1.11	1.77x10 ¹³
	3	325	235	1.14	4.6x10 ¹²

T_B: Temperatura de blanqueo.

T_m: Temperatura del máximo.

3. Resultados

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos de las curvas de brillo del “fading”.

	Pico	fading (días)	T _m (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)
KMgF ₃	1	0	91	0.601	3.08x10 ⁹
	2	1	107	1.3	5.02x10 ¹⁰
KMgF ₃ :Tm [1.0 % mol]	1	0	84	0.75	8.05x10 ¹¹
	2	3	130	1.23	5.32x10 ¹⁶
KMgF ₃ :Cr [1.0 % mol]	1	0	93	0.07	1.53x10 ¹⁰
	2	2	200	1.12	1.37x10 ¹³

T_B: Temperatura de blanqueo.

T_m: Temperatura del máximo.

Los valores de energía de activación y factor de frecuencia son muy cercanos (10^9 - 10^{15} s⁻¹) a los valores reportados en otros trabajos de KMgF₃ con impurezas de lutecio.^[19,39,40] Para un mismo pico en diferentes experimentos, blanqueo térmico y “fading”, se observan variaciones en los valores de temperatura del máximo, energía de activación y factor de frecuencia. Esto se debe a que el borrado de los picos se lleva a cabo de diferente forma, ya sea con temperatura (blanqueo térmico) o por inestabilidad cinética (“fading”). En el borrado térmico se acelera la recombinación de las cargas a una temperatura determinada por arriba de la temperatura ambiental, mientras que por inestabilidad cinética la recombinación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

El comportamiento de los valores de energía de activación y factor de frecuencia a diferentes dosis se determinó entre 30-500 Gy. Esto se realizó para analizar la posible dependencia de los parámetros cinéticos con la dosis de irradiación. Para la muestra de KMgF₃:Tm [1.0 % mol], el traslape entre los primeros picos en la curva de brillo solo permitió el análisis de los parámetros cinéticos del pico 1. Los valores de *E* y *s* presentan una tendencia ascendente con el incremento de la dosis, es decir, los parámetros cinéticos dependen de la dosis. Esto pasa si incrementa la cantidad de cargas que generan el pico 1 de la curva de brillo, el pico tendera a tener una forma más Lorentziana que Gaussiana. Esto indica que la pendiente de la recta que se utiliza para determinar *E* se acercará más al valor de 1, por lo cual el valor de *E* incrementa (**Tabla 3.7**). Si los valores de *E* aumentan se espera que el factor de frecuencia también incremente, es decir, la velocidad a la que los electrones o huecos vibran para escapar de sus trampas es mayor. El comportamiento de los valores de *E* y *s* también se puede ver afectado por el traslape que presenta los picos en la curva de brillo de KMgF₃:Tm [1.0 % mol], lo cual puede influenciar el corrimiento de la temperatura del máximo hacia mayor temperatura, por lo que parecería que la temperatura del máximo incrementa a mayor dosis.^[20]

Por otra parte, en el caso de la muestra impurificada con cromo se analizaron los picos 1 y 2 ya que no presentan traslape. A diferentes dosis se observa que los valores de energía de activación del pico 1 se mantienen dentro del intervalo de 0.7-0.74 eV, y los del pico 2 se mantienen en el intervalo de 0.9-1.11 eV. La tendencia es que los valores se mantienen muy cercanos entre si sin mostrar incremento como en el caso de la muestra impurificada con tulio

3. Resultados

(**Tabla 3.6**). En el caso del pico 1, éste incrementa muy poco a dosis mayores, muestra una pronta saturación, en cambio el pico 2 es el mayor intensidad TL en todos los intervalos analizados. La forma Lorenziana del segundo pico se mantiene independientemente de la dosis, por lo que los valores de E no presentan variaciones significativas. Se puede decir, que para $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] los parámetros cinéticos E y s no dependen de la dosis de irradiación.

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos de las curvas de brillo a diferentes dosis.

	Pico	Dosis (Gy)	T_m (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)
$\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]	1	30	94	0.57	1.37×10^9
	1	100	115	0.79	4.15×10^{11}
	1	500	106	0.97	3.15×10^{14}
$\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]	1	30	100	0.73	1.36×10^{11}
	2	30	205	0.9	4.3×10^{10}
	1	100	97	0.70	1.28×10^9
	2	100	203	1.11	1.66×10^{12}
	1	500	104	0.74	3.99×10^{11}
	2	500	150	1.07	3.44×10^{12}

T_B : Temperatura de blanqueo.

T_m : Temperatura del máximo.

Si bien hace falta más investigación sobre el orden de la cinética de recombinación de las cargas en estos materiales, los cálculos presentados por el método de levantamiento inicial de la curva son una primera aproximación que ofrece información de los valores de energía de activación y factor de frecuencia sin conocer el orden de cinética de la recombinación de las cargas. Los resultados de E y s son cercanos a los obtenidos en trabajos previos a esta tesis en muestras de KMgF_3 impurificada con tulio sintetizadas a 700 °C por reacción en estado sólido, donde también se utilizó el método de levantamiento inicial de la curva.^[104]

A continuación, en la **Tabla 3.8** se resumen las características observadas de las perovskitas en los diferentes análisis de termoluminiscencia estudiados.

Tabla 4.8 Características de las perovskitas como fósforos termoluminiscentes.

Característica del fósforo	KMgF_3	$\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol]	$\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]
No. Atómico efectivo (Z_{eff})	13	13	13
Temperatura de los máximos picos TL	Pico 1- 98 °C Pico 2- 150 °C Pico 3- 228 °C Pico 4- 298 °C Pico 5- 363 °C	Pico 1- 110 °C Pico 2- 146 °C Pico 3- 196 °C Pico 4- 220 °C Pico 5- 357 °C Pico 6- 438 °C	Pico 1- 102 °C Pico 2- 152 °C Pico 3- 190 °C Pico 4- 269 °C Pico 5- 400 °C

3. Resultados

Temperatura de tratamiento térmico óptimo	550 °C/5 min	550 °C/10 min	500 °C/5 min
Respuesta a la radiación	Beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Gamma ^{60}Co	Beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Gamma ^{60}Co	Beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Gamma ^{60}Co
Intervalo de linealidad	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 5 mGy-1 Gy ^{60}Co 0.5 Gy-30 Gy	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 5 mGy-1 Gy ^{60}Co 0.5 Gy-40 Gy	^{60}Co 2 Gy-80 Gy
Intervalo de saturación	^{60}Co 40 Gy-10 k Gy	^{60}Co 50 Gy-5 k Gy	^{60}Co 100 Gy-10 k Gy
Repetibilidad (% CV)			
2 Gy	-	7.52 %	-
30 Gy	-	-	5.5 %
100 Gy	3.45 %	4.77 %	5.03 %
Decaimiento de la curva de brillo en 1 mes	90.1 %	67.2 %	10 %

3.8 Luminiscencia Ópticamente Estimulada

El estudio de los blanqueos ópticos en muestras irradiadas y evaluados por absorción óptica y TL dieron información sobre la respuesta de los policristales a la estimulación con luz verde y azul, donde el efecto de blanqueo en ambos casos fue mayor con luz azul. El análisis de las muestras se continuó por OSL, esto para determinar si las trampas presentes en los policristales, que fueron identificadas en TL, también responden a la estimulación con luz en el proceso para la OSL.

Para la selección del filtro a utilizar en las medidas de OSL fue importante considerar su transmisión y los espectros de emisión de las muestras que se presentaron en la sección respectiva. De esto dependerá cuanta luz llegará al tubo fotomultiplicador del equipo OSL y como consecuencia la intensidad de las curvas de OSL.

Para iniciar, se analizaron muestras obtenidas a 800 °C durante 5 horas y muestras obtenidas a 1130 °C durante una hora. Estas muestras se irradiaron a 5 Gy con betas de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, el área bajo las curvas se integró y el valor de área se normalizó con respecto el peso de las muestras. En la **Figura 3.28a**, se observa que la intensidad OSL incrementa en las muestras conforme la concentración de tulio es mayor. En el caso de las muestras con cromo, la intensidad OSL disminuye conforme incrementa la concentración de cromo en las muestras. Ambas tendencias también se observaron en el análisis de TL. Para las muestras con tulio la intensidad OSL incrementa en las muestras sintetizadas 1130 °C, por otra parte, en las muestras con cromo el comportamiento de la intensidad de las muestras no presenta una tendencia definida con respecto a que temperatura de síntesis, se tiene mayor intensidad OSL. El análisis por OSL se continuó en las muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se seleccionó $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] porque en las muestras

3. Resultados

con 2 y 3 % se agrega el tulio, lo que se refleja en la separación de fases, en el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] porque no hay gran diferencia entre la muestra con 0.5 % molar de cromo.

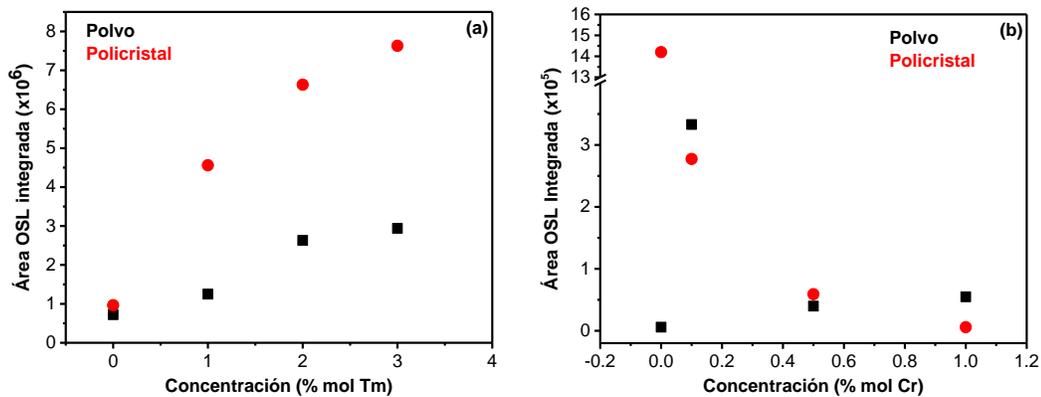


Figura 3.28 Efecto de la concentración de impureza en la intensidad de las curvas de OSL. Se integró el área de las curvas de OSL en el intervalo de 0 a 180 segundos, se estimuló con luz azul, se utilizó un filtro de banda que transmite de 325-390 nm (BP 365). En (a) se analizaron muestras de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ y en (b) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$. Para fines de comparación también se presenta el área obtenida para la muestra de KMgF_3 sin impureza que representa la concentración 0 % Tm.

En las muestras seleccionadas se continuó la irradiación con betas en el equipo Lexsyg, y previo a las irradiaciones se realizó el tratamiento térmico en una mufla. Dentro de la región de dosis de interés, la respuesta debe ser reproducible como una función de la dosis y de preferencia con comportamiento lineal. Las gráficas de intensidad OSL en función del tiempo de estimulación se presentan en la **Figura 3.29a-c**. Como se puede apreciar, la muestra de KMgF_3 sin impureza y $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] se saturaron antes que la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol], este efecto también se observó en el análisis de TL.

Las curvas de OSL de la muestra sin impureza presentan un decaimiento rápido en comparación con las muestras con impurezas, esto se debe a que tulio y cromo estabilizan las trampas para electrones y huecos. El análisis de la linealidad de la respuesta OSL en función de la dosis de irradiación se presenta en la **Figura 3.29d-f**. La muestra sin impureza y con tulio presentaron un intervalo de linealidad similar y considerablemente mayor que el observado para la muestra con cromo. Para la muestra con tulio la saturación de las trampas que responden ópticamente fue a una dosis de 100 Gy ya que a esta dosis y a 120 Gy hay una rápida disminución de la intensidad OSL. En la muestra con cromo el intervalo de linealidad fue más reducido, siendo este de 3-20 Gy, así también la intensidad de los valores incrementó por lo cual se determinó otro intervalo de linealidad entre 50-500 Gy. Este efecto se ha descrito ampliamente en termoluminiscencia como superlinealidad y ha sido explicado en base a diferentes hipótesis donde sobresale la creación de nuevas trampas como un efecto de la irradiación o por un incremento de la eficiencia TL intrínseca del material.^[14] En la **Figura 3.22b** se observó el llenado de nuevas trampas a partir de 50 Gy, en las curvas de brillo se evidenciaron los picos 3 y 4 de mayor temperatura. Este hecho tiene cierta concordancia con la hipótesis de la superlinealidad relacionada con la creación de nuevas trampas. En

3. Resultados

la región de superlinealidad la sensibilidad TL del material incrementará, la precisión de las mediciones realizadas en este intervalo será menor que en la región lineal. Por lo anterior, será necesario introducir factores de corrección que disminuyan errores.

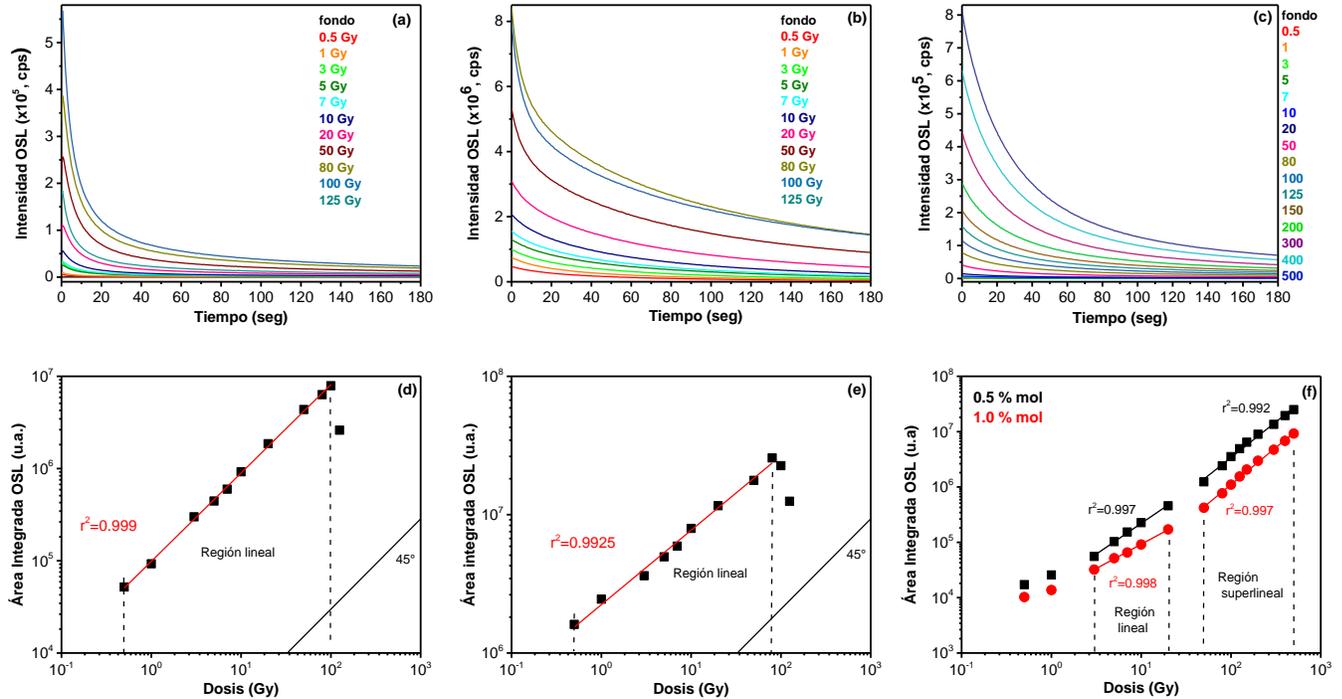


Figura 3.29 Análisis de la respuesta OSL de muestras policristalinas. En (a) y (d) KMgF_3 , en (b) y (e) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y en (c) y (f) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se irradió con betas en los intervalos indicados para cada muestra en el equipo Lexsyg.

En la **Figura 3.29f** se observa que no hay gran diferencia en los intervalos de linealidad determinados para las muestras con cromo a las concentraciones indicadas en la gráfica. De las tres muestras analizadas la de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] presentó un orden de magnitud mayor en intensidad OSL con respecto a las otras muestras, este comportamiento es congruente con lo observado en TL.

Para $\text{KMgF}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3$ 0.5 % mol se ha reportado una buena región de linealidad OSL en el intervalo de 0.1- 100 Gy, al irradiar con una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y estimular con luz azul de 470 nm.^[46] Esta perovskita con Tm_2O_3 0.5 % mol presenta un intervalo de linealidad más amplio que el obtenido en las muestras estudiadas en este trabajo, esto se debe a problemas experimentales que se encontraron al utilizar el equipo Lexsyg.

Adriano y colaboradores reportaron el estudio por OSL de la perovskita con europio, ellos determinaron un intervalo de linealidad entre 100 mGy hasta 100 Gy usando partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y estimulando con luz azul.^[47] Resultados similares fueron reportados por Le Masson y colaboradores, en la perovskita con cerio, el intervalo de linealidad fue de 500 mGy hasta 120 Gy usando partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y estimulando con luz

3. Resultados

azul.^[45] Para el caso del dosímetro comercial llamado nanodot (Al_2O_3) producido por la empresa Landauer, se reporta que el intervalo de dosis de exposición recomendada para este dosímetro es de 0.05 mGy-13 Gy de radiación beta, y fotones (gamma y X).^[105]

3.8.1 Repetibilidad de la señal OSL

El análisis de la repetibilidad se realizó a una dosis de 5 Gy durante diez ciclos, se trató de hacer que las medidas fueran consecutivas. En la **Figura 3.30** se presentan los valores obtenidos del área integrada entre 0-180 segundos para cada ciclo de borrado térmico, irradiación y medición OSL. La forma de las curvas OSL no cambio entre las diferentes medidas, solo vario la intensidad de OSL la cual se ve reflejada en los valores de desviación estándar presentados en la **Figura 3.30**. En la gráfica se observa que las medidas de la muestra con tulio presentan menor variación en la respuesta OSL en comparación con las muestras con cromo. Después de una serie de repeticiones de este experimento se determinó que las variaciones en la respuesta OSL se debían en parte al equipo Lexsyg. Esto se sugiere a partir de que las mediciones 1-4, 5-7 y 8-10 que se realizaron consecutivamente en tres días diferentes, las medias muestran una tendencia algo diferente que depende del día en que fueron realizadas. La muestra con tulio tuvo una desviación estándar (DE) menor que las muestras con cromo. Es evidente que la variación de la DE depende del tipo de impureza, las DE para las muestras con cromo fueron superiores al 100 %. Al igual que en TL es probable que las muestras necesiten más tiempo entre cada ciclo de medición para poder estabilizar su respuesta. Para la perovskita con tulio, se reporta la repetibilidad de 10 ciclos al irradiar con betas, la cual se considera aceptable ya que los porcentajes de desviación estándar fueron de 3.8, 2.4, y 6.2, cuando se integraron los primeros 10, 20 y 600 segundos de las curvas OSL, respectivamente.^[46]

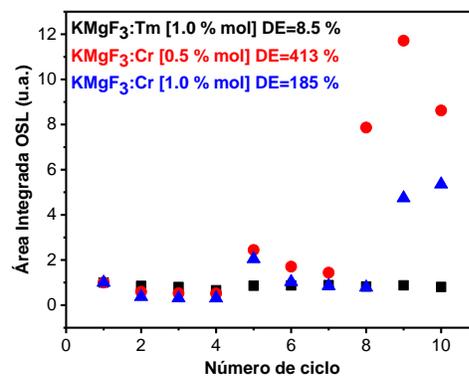


Figura 3.30 Repetibilidad de las medidas de OSL. El área bajo la curva OSL se integró de 0-180 segundos y se normalizó con respecto a la masa de las muestras.

3.9 Análisis simultáneo OSL – TL

Este análisis se realizó con la finalidad de investigar si las señales OSL se deben a las mismas trampas responsables de las señales TL en las muestras de perovskitas. Para esta sección se utilizó un equipo Risø TL/OSL. La intensidad de los picos TL de la curva de brillo de $\text{KMgF}_3\text{:Cr}$ [1.0 % mol] fue modificada en intensidad debido a que se utilizó un filtro de banda Schott BG-39, que transmite entre 330-620 nm, el cual se ubicó entre el tubo fotomultiplicador del equipo y la muestra, esto en comparación con las curvas de brillo obtenidas en el equipo Harshaw TLD. Para las otras muestras sin impureza y con tulio los cambios fueron mínimos. En general se mantuvo el número de picos TL identificados en las curvas de brillo obtenidas en el equipo Harshaw 3000 TLD. En la **Figura 3.31** se presentan las curvas de brillo y curvas OSL obtenidas. La secuencia de mediciones fue la siguiente:

1. Se irradió a 2.59 Gy y se midió la TL (**Figura 3.31a-c**, curvas indicadas como TL).
2. Se irradió a 2.59 Gy y se midió la OSL sin estimulación, esto se conoce como “afterglow” (**Figura 3.31e-g**, curvas indicadas como AG), posteriormente se midió la TL (**Figura 3.31a-c**, curvas indicadas como AG+TL).
3. Se irradió a 2.59 Gy y se midió la OSL con estimulación de luz infrarroja de 870 nm (**Figura 3.31e-g**, curvas indicadas como IRSL, IR indica luz infrarroja), los 10 primeros y 10 últimos segundos se midieron como AG (sin fuente de luz), posteriormente se midió la TL (**Figura 3.31a-c**, curvas indicadas como IRSL+TL).

Previo a la irradiación, se realizó un precalentamiento de las muestras a 600 °C durante 60 segundos en el equipo. El análisis experimental descrito se repitió tres veces, las curvas tanto de TL y OSL se logran sobreponer entre sí, esto sugiere que las condiciones de medición en el equipo Risø TL/OSL son más reproducibles y por lo tanto confiables. La repetibilidad en las tres mediciones se mantuvo constante como se aprecia en la **Figura 3.31** donde para cada medición se graficaron tres curvas que prácticamente no se diferencian entre sí, los valores de DE de las tres mediciones fueron muy pequeños. La variación más notoria en intensidad se observó en el pico 1 de la curva etiquetada como TL en la muestra con cromo.

Iniciaremos analizando las curvas de brillo (**Figura 3.31a-c**), en estas es notorio que el primer pico TL se debe a fosforescencia de las muestras, este efecto se denomina “afterglow”. Es importante mencionar que la fosforescencia solo se había observado cualitativamente en la muestra con tulio y a dosis de kGy. La muestra sin impureza presenta menor AG, esto es congruente con el hecho de que en principio no presenta iones activadores de la luminiscencia que hayan sido incorporados intencionalmente. La muestra con cromo presenta un AG considerable que también borra parcialmente el pico 1 de la curva de brillo. La muestra con tulio presentó un AG mayor en comparación con las otras muestras esto correlaciona con la fosforescencia observada después de irradiar la muestra. Se puede decir que las tres muestras analizadas presentan fosforescencia a temperatura ambiente. Este efecto se ilustra mejor en la gráfica de la **Figura 3.31d**, donde se presenta el área promedio de las tres mediciones de TL (curvas de brillo **Figura**

3. Resultados

3.31a-c). El ciclo uno representa la referencia del 100 % del área bajo las curvas de brillo, el ciclo dos el área remanente al restar el AG, y el ciclo tres el área remanente del AG más la IRSL.

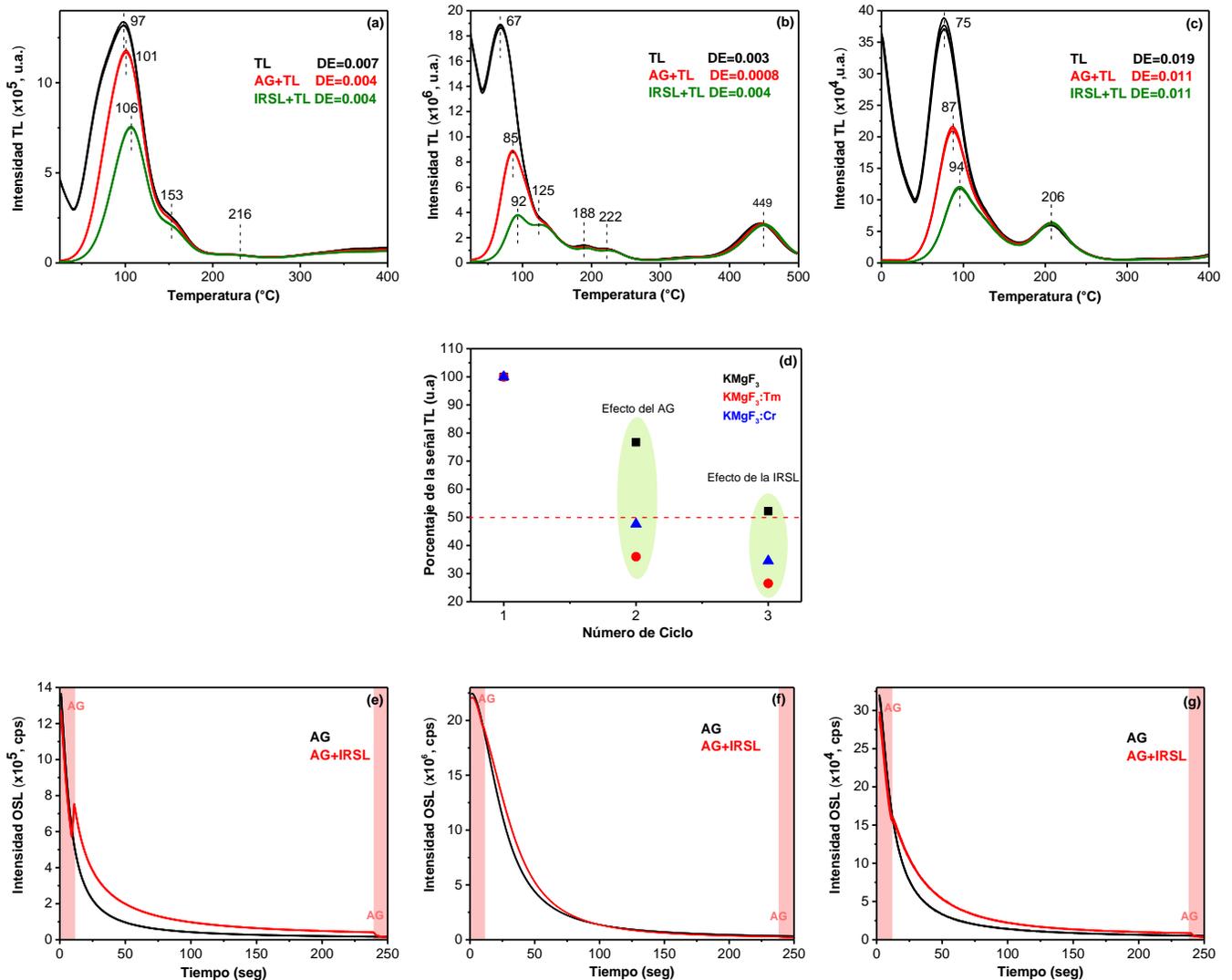


Figura 3.31 (a)-(c) Curvas TL, (d) área integrada y normalizada de (a)-(c) y (e)-(g) curvas OSL. En (a) y (e) KMgF_3 , en (b) y (f) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y en (c) y (g) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se utilizó un equipo Risø TL/OSL DA-20.

Cuando pasamos al efecto de la IRSL sobre las curvas de brillo observamos que se mantiene la tendencia que con el AG. La luz IR de 870 nm estimula la liberación de cargas principalmente de baja energía de activación, es decir de picos a menor temperatura en las curvas de brillo. La curva de brillo de la muestra sin impureza es la que se ve modificada en menor proporción, por lo cual esta muestra es algo estable a la estimulación con luz IR, el porcentaje en pérdida de la curva de brillo se mantiene superior al 50 %. Por otra parte, en las muestras impurificadas el efecto del AG y la IRSL genera una pérdida de más del 50 %. En conclusión, la luz infrarroja estimula la liberación y recombinación de cargas de baja energía de activación, las cuales forman los picos TL ubicados a menor temperatura

3. Resultados

en las curvas de brillo. Esto es congruente si consideramos que la luz infrarroja utilizada tiene una energía de 1.42 eV, con este valor de energía se espera estimular la liberación de trampas poco profundas. Como se observa en la **Figura 3.31a-c** los picos TL ubicados a mayor temperatura no se ven afectados por la estimulación con luz infrarroja.

En la **Figura 3.31d-f** se presentan las curvas OSL, en el caso del AG las curvas se pueden interpretar como curvas de decaimiento porque no hay estimulación óptica sobre las muestras. Cuando se estimula con luz infrarroja se observa un decaimiento similar al del AG. Es importante mencionar que el filtro utilizado permite el paso de la luminiscencia de los centros de color y del tulio en el caso de la muestra impurificada con este ion, la única emisión que se bloquea es la proveniente de la banda V_k^- . Considerando lo anterior podemos decir que el segundo pico TL de la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] mostrada en la **Figura 3.31c** se debe mayoritariamente a la emisión de la banda V_k^- ya que en las mediciones sin filtro realizadas en el equipo Harshaw TLD el pico 2 era el de mayor intensidad TL en la curva de brillo.

El efecto de la estimulación con luz infrarroja de 870 nm (blanqueo) sobre las curvas de brillo, mostró una disminución de la intensidad de algunos picos TL, principalmente los de menor energía de activación. Este resultado muestra que la señal OSL esta correlacionada con los mismos centros que actúan como trampas que son responsables parcialmente de las señales TL o curvas de brillo en las perovskitas preparadas en esta trabajo. En conclusión, las trampas que participan en la formación del primer pico en las curvas de brillo de KMgF_3 , $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] también participan en el proceso de OSL cuando la estimulación se realiza con luz infrarroja. en particular el primer pico de las curvas de brillo. Para esta perovskita con impurezas de cerio y europio, también se tuvieron resultados que muestran que las señales OSL son debidas a las mismas trampas responsables de las señales de TL cuando se estimula con luz azul.^[45,47]

Después de haber identificado la contribución del AG en la formación de los primeros picos TL de las curvas de brillo y que la luz infrarroja borra parcialmente los mismos picos, se realizó el mismo análisis a diferentes dosis con betas en el intervalo de 0.08 Gy a 20.7 Gy. Tanto las curvas TL como las curvas de OSL se integraron y el valor de área se graficó en función de la dosis de irradiación.

Para la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] (**Figura 3.32a**) se observa que el borrado parcial del pico 1, tanto por AG o IRSL, incrementa el intervalo de linealidad, siendo más amplio con estimulación IR, de 0.08-10.35 Gy ($r^2=0.999$). En el caso de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] (**Figura 3.32b**) el intervalo de linealidad se mantiene de 0.08 Gy a 20.7 Gy ($r^2>0.999$) en los tres análisis (sin AG y IRSL, con AG y con AG+IRSL). Este comportamiento difiere un poco de la muestra con tulio, y esto se puede deber a que el máximo del primer pico TL está en 67 °C y 75 °C para la muestra con tulio y cromo, respectivamente (**Figura 3.31** (b) y(c)). También se puede deber a que el punto de inflexión ubicado desde donde inician las mediciones TL y el máximo del pico 1 de las curvas de brillo están ubicados en diferentes intensidades, en el caso de cromo este punto de inflexión está a un tercio de la intensidad del pico 1 y

3. Resultados

en el caso de tulio este punto está a dos tercios de la intensidad del pico 1. Con esto se quiere decir que en $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] hay más trampas inestables a RT que recombinarán conforme el tiempo de irradiación incrementa, es por esto que a partir de 5 Gy se observa una región de saturación más amplia que en las curvas etiquetadas como AG+TL e IRSL+TL (**Figura 3.32b**). En la muestra de KMgF_3 el máximo del pico 1 está en 97 °C, se tuvo un comportamiento lineal similar al de la muestra con cromo.

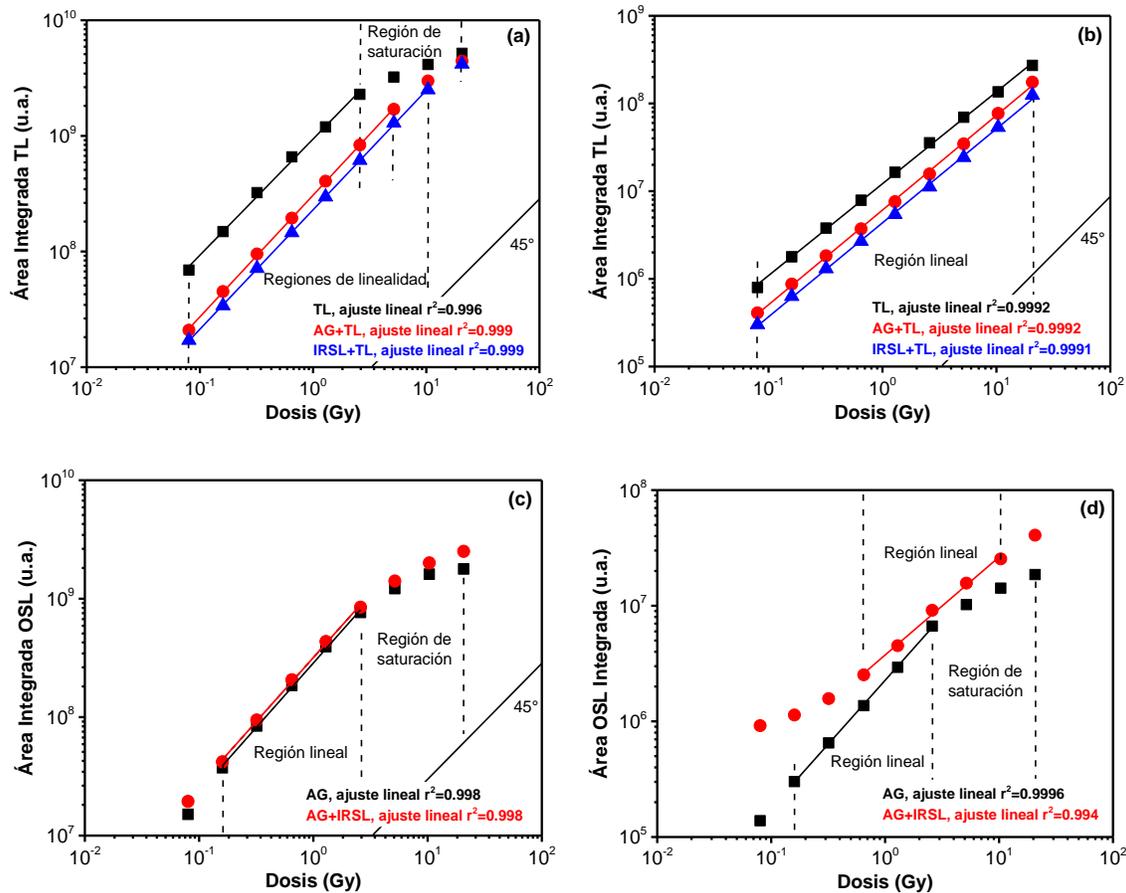


Figura 3.32 (a) y (b) TL dosis respuesta. (c) y (d) OSL dosis respuesta. En (a) y (c) $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] y (b) y (d) $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se irradió en el intervalo de 0.08 Gy-20.7 Gy con betas en un equipo Risø TL/OSL.

Sin embargo, la **Figura 3.32c y d** muestra en general que no hay comportamiento lineal de la respuesta OSL cuando se estimula con luz IR o con el efecto del AG en todo el intervalo de análisis, de 0.08 Gy a 20.7 Gy. Se identificaron regiones de linealidad en intervalos pequeños, así como regiones de saturación. En $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 % mol] el efecto del AG y la IRSL siguen la misma tendencia de linealidad la cual queda comprendida entre 0.16 Gy y 2.59 Gy (**Figura 3.32c**). Cuando pasamos a la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] los intervalos de linealidad para el AG e IRSL son diferentes entre sí (**Figura 3.32d**). Para la perovskita con tulio, en particular en muestras policristalinas en polvo, se ha reportado buena linealidad en el intervalo de 0.22-90.64 Gy cuando la estimulación se realiza con luz azul.^[46]

3.9.1 Blanqueo térmico de las señales de OSL – TL

El análisis de blanqueo térmico se continuó de forma simultánea mediante el análisis de TL y OSL, para lo cual solo se trabajó con la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Este experimento consistió en realizar los mismos tratamientos térmicos que en el experimento de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ (**Figura 3.27**). Primero se analizó la TL con precalentamiento, y después el AG midiendo la OSL con precalentamiento (**Figura 3.33a**). Al comparar el efecto de la temperatura en las curvas de TL y OSL a la misma temperatura, observamos que a 100 °C se borra por completo la curva de AG medidas como señal OSL, la cual prácticamente queda con la misma curva obtenida para el fondo de la muestra. Esto es consistente con la propuesta de que las trampas responsables del primer pico TL en la curva de brillo se deben a fosforescencia. En TL se observa una curva similar a la obtenida del fondo de la muestra con un borrado de 460 °C.

En las curvas de brillo obtenidas después de medir el AG con precalentamiento (**Figura 3.33b**), se observa que en efecto los tratamientos térmicos igual o mayores a 100 °C liberan trampas que son inestables, se liberan cargas incluso sin estimulación. Nuevamente, se concluye que las trampas del AG también participan en TL en particular en la formación de picos de baja energía de activación. La comparación de las gráficas de la **Figura 3.33a** y **c** permite tener una idea de la contribución de las cargas participantes en el proceso de AG, si estas curvas se superponen la diferencia nos daría la contribución del AG, esto se presentó en la **Figura 3.31d**.

La segunda parte del experimento consistió en el precalentamiento, medida OSL con luz infrarroja (**Figura 3.33d**) y posterior medida TL (**Figura 3.33e**). En las curvas de IRSL se aprecia el borrado térmico de algunas trampas que responden a la luz infrarroja, estas se borran a la temperatura igual a 80 °C. En el intervalo de 100-460 °C la señal IRSL se mantiene constante y diferente de cero contrario a lo observado en el caso del AG. La **Figura 3.33e** muestra que después de la medida de IRSL con precalentamiento parte de la curva de brillo se mantiene, esto sugiere que ciertas trampas responden tanto a TL como a la luz infrarroja. La intensidad del primer pico TL es el que disminuye después de la medición de la IRSL, esto es congruente si consideramos que la luz infrarroja de 870 nm tiene una energía de 1.42 eV. Es decir, fotones de esta energía solo pueden liberar cargas de baja energía como lo son las que forman picos a menor temperatura en la curva de brillo de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Las trampas de mayor energía de activación que participan en la formación de picos a mayor temperatura en las curvas de brillo no responden a la estimulación con luz IR, por lo cual no participan en las señales de IRSL.

La diferencia en el efecto de la temperatura tanto por TL y OSL contrastan, sin embargo, se logró determinar que hay trampas de baja energía de activación que participan tanto en TL como en OSL. Este análisis también nos dio información sobre el proceso a realizar si se quiere tener una curva de brillo estable térmicamente sin efecto del AG el cual forma el primer pico en la curva de brillo.

3. Resultados

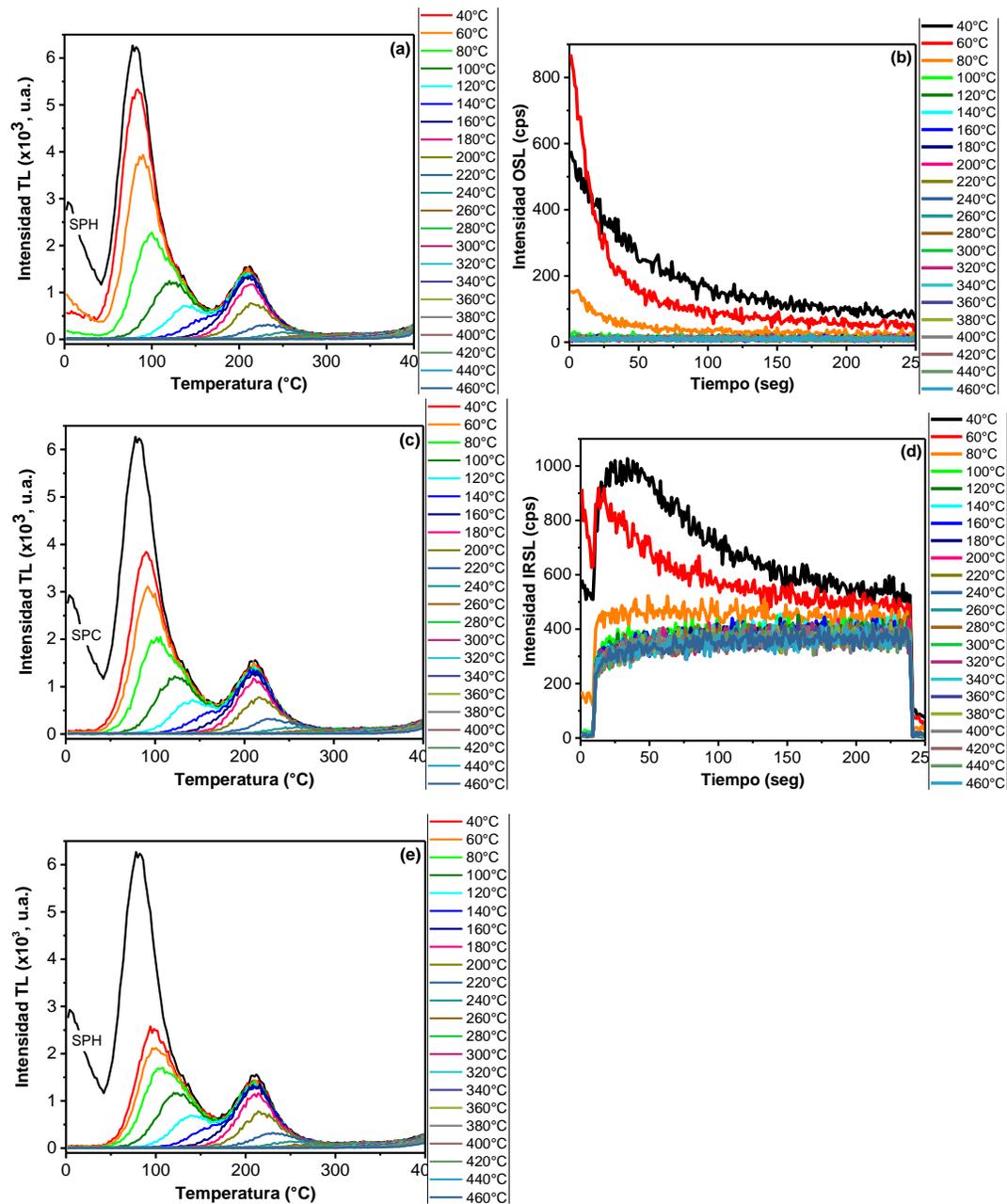


Figura 3.33 Blanqueos térmicos de las curvas de brillo y curvas de OSL, se analizaron los fenómenos de TL, AG e IRSL en $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol]. Se irradió, con betas a 0.48 Gy de. (a) Curvas de brillo con precalentamiento, (b) curvas de AG medidas como OSL con precalentamiento, (c) curvas de brillo después de medir el AG con precalentamiento, (d) curvas de IRSL medidas como OSL con precalentamiento, y (e) curvas de brillo después de medir la IRSL con precalentamiento. La etiqueta SPH en las curvas de brillo indica de forma abreviada sin precalentamiento.

Capítulo 5

Conclusiones

Los resultados que se obtuvieron de este trabajo de tesis pueden indicarse en las siguientes conclusiones principales:

La síntesis por reacción de estado sólido a 1130 °C logró formar la fase de KMgF_3 , la cual fue confirmada por los patrones de difracción de rayos X. Al aumentar la cantidad de impurezas en las perovskitas se evidenció la formación de otras fases en las muestras, que en algunos casos no fueron identificadas debido a su baja concentración en KMgF_3 . Este se atribuyó a la inmiscibilidad de las impurezas en KMgF_3 , lo cual resultó en la formación de otras fases cristalinas embebidas en la red principal de perovskita.

En las muestras policristalinas obtenidas a 1130 °C aumentó el tamaño de cristalita, esto mejoró las propiedades de luminiscencia, TL y OSL, de las perovskitas. Este incrementó debido a que a 1130 °C hubo mayor tiempo para el acomodo ordenado de los átomos, incrementando así las capas cristalinas en los microcristales de KMgF_3 . Así también, la incorporación de tulio o cromo aumentó la luminiscencia, por lo que son útiles como iones activadores de la luminiscencia en el compuesto KMgF_3 .

En las muestras preparadas en este trabajo confirma que los principales defectos puntuales producto de la ionización con radiación gamma en las perovskitas es la formación de centros de color, F , F_2 , F_3 , F_A , F_B y sitios V_{K}^- . Las bandas de absorción óptica mostraron que los agregados de centros F son inestables bajo iluminación con luz azul, mientras que los centros F son los más estables térmicamente, solo logran borrarse con tratamientos térmico de hasta 550 °C.

La irradiación de $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ incrementa la emisión azul de tulio. Posiblemente se lleva a cabo un proceso de transferencia de carga desde el nivel $2s$ del centro F hacia el nivel 1D_2 del tulio. Situación que aún merece mayor estudio.

En el caso del cromo, los resultados de absorción óptica a temperatura ambiente no lograron resolver si el cromo está realmente incorporado en la estructura de la perovskita. La única evidencia que se tiene es que las curvas de brillo entre KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ son diferentes entre sí. Por lo que se puede pensar que el cromo induce cierto tipo de trampas en la perovskita, modificando la estructura de las curvas de brillo correspondientes. Como dato adicional, llama la atención que medidas de EPR mostraron espectros complejos que, por lo cual, no aportaron información de la presencia de cromo en la perovskita. Sin

embargo, se presentan diferencias entre los espectros EPR de la muestra sin impureza y con cromo. Sobre este hecho, es importante continuar esta parte de la investigación.

En cuanto al análisis por TL, la muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ [1.0 % mol] presentó las mejores propiedades de linealidad de la respuesta TL a fotones gamma y radiación beta. Así también como un bajo "fading" (10 % en un mes), sin embargo, no se tuvo buena repetibilidad de la respuesta TL a dosis menores de 30 Gy.

En el análisis por OSL se determinó que al restar la contribución del "afterglow" se mejora la linealidad de la respuesta OSL en función del aumento de la dosis, también es importante seguir investigando cómo mejorar la repetibilidad de la respuesta OSL.

Los resultados del análisis simultáneo TL-OSL indicaron que las perovskitas impurificadas con tulio y cromo presentan trampas de baja energía de activación, es decir, trampas superficiales, que participan parcialmente en ambos fenómenos de luminiscencia.

Como parte final, cabe destacar que los materiales estudiados resultaron ser útiles para la detección de radiación ionizante de fotones gamma y radiación beta en el intervalo del orden de mGy-10 kGy. Como trabajo a futuro, se necesita mejorar la propiedad de repetibilidad de estos materiales, posiblemente la incorporación de un co-dopante adecuado que genere trampas más estables con mayor energía de activación, pero con respuestas TL y OSL de interés.

Referencias

- [1] Solé, G. J.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [2] Hayes, W.; Stoneham, A. M. *Defects and Defect processes in Nonmetallic Solids*. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- [3] Henderson, B. *Defects in Crystalline Solids*. United States: Crane, Russak & Company, Inc., 1972.
- [4] Hume-Rothery, W. *The structure of metals and alloys. Monograph and Report Series*. Institute of Metals. 5th edición. London, 1969.
- [5] NaKajima, T.; Zemva, B.; Tressaud, A. *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis: Characterization and Applications*. Switzerland: Elsevier, 2000.
- [6] DeVries, R. C.; Roy, R. Fluoride Models for Oxide Systems of Dielectric Interest. The systems KF-MgF₂ and AgF-ZnF₂. *Journal of American Chemistry Society*, **1953**, 75, 2479-2484.
- [7] Tilley, R. J. D. *Perovskites: Structure -Properties Relationships*. Chichester, West Sussex: John Wiley& Sons, 2016.
- [8] Nishimatsu, T.; Terakubo, N.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; Pawlak, D. A.; Shimamura, K.; Fukuda, T. Band Structures of Perovskite-Like Fluorides for Vacuum-Ultraviolet-Transparent Lens Materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, L365-L367 Part 2, No. 4A
- [9] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. Germany: Springer, 1994.
- [10] Gektin A. V. Scintillators and storage phosphors based on ABX₃ crystals. *Journal of Luminescence*, **2000**, 87-89, 1283-1285.
- [11] Henderson, B.; Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. United States: Oxford University Press. 1989.
- [12] Chen Xueyuan; Liu Yongsheng; Tu Datao. *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications*. London: Springer, 2014.
- [13] Singleton, J. *Band theory and electronic properties of solids*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [14] McKeever, S. W. S.; Moskovitch, M.; Townsend, P. D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. London: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- [15] Bøtter-Jensen L.; McKeever, S. W. S.; Wintle, A. G. *Optically stimulated luminescence dosimetry*. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [16] Materiales TLD, consultado el 23/06/2020 a las 12:05 hrs. en <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TLDCARD23C>
- [17] Dosímetros OSL, consultado el 23/06/2020 a las 18:39 hrs. en <http://www.landauer.com/Dosimeters.aspx>
- [18] Luo, H.; Dorenbos, P. The dual role of Cr³⁺ in trapping holes and electrons in lanthanide co-doped GdAlO₃ and LaAlO₃. *J. Mater. Chem C.*, **2018**, 1-18.

- [19] González, P. R.; Furetta, C.; Cruz Zaragoza E. The thermoluminescent (TL) kinetics parameters of the perovskite-like KMgF_3 activated by lutetium impurities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2006**, 243, 349–353.
- [20] González, P. R.; Furetta, C.; Marcazzó, J.; Cruz Zaragoza, E.; Pérez Cruz, L. Determination of kinetics parameters of the main glow peaks for $\text{KMgF}_3\text{:Lu}$ and LiF:Mg phosphors after long-term high temperature storage. *Applied Radiation and Isotopes*, **2013**, 79, 67-72.
- [21] Shimamura, K.; Fujita, T.; Sato, H.; Bensalah, A.; Sarukura, N.; Fukuda, T. Growth and Characterization of KMgF_3 Single Crystals by the Czochralski Technique under CF_4 Atmosphere. *Jpn. J. Appl.Phys.*, **2000**, 39, 6807-6809.
- [22] Cheng, F.; Liu, T.; Zhang, Q.; Qiao, H.; Zhou, X. First principle studies on the electronic structures and absorption spectra in KMgF_3 crystal with fluorine vacancy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2010**, 268, 2403-2407.
- [23] Townsend, P. D.; Kelly, J. C. *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Sussex: University Press, 1973.
- [24] Hall, T.P.P.; Leggeat, A. Defect centres in KMgF_3 produced by X-irradiation at room temperature. *Solid State Communications*, **1969**, 7, 1657-1659.
- [25] Sibley, W. A.; Yun, S. I.; Vehse, W. E. Colour centre luminescence in $\text{KMgF}_3\text{:Mn}$ crystals. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1973**, 6, 1105-1115.
- [26] Riley, C. R.; Yun, S. I.; Sibley, W. A. Luminescence from Color Centers in KMgF_3 . *Physical Review B*, **1972**, 5(8), 3285-3292.
- [27] Hongen, G.; Lan, Q.; Yongfeng, R. Photoionization and tunable laser of color centers in KMgF_3 . *Chinese Phys. Letters*, **1990**, 7(6), 276-279.
- [28] Shkadarevich, A. P.; Dubinskii, M. A.; Nikanovich, M. V.; Silkin, N. I.; Umreiko, D. S.; Yagudin, Sh. I.; Yarmolkevich, A. R. Tunable room temperature laser on color centers in KMgF_3 . *Optics Communications*, **1986**, 57(6), 400-402.
- [29] Alcalá, R.; Koumvakalis, N.; Sibley, W. A. The Self-Trapped hole and thermoluminescence in KMgF_3 . *Phys. Stat. sol. (a)*, **1975**, 39, 449-456.
- [30] Rhoads, J. E.; Rose, B. H.; Halliburton, L. E. Perturbed hole centers in KMgF_3 . *Journal of Phys. Chem. Solids*, **1976**, 37, 346-347.
- [31] Rose, B. H.; Rhoads, J. E.; Halliburton, L. E. Structure of the H center in KMgF_3 . *Physical Review B*, **1976**, 14(8), 3583-3588.
- [32] Shiran, N.; Gektin, A.; Komar, V.; Krasovitskaya, I.; Shlyahurov, V. Thermoluminescence of KMgF_3 (RE) crystals. *Radiation Measurements*, **1995**, 24(4), 435-437.
- [33] Furetta, C.; Bacci, C.; Rispoli, B.; Sanipoli, C.; Scacco, A. Luminescence and dosimetric performances of KMgF_3 crystals doped with metal impurity ions. *Radiation Protection Dosimetry*, **1990**, 33 (1–4), 107–110.
- [34] Gambarini, G.; Marchesi, P.; Scacco, A.; Sinha Roy, M.; Marchesini, R. Thermoluminescent response of $\text{KMgF}_3\text{:Yb}$ single crystals in gamma radiation fields. *Radiation Protection Dosimetry*, **1999**, 84 (1–4), 211–214.
- [35] Kitis, G.; Furetta, C.; Sanipoli, C.; Scacco, A. Thermoluminescence properties of KMgF_3 doped with Pb, Cr and Ag. *Radiation Protection Dosimetry*, **1996**, 65 (1–4), 93–96.

- [36] Martini, M.; Meinardi, F.; Scacco, A. Impurity-induced thermally stimulated luminescence of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals. *Chemical Physics Letters*, **1998**, 293, 43-46.
- [37] Gambarini, G.; Marchesi, P.; Scacco, A.; Sinha Roy, M.; Marchesini, R. Thermoluminescent response of $\text{KMgF}_3:\text{Yb}$ single crystals in gamma radiation fields. *Radiation Protection Dosimetry*, **1999**, 84 (1-4), 211-214.
- [38] Furetta, C.; Santopietro, F.; Sanipoli, C.; Kitis, G. Thermoluminescent (TL) properties of perovskite KMgF_3 activated by Ce and Er impurities. *Applied Radiation and Isotopes*, **2001**, 55, 533-542.
- [39] Furetta, C.; Azorin, J.; Sepúlveda, F.; Rivera, T.; Gonzales, P. Thermoluminescence kinetics parameters of perovskite-like KMgF_3 activated by La ions. *Journal of Materials Science Letters*, **2002**, 21, 1727-1731.
- [40] González, P. R.; Furetta, C.; Azorín, J.; Rivera, T.; Kitis, G.; Sepúlveda, F.; Sanipoli, C. Thermoluminescence (TL) characterization of the perovskite-like KMgF_3 , activated by Lu impurity. *Journal of Materials Science*, **2004**, 39, 1601-1607.
- [41] Gektin, A.; Komar, V.; Shlyahurov, V.; Shiran, N. Pure and Ce-doped KMgF_3 -scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **1996**, 43 (3), 1295-1297.
- [42] Buzulutskov, A. F.; Britvich, G.I.; Kochetkov V.I.; Study of the KMgF_3 scintillator radiation damage. *Nuclear Instruments and Methods in Physics A*, **1992**, 322, 235-238.
- [43] Somaiah, K.; Venkata Narayana, M. Optically stimulated luminescence in Gd-doped fluoroperovskites for color center lasers. *Physics Concep. and Mat.*, **1993**, 1985, 731-740.
- [44] Le Masson, N. J. M.; Bos, A. J. J.; Winkelman, A. J. M.; van Eijk, C. W. E. Comparison of Dosimetric Characteristics with $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **2001**, 40 (4), 1143-1147.
- [45] Le Masson, N. J. M.; Bos, A. J. J.; Van Eijk, C. W. E.; Furetta, C.; Chaminade, J. P. Optically and Thermally Stimulated Luminescence of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{NaMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$. *Radiation Protection Dosimetry*, **2002**, 1 (1-4), 229-234.
- [46] Camargo, L.; Pérez Cruz, L.; Cruz-Zaragoza, E.; Martínez Ovalle, S.; Marcazzó, J. OSL properties of $\text{KMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$ for dosimetric applications as OSL dosimeter. *Applied Radiation and Isotopes*, **2018**, 141, 219-223.
- [47] Andrade, A. B.; Macedo, Z. S.; Valerio, M. E. G.; Yukihara, E. G. Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence properties of the Eu^{2+} -doped KMgF_3 produced by a hydrothermal microwave method. *Journal of Luminescence*, **2019**, 206, 302-307.
- [48] Marcazzó, J.; Cruz-Zaragoza, E.; González, P. R.; Santiago, M.; Caselli, E. Analysis of the glow curve of $\text{KMgF}_3:\text{Lu}$ compounds without resorting to the quasi-equilibrium approximation. *Radiation Measurements*, **2014**, 71, 262-264.
- [49] Cerrito L. *Radiation and Detectors: Introduction to the Physics of Radiation and Detection Devices*. Switzerland: Springer, 2017.
- [50] Lilley, J. *Nuclear Physics: Principles and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
- [51] Marfunin, A.S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlin: Springer-Verlag, 1979.
- [52] Ronda, C. *Luminescence: from theory to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [53] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [54] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3^{ra} Ed. New York: Springer, 2006.
- [55] McKeever, S. W. S.; Moscovitch, M.; Townsend, P.D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: properties and uses*. England: Nuclear Technology Publishing, 1995.

- [56] Vij, D. R. *Luminescence of Solids*. New York: Springer Science, 1998.
- [57] McKinlay, A. F. *Medical Physics Handbooks 5: Thermoluminescence Dosimetry*. Bristol: Adam Hilger Ltd., 1981.
- [58] McLaughlin, W. L.; Boyd, A.W.; Chadwick, K.H.; McDonald, J. C.; Miller, A. *Dosimetry for Radiation Processing*. London: Taylor & Francis, 1989.
- [59] McKeever, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, 1988.
- [60] Cano, A.; Gonzáles, P. R.; Furetta, C. Further studies of some TL Characteristics of MgB₄O₇:Dy, Na Phosphor. *Modern Physics Letters B*, **2008**, 22 (21), 1997-2006.
- [61] Yukihiro, E. G.; McKeever, S. W. S. *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2011.
- [62] Avram, N. M.; Brik, M. G. *Optical properties of 3d-ions in crystals: Spectroscopy and crystal field analysis*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [63] Sutton, D. *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Barcelona: Editorial Reverte, 1975.
- [64] Atkins, P.W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M.T.; Armstrong, F. A. *Shriver & Atkins' Inorganic chemistry*. 5^a. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [65] Henderson, B.; Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [66] Burriel, M. F. *Química Analítica Cualitativa*. Madrid: Editorial Paraninfo, 15 edición, 1994.
- [67] Carl, R. *Comprehensive inorganic chemistry, Vol 21: The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*. Oxford: Pergamon Press, 1973.
- [68] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [69] Sobolev, B. P. *The rare earth trifluorides*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
- [70] Carriedo, G. A. *La química inorgánica en reacciones*. Madrid, España: Editorial Síntesis, 2010.
- [71] Dieke, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Michigan: Books on demand, 1968.
- [72] Hannay, N. B., *Treatise on solid state chemistry Vol. 2 Defects in solids*. New York: Plenum Press, 1975.
- [73] Duffar, T. Vertical Bridgman Technique and Dewetting. En T. Duffar, (Ed.), *Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- [74] McClure, D. S. Comparison of the Crystal Fields and Optical spectra of Cr₂O₃ and Ruby. *The Journal of Chemical Physics*, **1963**, 38 (9), 2289-2294.
- [75] Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica*, **1969**, B25, 925-946.
- [76] Gabbott, P. *Principles and applications of Thermal Analysis*. Oxford: Blackwell Publishing, 2008.
- [77] Wang, W.; Liu, X.; Zhang, J.; Ji, Y.; Jiang, N.; Ma, B.; Wang, X.; Liu, L. A facile way to synthesis KMgF₃ and its luminescent property with Eu doping. *Inorganic Chemistry Communications*, **2013**, 33, 165-169.
- [78] Zhao, C.; Feng, S.; Chao, Z.; Shi, C.; Xu, R.; Ni, J. Hydrothermal synthesis of the complex fluorides LiBaF₃ and KMgF₃ with perovskite structures under mild conditions. *Chemical Communications*, **1996**, 6, 1641-1642.

- [79] Hua, R.; Jia, Z.; Xie, D.; Shi, C. Solvothermal synthesis of the complex fluorides KMgF_3 and KZnF_3 with the Perovskite structures. *Materials Research Bulletin*, **2002**, 37, 1189-1195.
- [80] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds. Part a: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Sexta Edición. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [81] Zuo, J.; Xu, C.; Hou, B.; Wang, C.; Xie, Y.; Qian, Y. Raman spectra of Nanophase Cr_2O_3 . *Journal of Raman Spectroscopy*, **1996**, 27, 921-923.
- [82] Shim, S. H.; Duffy, T. S.; Jeanloz, R.; Yoo, C. S.; Iota, V. Raman spectroscopy and x-ray diffraction of phase transitions in Cr_2O_3 to 61 GPa. *Physical Review B*, **2004**, 69, 1-12.
- [83] Mortier, M.; Wang, Q.; Buzaré, J. Y.; Rosusseau, M. Optical studies of Cr^{3+} in KMgF_3 : Time-resolved site-selective spectroscopy and experimental evidence of spin-orbit coupling. *Physical Review B*, **1997**, 56 (6), 3022-3031.
- [84] Lee, D. R.; Han, T. P. J.; Henderson, B. Charge compensation and the luminescence of Cr^{3+} in KMgF_3 . *Applied Physics A*, **1994**, 59, 365-372.
- [85] Altshuler, N. S.; Larionov, A. L. Antiresonances and optical spectra of Cr^{3+} cubic centers in KZnF_3 and KMgF_3 . *Optical Spectroscopy*, **1989**, 66 (1), 61-64.
- [86] Daniel, P.; Bulou A.; Rousseau, M.; Nouet, J.; Leblanc, M. Raman-scattering study of crystallized MF_3 compounds (M=Al, Cr, Ga, V, Fe, In): An Approach to the short-range order force constants. *Physical Review B*, **1990**, 42 (16), 10545-10552.
- [87] Riley, C. R.; Sibley, W. A. Color centers in KMgF_3 . *Physical Review B*, **1970**, 1 (6), 2789-2798.
- [88] Sardar, S. K.; Sibley, W. A.; Alcalá, R. Optical Absorption and Emission from Irradiated $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Luminescence*, **1982**, 27, 401-411.
- [89] Cheng, F.; Liu, T.; Zhang, Q.; Qiao, H.; Zhou, X. Computer simulation of the electronic structures and absorption spectra for a KMgF_3 crystal containing a potassium vacancy. *Chinese Physics Letters*, **2011**, 28 (3), 1-4.
- [90] Sato, H.; Shimamura, K.; Bensalah, A.; Solovieva, N.; Beitlerova, A.; Vedda, A.; Martini, M.; Machida, H.; Fukuda, T.; Nikl, M. Induced absorption phenomena, thermoluminescence and colour centres in KMgF_3 , BaLiF_3 and LiCaAlF_6 complex fluorides. *Japanese Journal Applied Physics*, **2002**, 41, 2028-2033.
- [91] Seitz, F. Color centers in Alkali Halide Crystals. *Reviews of Modern Physics*, **1946**, 18 (3), 384-408.
- [92] Gektin, A. V.; Krsovitskaya, I.M. Shiran, N.V. High-temperature thermoluminescence of KMgF_3 -based crystals. *Journal of Luminescence*, **1997**, 72-74, 664-666.
- [93] Piramidowicz, R.; Bok, A.; Klimczak, M.; Malinowski, M. UV emission properties of thulium-doped fluorozirconate glasses. *Journal of Luminescence*, **2009**, 129, 1874-1877.
- [94] Yun, S. I.; Kappers, L. A.; Sibley, W. A. Enhancement of Impurity-ion absorption due to radiation-produced defects. *Physical Review B*, **1973**, 8 (2), 773-779.
- [95] Reisz, A. M.; Avram, C. N. Energy Level Fine Structure of Cr^{3+} doped in KMgF_3 Crystal. *AIP Conference Proceedings*, **2009**, 1131, 136-139.
- [96] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4a Edición. México: Oxford University Press: Alfaomega, 1997.
- [97] Merz, J. L.; Pershan, P. S. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride I. *Physical Review*, **1967**, 162(2), 217-235.
- [98] Merz, J. L.; Pershan, P. S. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride II. Thermoluminescent Spectra. *Physical Review*, **1967**, 162(2), 235-247.

- [99] Hayes, W.; Twidell, J. W. Paramagnetic Resonance of X-Irradiated $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ and $\text{CaF}_2\text{:Yb}$. *The Journal of Chemical Physics*, 1961, 35, 1521-1522.
- [100] American National Standards Institute, Performance, Testing and Procedural Specification for Thermoluminescent Dosimetry, ANSI N545-1975, New York, 1975.
- [101] TLD-100™ Thermoluminescent Dosimetry Material, consultado el 08/09/2020 a las 2:032 hrs. en <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/SNO10106#/SNO10106>
- [102] McKeever, S. W. S. On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks. *Physica Status Solidi (a)*, 1980, 62, 331-339.
- [103] Pagonis, V; Kitis, G.; Furetta, C. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. New York: Springer Science, 2006.
- [104] Pérez, L. Síntesis, caracterización y propiedades de dosimetría termoluminiscente de NaMgF_3 y KMgF_3 impurificados con iones de tulio Tm^{3+} (Maestría). UNAM. 2016
- [105] nanoDot® single point dose measurement consultado el 25/01/2021 a las 6:39 hrs. en <https://www.landauer.eu/produit/nanodot/#>
- [106] Ogawa, S.; Yokozawa, Y. Paramagnetic Resonance of Manganese in KMgF_3 . *Journal of Physics Society of Japan*, **1959**, 14, 1116.
- [107] Owawa, S. The electron Paramagnetic Resonance of Mn^{2+} Ions Surrounded by an Octahedron of Fluorine Ions. *Journal of the Physical Society of Japan*, **1960**, 15(8), 1475-1481.
- [108] Falin, M. L.; Gerasimov, K.I.; Latypov, V. A. EPR and optical spectroscopy of the Tm^{2+} ion in the KMgF_3 single crystal. *Journal of Luminescence*, **2012**, 132, 2537-2540.
- [109] Badalyan, A. G.; Azamat, D. V.; Trepakov, V. A.; Makarova, M. V.; Rosa, J.; Dejneka, A.; Jastrabik, L. Observation of Nano Sized Effect on EPR of Mn^{4+} and Cr^{3+} in SrTiO_3 Powders. *Ferroelectrics*, **2015**, 485, 63-37.

Apéndice 1

Mediciones de EPR

Las mediciones de EPR fueron realizadas con la finalidad de obtener información sobre los estados de oxidación de los iones impureza dentro de las muestras de perovskitas antes y después de la irradiación, así también, para identificar la presencia de cromo en KMgF_3 .

Los espectros se obtuvieron en un espectrometro Bruker Elexsys E500 se midió en banda X (9.45 GHz), la frecuencia de las microondas fue operada a 100 kHz.

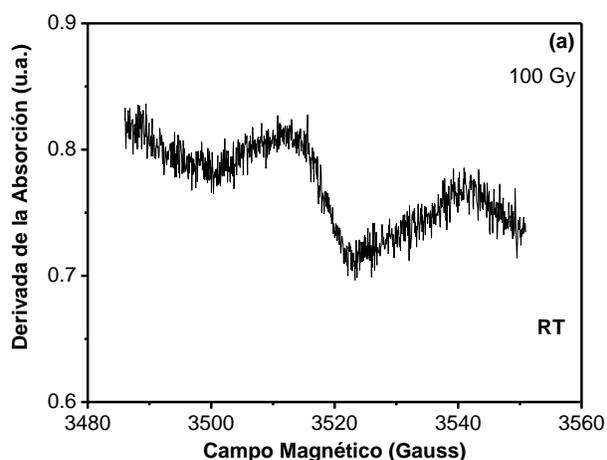
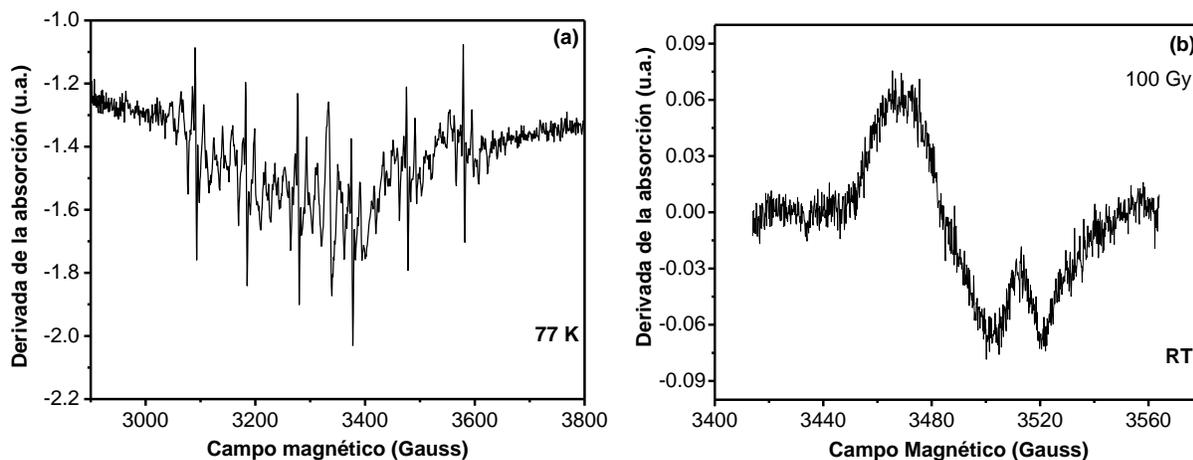


Figura 10.1 Espectro de EPR a RT de la perovskita de KMgF_3 sin impureza irradiada con gammas de ^{60}Co a 100 Gy. La muestra sin irradiar no presentó alguna señal EPR esto es congruente con el hecho de que la perovskita de KMgF_3 es una red diamagnética con una estructura cúbica. La señal observada se debe a la presencia de centros de color los cuales son electrones retenidos en sitios vacantes aniónicos, por lo cual se comportan como radicales libres, es decir, electrones no apareados, y por lo tanto, son paramagnéticos.



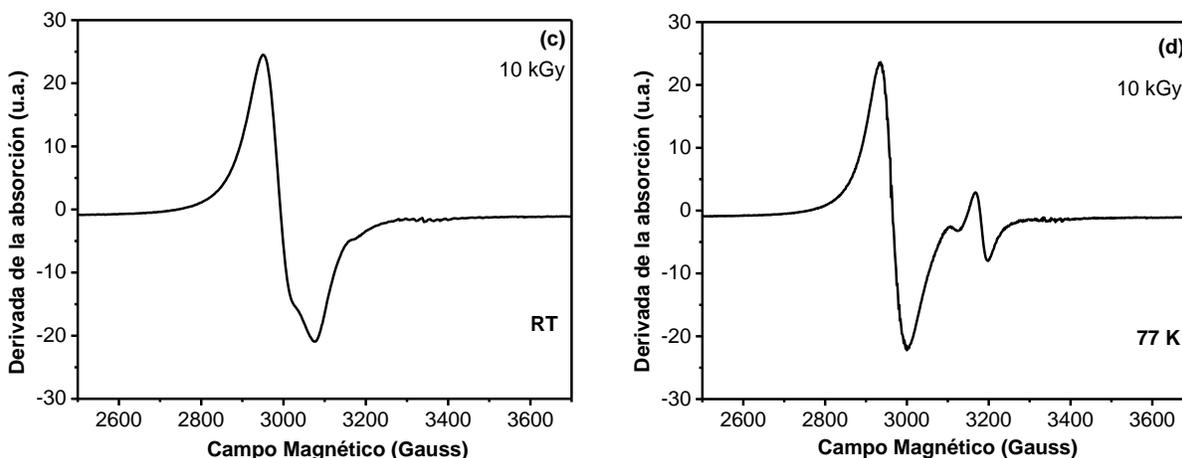


Figura 10.2 Espectros de EPR de la perovskita de KMgF_3 impurificada con tulio. En los respectivos casos se irradió con gammas de ^{60}Co a 100 Gy. Las mediciones se realizaron a RT y 77 K. La medición de la muestra sin irradiar y a RT no presentó señales EPR. Las seis señales observadas en (a) probablemente se deban a impurezas de Mn^{2+} (con espín $S=5/2$), estas solo se observan a 77 K. Las líneas extra pueden deberse a interacciones hiperfinas entre electrones de manganeso y los núcleos de flúor (F^{19}) que le rodean.^[106-108] En (b) es evidente el efecto de la irradiación, se observa la señal identificada en la figura 10.1 y adicionalmente otra muy amplia a menor campo magnético. Conforme incrementa la dosis a 10 kGy, la señal EPR se define mejor a RT, y a 77 K es evidente el desdoblamiento de la señal. De acuerdo con lo reportado estas señales en muestras irradiadas no corresponden a Tulio (II).¹⁰⁶

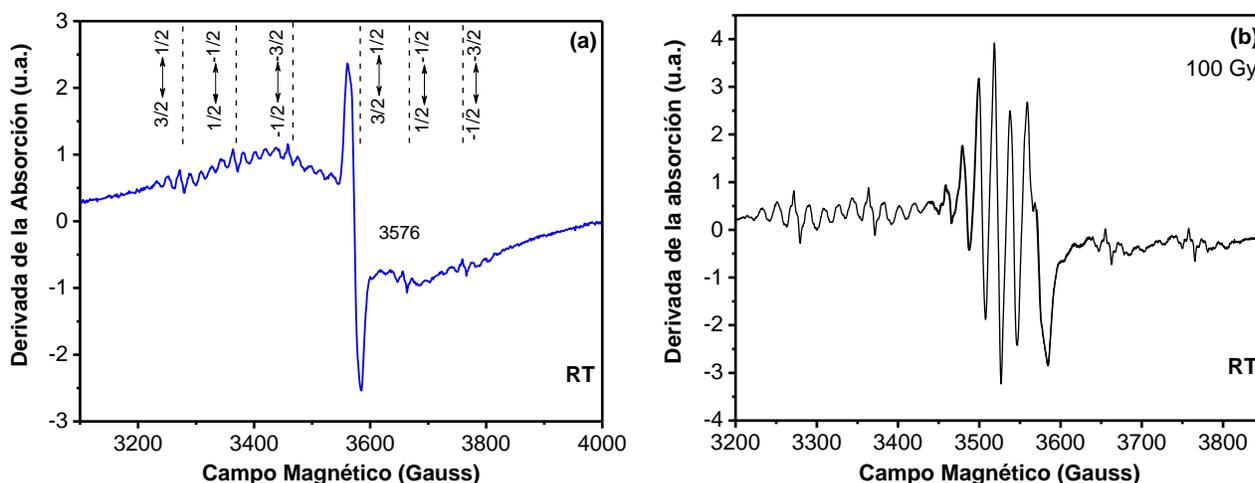


Figura 10.3 Espectros de EPR de la perovskita de KMgF_3 impurificada con cromo. En (a) se observa un espectro bien definido que puede deberse a la presencia de impurezas de Mn^{4+} ($S=3/2$) y Cr^{3+} ($S=3/2$).¹⁰⁹ En el espectro se identifican seis líneas hiperfinas de Mn^{4+} , similares a las observadas en la **Figura 10.2a**. La línea de mayor intensidad con señales satélites hiperfinas provenientes del espectro isotrópico de los iones de Cr^{3+} . En (b) es evidente que el efecto de la irradiación perturba el entorno de cromo. Para esta muestra no fue necesario hacer mediciones a baja temperatura.

Apéndice 2

Comparación de la forma de la curva de brillo entre las perovskitas y LiF:Mg,Ti (TLD-100)

El material más ampliamente utilizado en dosimetría termoluminiscente es el LiF:Mg,Ti, comercialmente conocido como TLD-100.^[86] Este material presenta cinco máximos entre 50-300 °C, siendo el quinto pico el de mayor intensidad TL (**Figura 10.4**). Aun cuando presenta picos inestables a temperatura ambiente, LiF:Mg,Ti sigue siendo utilizado ya que presenta alta sensibilidad a la radiación y una repetibilidad dentro del 2%.^[86] Las características anteriores hacen que sea útil en áreas de investigación, aplicaciones clínicas e industriales, incluyendo monitoreo personal y ambiental.

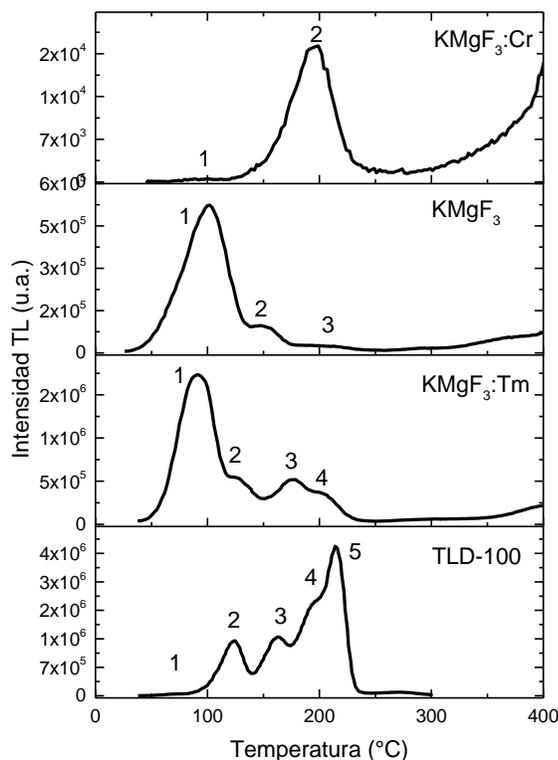


Figura 10.4 Comparación de las curvas de brillo de las perovskitas sin impureza, con 1 % mol de impureza de tulio o cromo, y de LiF:Mg,Ti. Se irradió a una dosis de 0.5 Gy con una fuente beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

En la **Figura 10.4** se presenta la comparación de las curvas de brillo de las perovskitas preparadas en este trabajo y el dosímetro TLD-100 a una misma dosis de radiación beta. En la perovskita sin impureza y con tulio es evidente que los picos TL1 y 2 presentan la mayor intensidad en las curvas de brillo. En la sección de resultados se determinó que estos primeros picos se deben principalmente a la red de la perovskita. En el caso de la perovskita con cromo el

pico 1 presenta muy baja intensidad TL y su ubicación lo hace muy inestable por lo cual se borra a temperatura ambiente. De las tres muestras de perovskitas, $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ presenta una curva de brillo con menos picos TL, como se observó en los análisis de blanqueo térmico y “fading” el segundo pico de mayor intensidad es muy estable. $\text{KMgF}_3:\text{Cr}$ también tiene una curva de brillo menos compleja que $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$. La característica a mejorar en la perovskita con cromo es su baja repetibilidad de la respuesta TL durante uso continuo.



Synthesis, optical and thermoluminescence properties of thulium-doped KMgF_3 fluoroperovskite

L. Pérez-Cruz^a, E. Cruz-Zaragoza^{a,*}, D. Díaz^b, J.M. Hernández Alcántara^c, E. Camarillo García^c, I. Camarillo-García^d, H. Murrieta Sánchez^c

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-543, 04510, Ciudad de México, Mexico

^b Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, A.P. 20364, 04510, Ciudad de México, Mexico

^d División de Ciencias Básicas e Ingeniería UAM-Iztapalapa, San Rafael Atlixco, 09340, Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Optical properties
Thermoluminescence
Gamma photon
 $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$

ABSTRACT

KMgF_3 fluoroperovskite doped with thulium at different concentrations were synthesized by the solid-state reaction method. The phase composition and the thermal stability up to 600 °C of the polycrystals were analyzed by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, respectively. The KMgF_3 at 1.0 mol% of Tm polycrystals showed the best thermal stability and did not present another phase. The gamma radiation (0.1–10 kGy) effect in thulium-doped KMgF_3 produced the F color centers, and their aggregates such as F_2 , and F_3 centers. The F centers, and the potassium vacancies (V_K^-) in the fluoroperovskites were analyzed by the optical absorption and emission measurements. Optical absorption at 275 nm and 443 nm were assigned to F and F_2 , respectively, in undoped KMgF_3 . Tm-doped fluoroperovskite shows the optical absorption bands at 277, 393, 432, and 577 nm, which were ascribed to the F, F_3 , F_2 and V_K^- centers, respectively. When the F band for undoped polycrystals was excited at 275 nm, a clear emission associated with F_2 and F_3 centers was observed. In the case of Tm-doped, an enhancement of the blue emission at 457 nm occurred and a UV band (354 nm) was observed upon exciting the F band. The blue emission of thulium was overlapped with the F_3 color center band. The emission bands at 457 and 354 nm were ascribed to $^1\text{D}_2 - ^3\text{F}_4$ and $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_6$ transitions of Tm in KMgF_3 . The optical absorption and glow curves were investigated too. The glow curves were assisted by the color centers, vacancies, and thulium impurity. Thermal bleaching shows that the F center was the main participant to give rise to the TL intensity of the glow curves. Thulium acts as a deep electron trap in the bandgap of the KMgF_3 fluoroperovskites forming TL peak at the higher temperature, from 430 to 408 °C. The absorption, emission, and thermoluminescence glow peaks of the undoped and Tm-doped KMgF_3 were compared.

1. Introduction

The inorganic solid fluorides are chemically stable and their bonds are mainly ionic [Nakajima et al., 2000]; in particular, KMgF_3 fluoroperovskite with cubic structure makes it available host to dopants ions enhancing their luminescence property. For several decades it has been investigated due to its broad bandgap of approximately 12.0 eV, wide transparency wavelength range from near-infrared to the vacuum ultraviolet spectrum, and its high congruent melting point at 1070 °C [DeVries and Roy, 1953], nonhygroscopic and as well not present polymorphic transition [Zhao et al., 1996]. These characteristics make it attractive for optical properties investigation by using transition

elements and rare-earth ions. A consequence of the broad band gap is that electronic transitions between the various levels of a dopant ion in the material give rise to the optical absorption and luminescence information in the analysis of the point defects, such as vacancy with a bound electron (after ionization of solid), named a color center [Tilley, 2008], and also about the radiation effect of the phosphor by means of the thermally stimulated luminescence [McKeever et al., 1995]. Other point defects include interstitial ions, intrinsic defects and the pair impurity-vacancy, and complexes of aggregates in the lattice of the crystal. The optical and luminescence properties of irradiated KMgF_3 perovskite, mainly radiation-induced defects in single crystals, have been investigated since the 1960s by several groups [Hall and Leggett,

* Corresponding author.

E-mail address: ecruz@nucleares.unam.mx (E. Cruz-Zaragoza).

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109913>

Received 27 May 2021; Received in revised form 13 August 2021; Accepted 16 August 2021

Available online 20 August 2021

0969-8043/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

1969; Riley and Sibley, 1970; Riley, 1972; Yun et al., 1973; Lee et al., 1994). Also, radiation damage of KMgF_3 as an efficient gamma scintillation detector (Buzulutskov et al., 1992; Gektin et al., 1996; Gektin, 2000), and as well as an active solid in laser (Shkadarevich et al., 1986; Hongen et al., 1990), and also their photoluminescence characteristic has been investigated (Poirier and Walsh, 1983; Bacci et al., 1993). Several dopant ions have been considered in the KMgF_3 perovskite, such as Eu^{2+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} (Sibley et al., 1973; Bacci et al., 1993; Kitis et al., 1996; Le Masson et al., 2002; González et al., 2006; Marcazzó et al., 2014). However, scarce works dedicated to the Tm^{3+} dopant in some phosphor compounds has been carried out. For the radiation detector or phosphor dosimeter, the Tm^{3+} impurity was added to improve the calcium fluoride compound (CaF_2) and made it suitable to be used as an acceptable dosimeter (Furetta et al., 1985; Lakshmanan et al., 1993; Kitis et al., 1996). Also, thulium ion improved the CaSO_4 dosimeter and their maximum emission was at 452 nm in this phosphor (Christensen et al., 1982). In general, the dopant ion acts as an electron trapping center in the band gap of these materials under ionizing radiation. During ionization, the main effect is the production of free charges as electrons and holes (e^- and h^+), which can be trapped into their respective traps in the bandgap. After that, when the material is heated, the $e^- - h^+$ pair or vacancy-interstitial recombination occurred in a recombination center localized in the bandgap and followed by the production of the thermoluminescence (TL) phenomenon (McKeever et al., 1995). The TL property of the phosphor can be dependent on the preparation method using different syntheses routes (DeVries et al., 1953; Furetta et al., 1990; Somaiah y Narayana, 1993; Zhao et al., 1996; Gektin et al., 1997; Andrade et al., 2019). In general, the intrinsic and electronic defects and an activator dopant in the lattice make a complex mechanism to understand the TL property of the irradiated solid. Then, highly sensitive compounds are desirable and the optical and thermal excitation of the charges, as bleaching effects, can help to study the TL properties of the fluoroperovskite material. An important characteristic that a radiation dosimeter must possess is a desirable low effective atomic number (Z_{eff}) close to the muscle (biceps) or tissue (7.4). Though, KMgF_3 has an intermediate $Z_{\text{eff}} = 14.0$ value, between tissue equivalent and high atomic number materials, that is closer to that of bone (femur, $Z_{\text{eff}} = 13.8$) (Spiers, 1946; Le Masson et al., 2002). However, Ce^{3+} -doped KMgF_3 is very sensitive by several times more than those the standards phosphors such as $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, ($Z_{\text{eff}} = 11.3$) and LiF (TLD-100), for Optically Stimulated Luminescence (OSL) and TL dosimetry, respectively (Kitis et al., 1999; Le Masson et al., 2001; González et al., 2004). Then KMgF_3 is a potential phosphor for radiation dosimetry. Recently, OSL and radioluminescence results of thulium-doped KMgF_3 in powder form was reported by our group (Camargo et al., 2018), but the thermoluminescence of $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ has not been reported yet, it is part of the motivation of this paper. Considering that gamma radiation induces the formation of color centers in fluoroperovskite, this work aims to analyze the thulium dopant effect on the optical property and TL glow curves of KMgF_3 polycrystals. The optical absorption and emission bands of the F center, and the relation between the OA bands and TL is analyzed by using partial thermal bleaching.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis of KMgF_3 perovskites

The KMgF_3 polycrystals were synthesized by the solid-state reaction using a platinum cell introduced into an austenitic stainless-steel reactor with an argon atmosphere. The reactor was designed in our laboratory to prepare this phosphor. The potassium fluoride anhydrous (KF) and magnesium fluoride (MgF_2) reactants were mixed. The ion dopant was added as thulium fluoride (TmF_3). All the starting compounds are of 99.9% purity and acquired from Sigma Aldrich. It is known that the KMgF_3 compound is formed when the composition is 50:50 mol % of KF and MgF_2 , respectively (DeVries and Roy, 1953; Zhao et al., 1996).

However, in undoped and doped mixtures the composition was 1 mol % KF enriched from the equimolar one to compensate for the vaporization of KF from the melt. The undoped sample was prepared by initial mixtures: 2g MgF_2 and 1.8635 g KF, and these reactants were mixed and thoroughly ground to a fine powder. Then it was dried in a vacuum at 300 °C for 24 h in the reactor to eliminate water in the raw material. Following, the reactor gradually rising to the high temperature (1130 °C) for a half-hour to grow polycrystals. After that, the reactor was cooled to room temperature. For the synthesis of the Tm-doped fluoroperovskite, the impurity was added considering the substitution between ions, potassium is replaced by thulium ions in the lattice. The perovskites were prepared considering the following reactions:



for undoped fluoroperovskite, and



for the doped material. Finally, undoped and Tm-doped KMgF_3 (Tm: 1.0, 2.0 and 3.0 mol %) as ingot polycrystal were obtained, respectively. Pieces of polycrystal samples of about $1.5 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$ were cut and their faces polished. The annealing treatments of the samples were carried out using a conventional Nabertherm furnace.

2.2. Characterization

The phase of the samples was analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) using a Brüker Phase diffractometer with the $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), and $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ angle range with a step size of 0.0202 grades. Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out by a TGA Q50 V6.7 equipment using alumina crucible in an air atmosphere with a linear heating rate of 10 °C/min from room temperature up to 600 °C.

The optical absorption spectra of the samples were measured with a Cary 5000 spectrophotometer. Photoluminescence spectra were examined by a FluroMax-4 Spectrofluorometer of Horiba Scientific with a continuous light source of Xenon (150 W). The emission measurements were made using the long-pass filters of 300 nm, 400 nm, and 500 nm, and band-pass filters too. The thermoluminescence measurements were performed on double polycrystal samples using a Harshaw 3500 TLD system. A batch of forty samples was used. The glow curves were obtained from room temperature up to 450 °C, using a linear heating rate of 2 °C/s and under a nitrogen atmosphere. The samples irradiation was performed with ^{60}Co gamma photons of a Gammabeam 651 PT panoramic irradiator (Nordion, Canada), which provided a 48.751 Gy/min dose rate. The irradiation position in the irradiator was calibrated using the Fricke standard chemical dosimeter (Attix, 1986).

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction and TGA curves of fluoroperovskites

The KMgF_3 phosphor was identified by XRD pattern and compared with that of the standard JCPDS card (PDF 18–1033) as a cubic structure. Fig. 1(a) shows the XRD of $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ at different concentrations [1.0, 2.0, 3.0% mol]. The peaks intensity was modified at the highest concentration of thulium [3.0 mol %], maybe the interstitial Tm ion increased at that concentration compared to the other lower concentrations in the lattice of the phosphor. Also, the MgF_2 phase was detected at the higher impurity concentration and identified by that of the card PDF 070–2498. The peaks were more intense mainly in the (100), (111), and (200) planes at the lower concentrations.

Fig. 1(b) shows the thermal stability test of the perovskites samples carried out by thermogravimetric analysis (TGA) in air condition. The TGA results showed that polycrystals were stable from room temperature up to 600 °C. On average, the weight percentage that changed was 0.49 for undoped and 0.34 for Tm-doped samples, respectively. In these

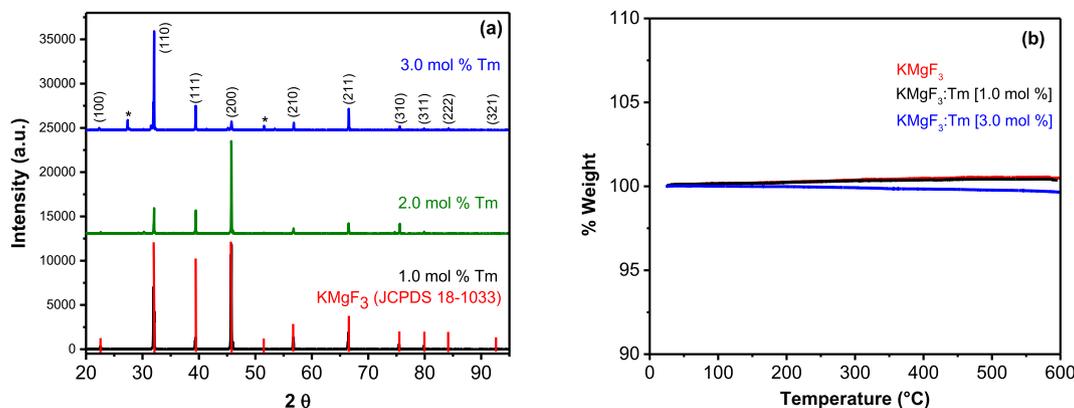


Fig. 1. (a) X-ray diffraction of undoped and Tm-doped KMgF_3 [1.0, 2.0, 3.0 mol %] polycrystals, the asterisk indicates the MgF_2 phase, (b) TGA curves of the samples.

fluoroperovskites polycrystals no chemical changes, like decomposition of the samples and no loss of water were observed, these results are in agreement with those reported to the fluoroperovskite prepared by other methods (Zhao et al., 1996; Wang et al., 2013). It means that these polycrystals are not hydrated and the thermal treatments can be done successfully without damaging them during their annealing or partial bleaching for optical or thermoluminescence measurements. As can be seen in Fig. 1(b) the KMgF_3 [1.0 mol %] polycrystals show the best thermal stability and it did not present the MgF_2 phase, and this concentration Tm was chosen for the study in this paper.

3.2. Absorption spectra

The optical absorption (OA) at room temperature (RT) of the as-prepared polycrystals was measured. The undoped KMgF_3 polycrystals were transparent to the optical absorption and emission, no bands were observed. In contrast, the thulium-doped KMgF_3 samples showed narrow absorption bands that were ascribed to the Tm(III) energies levels: 256, 271, 281, 356, 459, 677, 789, 1209, 1644 nm; these bands correspond to the following spectroscopic terms; 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 , 1G_4 , $^3F_{2,3}$, 3H_4 , 3H_5 , and 3F_4 , respectively.

The ionizing radiation effect on KMgF_3 provokes the electron-hole pairs, and the free electrons may be trapped by the fluorine ion vacancies V_F^+ , so color centers are generated. At a certain increase of F centers concentration, the aggregation of them occurred for a high dose of kGy. In addition, the presence of the thulium impurity in KMgF_3 can generate more vacancy sites, that influence the increment of the radiation sensitivity. For instance, if the Tm^{3+} ion substitutes a K^+ ion, there are two extra charges to be compensated in the crystals, so a cationic vacancy can be formed too. The cationic vacancies can trap holes, and

these form the called V bands, and their optical absorption, in general, may be enhanced at low temperature because they are unstable at room temperature. So, the optical absorption gives information about the F centers on irradiated perovskite, and the point defects such as mainly F centers are participating too in the thermoluminescence process of the fluoroperovskite phosphor. These properties were investigated using the high gamma dose between 100 Gy and 10 kGy. Before each irradiation, the polycrystals according to TGA results were annealed at 550 °C for 5 min to disaggregate the vacancies and erase any remanent signal after each measurement. Fig. 2(a) shows a broad absorption band peaked at 275 nm belonging to F center, another band at 443 nm was assigned to F_2 and a small shoulder at 566 nm belonging to V_K^- center, in undoped KMgF_3 .

As shown in Fig. 2(b), $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 mol %] presented six optical absorption bands located at 223, 277, 393, 432, 500, and 577 nm, which were assigned to the F_A , F, F_3 , F_2 , F_B and V_K^- centers, respectively. The additional bands at 223 nm and 500 nm observed were related to the thulium impurity in the fluoroperovskites lattice. If a color center is almost next to one thulium ion, their interaction could form new absorption bands this kind of association is known as F_A center (Sibley et al., 1973). In general, wide bands were formed as was expected, these changes have been ascribed mainly to the formation of different color centers in the samples (Hall and Leggeat, 1969; Hongen et al., 1990). The absorption spectra of the undoped and Tm-doped polycrystals prepared in this work (Table 1) have similar bands that those reported by other authors in pure KMgF_3 crystals (Riley et al., 1972; Shkadarevich et al., 1986).

Hall and Leggeat (1969), using X-ray irradiation in undoped KMgF_3 , reported the absorption bands centered around 270 nm, 445 nm, and 340 nm, related to the F, F_2 , and V_K^- defects, respectively. Riley and

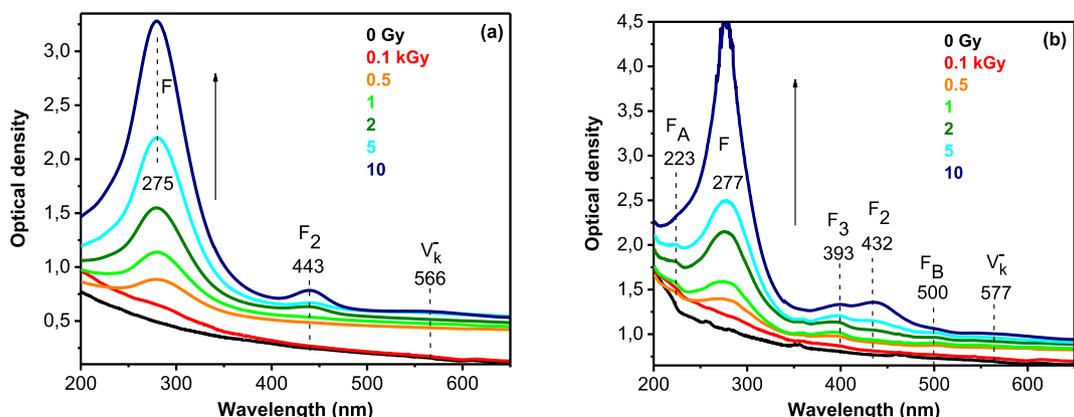


Fig. 2. (a) Optical absorption of undoped KMgF_3 of F, F_2 and V_K^- centers, (b) absorption bands of Tm-doped KMgF_3 polycrystals of F_A , F, F_3 , F_2 , F_B and V_K^- centers.

Table 1

Absorption and emission bands of F color centers identified in irradiated perovskites at room temperature (RT). The asterisks indicate: *Crystals irradiated with gamma photons of ^{60}Co , and **single crystal irradiated with gamma or electron beam (2.0 MeV).

Color centers	Absorption/Emission (nm)			
	KMgF ₃ :		KMgF ₃ undoped	
	Tm			
	This work*	Riley et al., 1972**	Shkadarevich et al., 1986*	
F	277	275/-	254/-	280/-
F ₂	432/563	437/571	436/590	440/566
F ₃	393/457	-/463	405/465	395/465
Other bands	230	566/722	577/750	575/760
	500/577	722		
	546/717			

Sibley (1970) reported another band around 580 nm in irradiated KMgF₃ crystals and suggest that this band could be due to the F₂⁺ centers, however, they accepted that there was not enough evidence to make a definite assignment. Also, Riley et al. (1972) showed that F₂ centers absorb light at 282 nm and 445 nm, the F₃ centers at 250 nm and 395 nm, and the V_K⁻ centers at 340 nm, respectively, measured at RT and low temperature (LT). In this work, similar absorption bands related to F, F₂ and F₃ were identified for undoped and Tm doped-KMgF₃ perovskites measured at RT with high gamma doses (100 Gy–10 kGy). It seems that as the dose increased the F centers were aggregated to form F₂ and F₃ centers, and their OA bands increasing as the gamma dose increased, as can be seen in Fig. 2(b). However, in undoped KMgF₃ its bands are broader, this means that in KMgF₃:Tm the electron-phonon coupling between the 1s → 2s transition of F center is weaker. In the case of KMgF₃:Tm, the F₃ band absorption is observed too (Table 1).

3.3. Emission spectra

About color centers participating in the optical property of the perovskites, the photoluminescence emission was measured. The luminescence was measured in the same polycrystals by exciting into its absorption bands with a Xenon lamp. The emission spectra are shown in Fig. 3(a) and (b), their maximum values are summarized in Table 1. The emission spectra showed the presence of broad bands, which were related to color centers, and also related to the potassium ion vacancies (V_K⁻) (Shkadarevich et al., 1986; Cheng et al., 2010; Fang et al., 2011). The maximum values of polycrystals emission in this work were little shifted in comparison to those reported in the literature. The mismatch

may be due to this work was used polycrystals samples while other researches were used monocrystals, also due to the presence of thulium as an impurity in the lattice of the KMgF₃.

F center emission band is difficult to observe (Table 1), no emission of this center was reported by other authors either (Sibley et al., 1973; Shkadarevich et al., 1986). However, in this work when the F band for the undoped sample (see Fig. 3(a)) was excited with 275 nm wavelength, a clear emission associated to F₂, and F₃ centers was observed, this result resembles those reported by Hall and Leggeat (1969) with Electronic Paramagnetic Resonance in single crystals X-ray irradiated. It seems the low efficiency of F center luminescence or the virtual absence of luminescence appears to be related to their aggregation as F₂ and F₃ centers under gamma dose. Also V_K⁻ center was present in undoped and Tm-doped fluoroperovskite. In a previous work (Camargo et al., 2018), the emission by radioluminescence of thulium dopant peaked at 455 and 360 nm corresponding to ¹D₂ - ³F₄ and ¹D₂ - ³H₆ transitions of this dopant in KMgF₃ (0.5 mol%) in powder form and measured at room temperature.

The presence of thulium in the fluoroperovskite polycrystal shifted a bit the maximum of the optical absorption and emission bands compared to those of the undoped sample spectra (see Fig. 3(b)). In the case of Tm-doped samples, an enhancement of the blue emission at 457 nm occurred when the band was excited with 277 nm and 393 nm. It is important to mention that another emission in the UV (354 nm) was observed with 277 nm of excitation, and the intensity of emission increased as the gamma radiation dose was increased (0.5–10 kGy), not shown here. It is probably that the enhancement of thulium emission may occur due to an energy transfer process between the excited states of the F center and thulium(III) ion. Blue emission of thulium (457 nm assigned to ¹D₂ to ³F₄ transition) is overlapping with the F₃ color center band. In a simple diagram (Fig. 4), when the F band was excited the following transition takes place 1s → 2s. Then in the process of deexcitation, energy transfer of the F center to ¹D₂ energy level of thulium may occur. Is well-known that this energy level of thulium is an emitting level. The excited thulium returns to the basal state by emissions from the ¹D₂ to ³F₄ and ³H₆ energy levels, these correspond to the blue and UV bands observed, respectively.

Moreover, F₂ and F₃ optical absorption bands showed emission (Fig. 3), in the case of thulium-doped the F₃ band overlaps with the blue emission of thulium. Luminescence at λ_{ex} = 393 nm occurs despite the absence of F₃ band absorption in an undoped polycrystal, this finding needs more insight investigation, and this fact was also observed in other crystals as the undoped LiF phosphor (Davidson and Kozakiewicz, 1997).

On the other hand, the excitation of the V_K⁻ band showed emission at 722 nm and 717 nm for undoped and Tm-doped KMgF₃, respectively

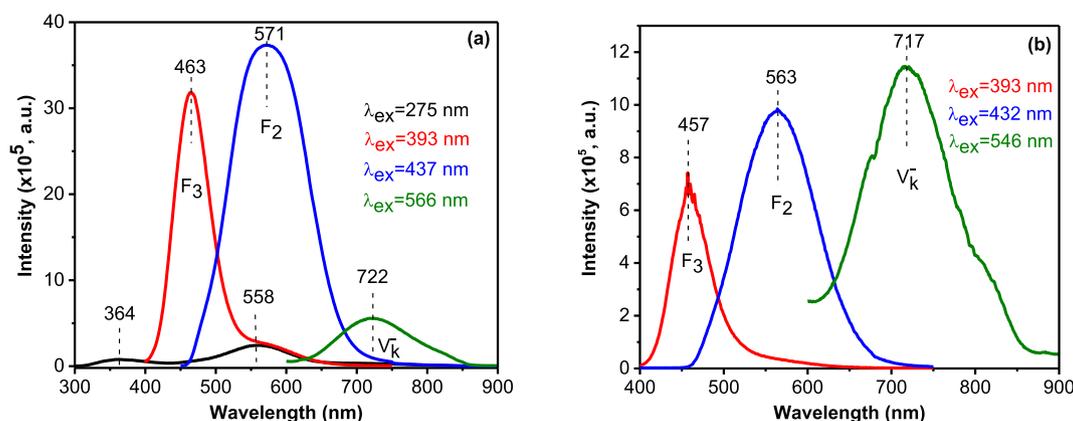


Fig. 3. Color centers emission spectra at room temperature, of the polycrystals gamma-irradiated with 5 kGy of ^{60}Co . (a) Undoped KMgF₃, (b) Tm-doped polycrystals. In all the samples, the bands related to F₂, F₃ and V_K⁻ centers were observed, the differences in intensity may be related to differences in the thickness of the samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

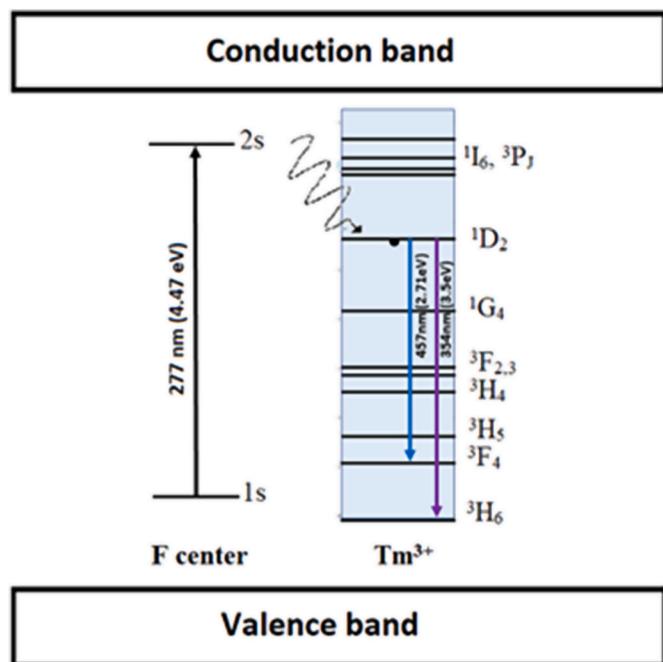


Fig. 4. A simple diagram of the energy transfer process from F center excited to 1D_2 energy level of thulium(III) and subsequent UV (354 nm) and blue (457 nm) emissions occur. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

(see Fig. 3(a), (b)). Riley et al. (1972) found the emission band at 750 nm under 577 nm excitation at 77 K temperature. Shkadarevich et al. (1986) reported the emission spectra peaked at 760 nm with 575 nm excitation at room temperature (RT). Concerning F centers aggregation, the colored KMgF_3 crystal irradiated with electron beam (1.5 MeV) and assisted with 337 nm, 400 nm, and 445 nm line lasers at RT or 200 K, the following aggregation of F centers occurred: $F - F^+ + e \rightarrow F_3 - F_3^+ + e$, and $F_2 - F_2^+ + e$, then a significant of 570 nm centers were generated (Hongen et al., 1990). However, a theoretical calculation based on the density functional theory has been carried out (Cheng et al., 2010; Fang et al., 2011) for a perfect KMgF_3 crystal containing a potassium vacancy V_K^- , results indicated that the perfect crystal had no absorption in the visible energy region, nonetheless, a KMgF_3 crystal with V_K^- has an additional absorption band peaking at 565 nm. The last result matches better with the experimental finding in irradiated polycrystals in this work. In addition, as was mentioned before, if thulium generates more vacancies sites (V_K^-) their emission could be higher than in the undoped sample, as shown in Fig. 3(a) and (b). An additional direct observation was about the long-lasting phosphorescence in the visible interval during 3 h from the $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 mol %] polycrystals at RT, the extended time of phosphorescence was higher with the dose increased. This phenomenon was also reported in undoped KMgF_3 samples by other authors (Buzulutskov et al., 1992). This luminescent effect will be analyzed as afterglow in future work.

3.4. Thermoluminescence and thermal bleaching of F centers

The influence of F centers on the glow curves formation of the undoped and Tm-doped KMgF_3 was analyzed. As can be seen in Fig. 2(a) and (b), the OA of the F centers were well-formed between 0.1 and 10 kGy gamma ionization. Then the TL glow curves were obtained at the same gamma doses. Five glow peaks were observed at 98, 159–136, 213–199, 255, and 388 °C for undoped KMgF_3 perovskite (see Fig. 5(a)). The second peak was shifted from 159 to 136 °C on the left side of the glow curve as the doses increase, similar behavior was for the next peak shifts toward 199 °C. $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ shows its maximum temperatures at

116–109, 131, 209–194, 430–408 °C, as shown in Fig. 5(b). All the glow peaks rise their TL intensity as the dose increased, but at 10 kGy the glow curve of $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ decrease their TL intensity due to the saturation traps.

When the dose was raised to 5 kGy and 10 kGy, the TL intensity of Tm-doped KMgF_3 was strongly increased and the first fourth overlapped peaks were forming two prominent TL peaks at 131 °C and 194 °C. In general, this last TL peak at that temperature could be a good peak for TL dosimetry. Additionally, it is interesting to mention that the overlapped peaks of the Tm-doped fluoroperovskite may be related to the several kinds of traps formed by Tm dopant that make a traps distribution in the band gap that provoke a higher TL intensity. Furthermore, a high-temperature peak at 430–408 °C was ascribed to the Tm activator ion in the fluoroperovskite and it was very sensitive to gamma doses, that peak was also observed in the undoped sample but with less intensity. Because $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$, presents a higher TL intensity (see Fig. 5(a), (b)), it indicates a higher concentration of electron and hole traps formed in the band gap. These traps are available to produce the glow peaks, this fact is a good TL characteristic of this perovskite. This means that $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ is more sensible as thermoluminescent phosphor than the undoped KMgF_3 . The TL background of the perovskites as-prepared was obtained and no significant glow curves were observed.

The thermal bleaching effect on the OA bands of the F-centers was analyzed. Since the TL glow curves were well defined at the higher dose and considering that the F centers were formed in the polycrystals. The perovskites were exposed at a higher gamma dose (10 kGy). The polycrystals were irradiated and following then bleached with 450, 500, and 550 °C. Fig. 5(c) and (d) present the comparison of OA spectra, the unbleached spectrum was considered as the reference obtained at 10 kGy (step 1). Then, the TL glow curves were measured from RT up to 450 °C, and OA was again obtained (step 2). Following, the irradiated polycrystals were bleached at 500 °C for 5 min in an oven and subsequently the OA was measured (step 3). Another bleaching was made at 550 °C (step 3b), then the whole absorption bands of color centers in undoped polycrystal were erased (see Fig. 5(c)), while some unidentified peaks along of the OA band remains for the Tm-doped perovskite, as shown in Fig. 5(d).

This last experiment confirms that the TL readout up to 450 °C does not erase completely the OA bands due to color centers. After TL measurement (step 2), the F band is still present in all the polycrystals spectra, while the F_2 and F_3 bands are also still present as small bands. At 500 °C of bleaching (step 3), the remaining F centers are present (see Fig. 5(d)) indicating that the F center is almost located as deep traps for the TL glow curve and it could be responsible for the glow peak (430–408 °C) at high temperature. To erase all the absorption bands related to color centers, the 550 °C temperature of thermal bleaching was needed. However, the last thermal bleaching does not completely erase the higher temperature TL peak in $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$ [1.0 mol %].

As was mentioned in the TGA analysis, the annealing of the samples after irradiation is important to erase any TL residual signal and avoid the accumulative glow curve produced by successive irradiations. Following, the gradual thermal bleaching of the color centers was carried out step by step at 50 °C, between 50 and 550 °C and their OA bands and the TL glow curves were integrated, as shown in Fig. 6(a)–(c). As a signal reference, the OA of irradiated polycrystals at 5 kGy and unbleached was measured. The F center presented the higher value of OA band integrated for undoped and Tm-doped KMgF_3 (Fig. 6(a), (b)). In both cases, the F center exhibited a slow decrease as the temperature increased up to 300 °C, followed by a fast decay up to 550 °C. Similar behavior for the TL integrated occurred after 300 °C, gradual decay was observed up to 550 °C for $\text{KMgF}_3:\text{Tm}$, as shown in Fig. 6(c). However, in the case of undoped KMgF_3 , their TL integrated decayed very fast before 300 °C, and after this temperature, a slow decay occurred. The F_3 , F_2 , and V_K^- bands behavior is quite random, this may be due to the re-trapping charge process during thermoluminescence. The F_2 band was the less stable among the color centers, and probably the presence of

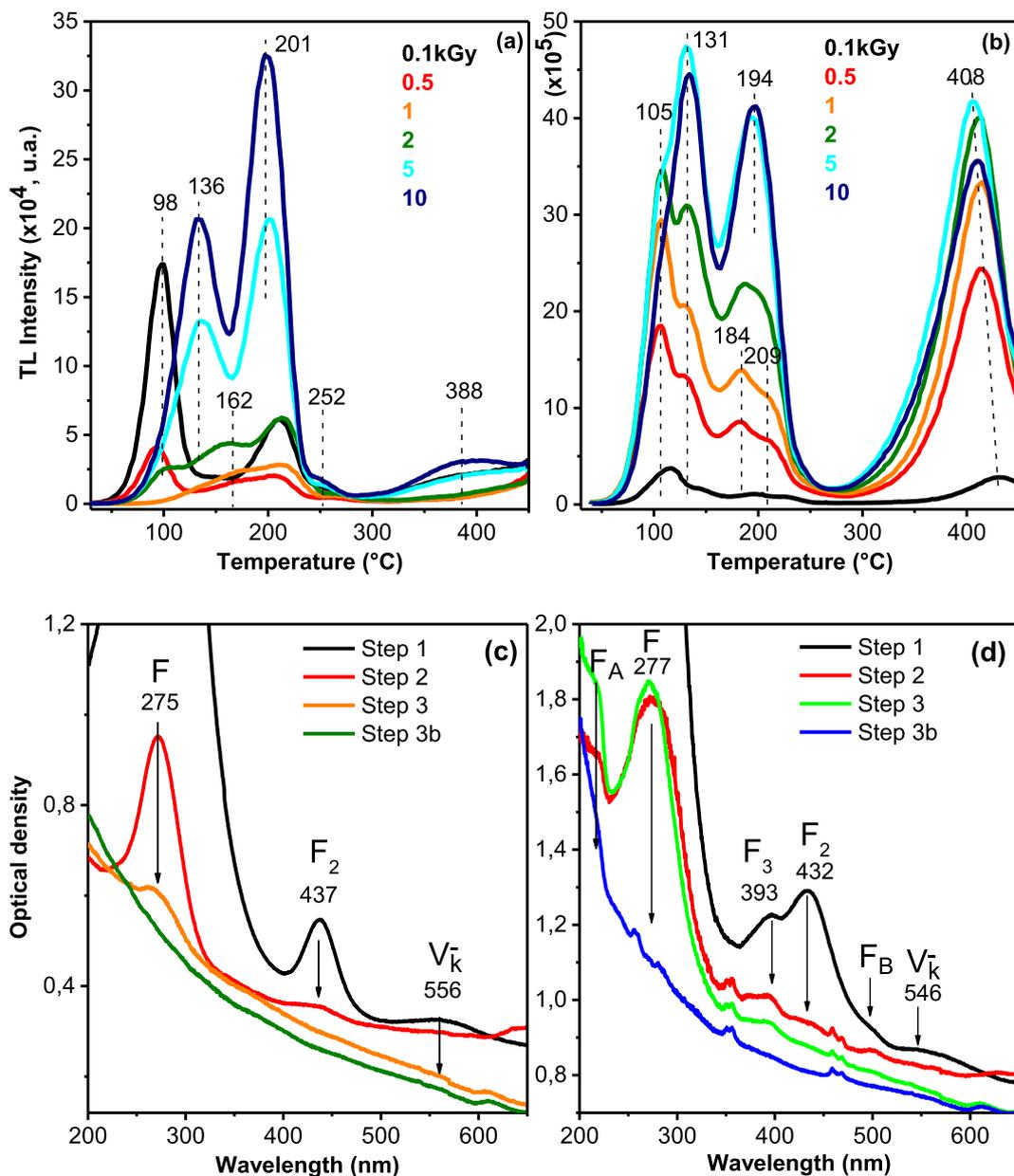


Fig. 5. (a) and (b) TL glow curves of the KMgF₃ and KMgF₃:Tm [1.0 mol %] obtained with 2 °C/s heating rate, respectively. Polycrystals irradiated between 0.1 and 10 kGy gamma doses. (c) Thermal bleaching (at 450, 500, 550 °C) of the F bands radiation-induced at the higher dose of 10 kGy for undoped KMgF₃, (d) F absorption bands bleached of Tm-doped perovskite.

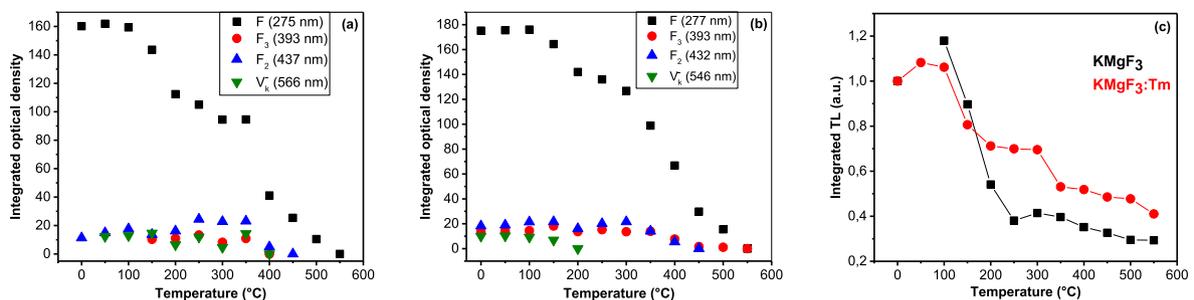


Fig. 6. Integrated area of the optical absorption bands related to radiation-induced defects (F, F₂, F₃, and V_k⁻) as a function of bleaching temperature. The polycrystals were exposed with 5 kGy followed by thermal bleaching between 50 and 550 °C for 5 min: (a) Undoped KMgF₃, (b) KMgF₃:Tm [1.0 mol %], and (c) integrated area of the TL glow curves bleached.

thulium helps to stabilize the F_3 bands, which is totally erased at 550 °C.

Thermal bleaching at 500 °C on F , F_2 , and F_3 centers of X-irradiated pure and Eu-doped $KMgF_3$ crystals completely disappeared (Gektin et al., 1995). In the case of the undoped perovskite, see Fig. 6(a), thermal bleaching at 150 °C, the OA band of F_3 centers appeared. Fig. 5(d) displays that in the Tm-doped perovskite, its band structure shows slight changes, the two shoulders observed before near 223 nm and 500 nm appeared as the bleaching temperature rise. As it was mentioned before these may be formed by the association between thulium impurity and a color center after bleaching. A similar explanation was proposed for $KMgF_3:Mn^{2+}$, where the F center was trapped between two adjacent ion impurities (Sibley et al., 1973). However, at this point, more investigation is important to carry out on such behavior of the residual TL and the OA band. About the V_K^- band, as the bleaching temperature of the perovskites increased, the ions have more mobility, this can produce the rearrangement among them, so these interstitial sites can occupy their normal positions in the lattice. This could be the reason for the fast diminishing of the V_K^- absorption band. However, at this point, the results are not enough to support such an interpretation.

The V_K^- band behavior under thermal bleaching was not clear, as shown in Fig. 6(a) and (b), but it seems to follow the tendency of the F_3 (undoped samples) and F_2 centers in the Tm-doped sample.

Fig. 6(c) shows the thermal bleaching effect on the integrated TL glow curves. The partial thermal bleaching confirmed the presence of several TL peaks overlapped in the glow curves of the perovskite. The increment of the temperature erased partially the peaks at the low-temperature side of the TL curve at 105 °C and 93 °C for undoped $KMgF_3$ and $KMgF_3:Tm$, respectively. As was mentioned before the TL peak of higher temperature from 430 to 408 °C in $KMgF_3:Tm$ was completely erased at 550 °C using a long bleaching time (10 min). It is to mention, that this glow peak at high temperature (>400 °C) also could be assisted by oxygen contents in crystals for pure and EuF_3 -doped $KMgF_3$ as suggested by other authors (Gektin et al., 1995). Furthermore, as it was mentioned previously, thulium could act as an efficient deep electron trap in the perovskite, however, the experimental results (absorption or emission) did not give any evidence of thulium reduction ($Tm^{3+} + 1e^- \rightarrow Tm^{2+}$) by using OA or emission at room temperature. The integrated TL of undoped $KMgF_3$ showed a fast decay as shown in Fig. 6 (c) in comparison with that of the Tm-doped, this is due to the presence of the first peaks below 136 °C temperature, see Fig. 5(a), and ascribed to the shallow traps and under bleaching they are faster recombined. By using the thermal bleaching at 550 °C, almost all the color centers were erased and their contribution to the TL glow curves too. However, the mechanism of defects recombination to produce the thermoluminescence in this fluoroperovskite is complex, and more insight investigation is needed in the frame of the color centers mechanism and thermoluminescence kinetics models.

4. Conclusions

The X-ray diffraction analysis confirmed that the $KMgF_3$ was the principal phase, and thulium dopant was successfully incorporated in the perovskites at a low concentration (1.0 mol %). TGA analysis proved the thermal stability of the perovskites in air condition up to 600 °C.

Both optical properties studies and thermoluminescence glow curves were carried out as another way to understand the effects of irradiation in perovskites. The OA of F center (277 nm), and their aggregation such as F_2 (432 nm) and F_3 (393 nm) bands increase as the gamma dose increased from 0.1 to 10 kGy for Tm-doped $KMgF_3$. The emission intensity of thulium(III) was improved in the irradiated polycrystal. When the F band for undoped perovskites were excited with 275 nm, a clear emission associated with F_2 and F_3 centers was observed. In the case of

Tm(III)-doped an enhancement of the blue emission at 457 nm occurred and UV band (354 nm) when the F band was excited, these emissions were ascribed to the $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ and $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ transitions, respectively. In this work, no evidence of the reduction of thulium ($Tm^{3+} + 1e^- \rightarrow Tm^{2+}$) was observed by using OA or emission at room temperature. Thermal bleaching effects on the optical absorption bands and glow curves were investigated. Tm(III) acts as a deep electron trap for thermoluminescence of $KMgF_3$, and enhanced its TL intensity. The deeper traps formed TL peaks at a higher temperature in the glow curve. Results of thermal bleaching on the perovskites indicate that the glow curves of the polycrystals were mainly formed by F, followed by F_2 and F_3 color centers, and potassium vacancies too. However, the present results suggest further work about the F centers formation and their effect on the TL glow curves structure of the $KMgF_3$ phosphor.

CRedit authorship contribution statement

L. Pérez-Cruz: Methodology, Validation, Investigation, Writing – original draft. **E. Cruz-Zaragoza:** Supervision, Conceptualization, Writing – review & editing, Project administration, Visualization. **D. Díaz:** Validation, Resources. **E. Camarillo García:** Resources, Methodology, Writing – review & editing, Project administration. **I. Camarillo-García:** Methodology. **H. Murrieta Sánchez:** Formal analysis, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

This work has been supported by PAPIIT-DGAPA-UNAM through the IG101119 project. We are grateful to Axel Aquino Sánchez and María Cristina Flores (IF-UNAM) for their technical assistance, Benjamin Leal Acevedo and Francisco García Flores (ICN-UNAM) for helping the irradiation samples. Also, to Prof. Lauro Bucio Galindo (IF-UNAM) for the TGA measurements of the samples, and Prof. Carlos Villagómez Ojeda (IF-UNAM) for the SEM images. Thanks to Dra. Silvia Elena Castillo Blum (FQ-UNAM) for helpful language corrections. The first author (Lituania Pérez Cruz) acknowledge CONACYT México for the doctoral scholarship number 308019.

References

- Attix, F.H., 1986. 1986. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. John Wiley & Sons, USA, ISBN 9780471011460.
- Andrade, A.B., Macedo, Z.S., Valerio, M.E.G., Yukihara, E.G., 2019. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of the Eu^{2+} -doped $KMgF_3$ produced by a hydrothermal microwave method. *J. Lumin.* 206 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.012>, 302-207.
- Bacci, C., Fioravanti, S., Furetta, C., Missori, M., Ramogida, G., Rossetti, R., Sanipoli, C., Scacco, A., 1993. Photoluminescence and thermally stimulated luminescence in $KMgF_3:Eu^{2+}$ crystals. *Radiat. Protect. Dosim.* 47 (1-4), 277-280. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081750>.
- Buzulutskov, A.F., Britvich, G.I., Kochetkov, V.I., Mityagin, M.V., Vistin, L.L., Zibrov, I.P., 1992. Study of the $KMgF_3$ scintillator radiation damage. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 322 (2), 235-238. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90034-2).
- Camargo, L., Pérez Cruz, L., Cruz-Zaragoza, E., Ovalle, S.M., Marcuzzó, J., 2018. OSL properties of $KMgF_3:Tm^{3+}$ for dosimetric applications as OSL dosimeter. *Appl. Radiat. Isot.* 141, 219-223. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.017>.
- Christensen, P., Bøtter-Jensen, L., Majborn, B., 1982. Thermoluminescence dosimetry applied to radiation protection. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 33, 1035-1050. [https://doi.org/10.1016/0020-798X\(82\)90233-2](https://doi.org/10.1016/0020-798X(82)90233-2).
- Cheng, F., Liu, T., Zhang, Q., Qiao, H., Zhou, X., 2010. First principle studies on the electronic structures and absorption spectra in $KMgF_3$ crystal with fluorine vacancy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 268 (15), 2403-2407. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.03.008>.
- Davidson, A.T., Kozakiewicz, A.G., Comins, J.D., 1997. Photoluminescence and the thermal stability of color centers in γ -irradiated LiF and LiF(Mg). *J. Appl. Phys.* 82 (8), 3722-3729. <https://doi.org/10.1063/1.365734>.

- DeVries, R.C., Roy, R., 1953. Fluoride models for oxide systems of dielectric interest. The systems KF-MgF_2 and AgF-ZnF_2 . *J. Am. Chem. Soc.* 75 (10), 2479–2484. <https://doi.org/10.1021/ja01106a059>.
- Fang, Ch, Ting-Yu, L., Qi-Ren, Z., Hai-Ling, Q., Xin-Wen, Z., 2011. Computer simulation of the electronic structure and absorption spectra for a KMgF_3 crystal containing a potassium vacancy. *Chin. Phys. Lett.* 28 (3) <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/3/036106>, 036106-036106-4.
- Furetta, C., Bacci, C., Rispoli, B., Sanipoli, C., Scacco, A., 1990. Luminescence and dosimetric performances of KMgF_3 crystals doped with metal impurity ions. *Radiat. Protect. Dosim.* 33 (1–4), 107–110. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a080768>.
- Furetta, C., Lee, Y.K., 1985. Further studies of the dosimetric properties of $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300). *Radiat. Protect. Dosim.* 11 (2), 101–105. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a079451>.
- Gektin, A., 2000. Scintillators and storage phosphors based on ABX_3 crystals. *J. Lumin.* 87–89, 1283–1285. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00579-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00579-7).
- Gektin, A.V., Komar, V.K., Shiran, N.V., Shlykhturov, V.V., Nesterenko, N.P., Krasovitskaya, I.M., Kornienko, V.V., 1995. Radiation damage of pure and doped KMgF_3 crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 42 (4), 311–314. <https://doi.org/10.1109/23.467830>.
- Gektin, A.V., Krasovitskaya, I.M., Shiran, N.V., 1997. High-temperature thermoluminescence of KMgF_3 -based crystals. *J. Lumin.* 72–74, 664–666, 1.1016/S0022-2313(96)00231-1.
- González, P.R., Furetta, C., Azorín, J., Rivera, T., Kitis, G., Sepúlveda, F., Sanipoli, C., 2004. The thermoluminescent (TL) characterization of the perovskite-like KMgF_3 activated by Lu impurity. *J. Mater. Sci.* 39, 1601–1607. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000016158.40738.d1>.
- González, P.R., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E., 2006. The thermoluminescent (TL) kinetics parameters of the perovskite-like KMgF_3 activated by lutetium impurities. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 243 (2), 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.168>.
- Hall, T.P.P., Leggeat, A., 1969. Defect centres in KMgF_3 produced by X-Irradiation at room temperature. *Solid State Commun.* 7 (22), 1657–1659. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90050-7).
- Hongen, G., Lan, Q., Yongfeng, R., 1990. Photoionization and tunable laser of color centers in KMgF_3 . *Chin. Phys. Lett.* 7 (6), 276–279. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/7/6/010>.
- Kitis, G., Furetta, C., Sanipoli, C., Scacco, A., 1996. Thermoluminescence properties of KMgF_3 doped with Pb, Cr and Ag. *Radiat. Protect. Dosim.* 65 (1–4), 93–96. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031690>.
- Kitis, G., Furetta, C., Sanipoli, C., Scacco, A., 1999. $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$, an ultra-high sensitivity thermoluminescent material. *Radiat. Protect. Dosim.* 82 (2), 151–152. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032617>.
- Lakshmanan, A.R., Tiwari, S.S., 1993. Optical absorption and thermoluminescent studies in $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ crystals irradiated at room temperature. *Radiat. Protect. Dosim.* 47 (1–4), 243–246. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081742>.
- Le Masson, N.J.M., Bos, A.J.J., Winkelman, A.J.M., van Eijk, C.W.E., 2001. Optically stimulated luminescence in $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ comparison of dosimetric characteristics with $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 48 (4), 1143–1147. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2000.949149>.
- Le Masson, N.J.M., Bos, A.J.J., Van Eijk, C.W.E., Furetta, C., Chaminade, J.P., 2002. Optically and thermally stimulated luminescence of $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{NaMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$. *Radiat. Protect. Dosim.* 100 (1–4), 229–234. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a005853>.
- Lee, D.R., Han, T.P.J., Henderson, B., 1994. Charge compensation and the luminescence of Cr^{3+} in KMgF_3 . *Appl. Phys. A* 59, 365–372. <https://doi.org/10.1007/BF00331713>.
- Marcuzzó, J., Cruz-Zaragoza, E., González, P.R., Santiago, M., Caselli, E., 2014. Analysis of the glow curve of $\text{KMgF}_3:\text{Lu}$ compounds without resorting to the quasi-equilibrium approximation. *Radiat. Meas.* 71, 262–264. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.03.002>.
- McKeever, S.W.S., Moskovitch, M., Townsend, P.D., 1995. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, England, ISBN 9780080525488.
- Nakajima, T., Žemva, B., Tressaud, A. (Eds.), 2000. *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Science, S.A., Amsterdam. ISBN, 9780080525488.
- Poirier, A., Walsh, D., 1983. Photoluminescence of iron-doped KMgF_3 . *J. Phys. C Solid State Phys.* 16, 2619–2624. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/13/025>.
- Riley, C.R., Sibley, W.A., 1970. Color centers in KMgF_3 . *Phys. Rev. B* 1 (6), 2789–2798. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2789>.
- Riley, C.R., Yun, S.I., Sibley, W.A., 1972. Luminescence from color centers in KMgF_3 . *Phys. Rev. B* 5, 3285–3292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3285>.
- Sibley, W.A., Yun, S.I., Vehse, W.E., 1973. Colour centre luminescence in $\text{KMgF}_3:\text{Mn}$ crystals. *J. Phys. C Solid State Phys.* 6 (6), 1105–1116. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/6/023>.
- Shkadarevich, A.P., Dubinskii, M.A., Nikanovich, M.V., Silkin, N.I., Umreiko, D.S., Yagudin, Sh.I., Yarmolkevich, A.R., 1986. Tunable room temperature laser on color centers in KMgF_3 . *Opt Commun.* 57 (6), 400–402. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(86\)90217-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(86)90217-8).
- Spiers, F.W., 1946. Effective atomic number and energy absorption in tissues. *Br. J. Radiol.* 19 (218), 52–63. <https://doi.org/10.1259/0007-1285-19-218-52>.
- Somaiah, K., Narayana, M.V., 1993. Optically stimulated luminescence in Gd-doped fluoroperovskites for color center lasers. *Proc. SPIE* 1985 731–740. <https://doi.org/10.1117/12.162818>.
- Tilley, R.J.D., 2008. *Defects in Solids*. John Wiley & Sons, Inc., USA, ISBN 978-0-470-07794-8.
- Wang, W., Liu, X., Zhang, J., Ji, Y., Jiang, N., Ma, B., Wang, X., Liu, L., 2013. A facile way to synthesis KMgF_3 and its luminescent property with Eu doping. *Inorg. Chem. Commun.* 33, 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.04.003>.
- Yun, S.I., Kappers, L.A., Sibley, W.A., 1973. Enhancement of impurity-ion absorption due to radiation produced defects. *Phys. Rev. B* 8 (2), 773–779. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.773>.
- Zhao, Ch, Feng, S., Chao, Z., Shi, Ch, Xu, R., Ni, J., 1996. Hydrothermal synthesis of the complex fluorides LiBaF_3 and KMgF_3 with perovskite structure under mild conditions. *Chem. Commun.* 14, 1641–1642. <https://doi.org/10.1039/CC960001641>.