



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y TERMOLUMINISCENCIA DEL CaF_2 DOPADO CON
IONES DE CERIO PARA APLICACIÓN EN DOSIMETRÍA DE LA
RADIACIÓN**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

P R E S E N T A:

ERIKA ALEJANDRA GÓMEZ CHAYRES



MÉXICO, D.F. DICIEMBRE DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero
VOCAL: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
SECRETARIO: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
1er. SUPLENTE: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens
2° SUPLENTE: M. en C. María Trinidad Martínez Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD RADIOLÓGICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. PEDRO RAMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

SUSTENTANTE

ERIKA ALEJANDRA GÓMEZ CHAYRES

Índice General.

Índice de figuras y tablas.....	i
Resumen.....	vi
1 Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Justificación.....	4
1.2 Objetivos.....	5
2 Capítulo 2. Marco teórico.....	6
2.1 Sólidos Cristalinos.....	6
2.1.1 Descripción del estado cristalino: redes y celdas.....	8
2.1.2 Redes de Bravais.....	9
2.1.3 Empaquetamientos compactos.....	12
2.1.4 Sitios intersticiales.....	14
2.2 Teoría de bandas de los sólidos.....	15
2.3 Defectos en sólidos cristalinos.....	20
2.3.1 Defectos puntuales en equilibrio térmico.....	24
2.3.2 Defectos extrínsecos y agregación dipolar.....	26
2.3.3 Efectos de la radiación ionizante en el sólido, formación de defectos puntuales electrónicos.....	28
2.4 Luminiscencia.....	32
2.4.1 Fluorescencia y fosforescencia.....	33
2.4.2 Termoluminiscencia.....	34
2.5 Elementos lantánidos, tierras raras.....	43
2.5.1 Obtención y usos.....	44
2.5.2 Química de los lantánidos.....	45
2.5.3 Propiedades ópticas de los iones.....	49

2.6	Fluoruro de calcio.....	50
2.6.1	Generalidades.	50
2.6.2	Obtención y métodos de síntesis.....	53
2.6.3	Fluoruro de calcio como material TL.....	55
3	Capítulo 3. Desarrollo Experimental.....	59
3.1	Síntesis de fluoruro de calcio dopado con iones de Ce^{3+}	59
3.2	Sinterizado del polvo TL y pastillas.	60
3.3	Caracterización estructural por Difracción de Rayos X.	62
3.4	Estudio de las propiedades TL.....	63
3.4.1	Curvas de brillo y respuesta TL en función del tratamiento de sinterizado.....	66
3.4.2	Separación de las pastillas por lotes.	66
3.4.3	Respuesta TL en función de la temperatura de borrado.....	67
3.4.4	Blanqueo Térmico.....	68
3.4.5	Dosis – Respuesta.....	68
3.4.6	Reproducibilidad de las lecturas TL.....	69
3.4.7	Respuesta TL en función de la razón de calentamiento (β).....	69
3.4.8	Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (fading).	69
4	Capítulo 4. Resultados y discusión.	71
4.1	Caracterización del material mediante DRX.....	71
4.2	Selección del tratamiento de sinterizado.....	77
4.3	Separación de las pastillas por lotes.	82
4.4	Respuesta TL en función del tratamiento de borrado.	84
4.4.1	Elección del tratamiento de borrado: Polvos.	84
4.4.2	Elección del tratamiento de borrado: Pastillas.....	87

4.5	Blanqueo térmico.	90
4.6	Respuesta TL en función de la dosis.	99
4.7	Reproducibilidad.	103
4.8	Respuesta TL en función de la razón de calentamiento.....	106
4.9	Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (fading).....	111
4.1	Cálculo de parámetros cinéticos: Energía de activación y factor de frecuencia.	116
5	Capítulo 5. Conclusiones.	122
	Bibliografía.	129

Índice de figuras y tablas.

Figuras.

Figura 2.1. Celdas unitarias cúbicas (a) P, (b) I, (c) F.	9
Figura 2.2. Redes de Bravais en tres dimensiones.	10
Figura 2.3. Sitios intersticiales en las estructuras (a) ccp y (b) bcc.	14
Figura 2.4. Zonas de Brillouin de una red cúbica simple bidimensional..	16
Figura 2.5. Variación de la energía en función del vector de onda.....	17
Figura 2.6. Densidad de estados en función de la energía de acuerdo con la teoría de las zonas.	18
Figura 2.7. Formación de una banda con n orbitales moleculares por adición de n átomos.	19
Figura 2.8. Diagrama de bandas para diferentes materiales.....	20
Figura 2.9. Ejemplos de defectos de línea y de dos dimensiones.....	21
Figura 2.10. Alteraciones en la estructura electrónica de un sólido no metálico debido a la presencia de defectos.....	22
Figura 2.11. Representación en dos dimensiones de un cristal iónico MX ilustrando (a) un defecto de Schottky y (b) un defecto de Frenkel.	24
Figura 2.12. Mecanismo intersticial del movimiento de F^- en el CaF_2	26
Figura 2.13. Asociación de una impureza catiónica divalente con una vacancia catiónica para formar un dipolo (I-V) en un cristal de tipo MX.....	27
Figura 2.14. Sitios intersticiales del F^- más cercanos a un ión RE^{3+} que sustituye un Ca^{2+} en la red de CaF_2	28
Figura 2.15. Representación de un centro F (a) en un halogenuro alcalino, MX; (b) en un halogenuro alcalinotérreo con estructura de fluorita, MX_2	30
Figura 2.16. (a) Centro V_k y (b) centro H, en halogenuros alcalinos.....	31
Figura 2.17. Defectos electrónicos en el CaF_2	32
Figura 2.18. Esquematización del proceso de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia.	33

Figura 2.19. Funciones de ocupación para una distribución homogénea de trampas antes y después de una perturbación externa y durante la relajación térmicamente estimulada.	35
Figura 2.20. Transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) en el modelo TL de una trampa-un centro.	40
Figura 2.21. Estructura cristalina del fluoruro de calcio.	51
Figura 2.22. Relación de fases P-T del CaF_2	52
Figura 2.23. Diagrama de fases del fluoruro de calcio obtenido por simulación molecular dinámica	52
Figura 3.1. Pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$	61
Figura 3.2. (a) Portamuestras de PMMA de bajo fondo utilizado en la DRX de polvos. (b) Diagrama del montaje de la muestra en polvo en una cavidad.	62
Figura 3.4. Diagrama de bloques del arreglo experimental de un registrador TL.	65
Figura 3.3. Diagrama general de la metodología utilizada para estudiar las propiedades de termoluminiscencia del material y las variables que afectan en cada etapa.....	65
Figura 4.1. Difractograma de la muestra de concentración 0.05 mol% sinterizada a 400°C	72
Figura 4.2. Difractogramas de una serie de muestras de concentración 0.3 mol% con diferentes tratamientos de sinterizado.	73
Figura 4.3. Pico más intenso de la fase de CaF_2 para muestras con distintos tratamientos de sinterizado.	74
Figura 4.4 Difractogramas de una serie de muestras sinterizadas a 400°C con distintas concentraciones de dopante. (b) Intensidad de las reflexiones principales de la fase de fluorita respecto a la concentración de dopante.....	75
Figura 4.5. Comparación de la reflexión más intensa de la fase de fluorita (en 28.2°) entre muestras con diferentes concentraciones de dopante.....	76
Figura 4.6. Curvas de brillo de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ a 1 Gy, con diferentes tratamientos de sinterizado y concentraciones de dopante.	79
Figura 4.7. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 500°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación.....	80

Figura 4.8. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 700°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación.....	80
Figura 4.9. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 900°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación.....	81
Figura 4.10. Histogramas de la respuesta TL de las pastillas de CaF ₂ :Ce con diferentes concentraciones de dopante.....	83
Figura 4.11. Respuesta TL de los polvos sinterizados a 400°C en función de la temperatura de borrado.....	85
Figura 4.12. Efecto de la temperatura de borrado en la curva de brillo e intensidad TL de los polvos de CaF ₂ :Ce sinterizados a 400°C y expuestos a 5 Gy.	86
Figura 4.13. Respuesta TL de los pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE sinterizadas a 400°C en función de la temperatura de borrado.....	88
Figura 4.14. Efecto de la temperatura de borrado en la curva de brillo e intensidad TL de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE sinterizadas a 400°C.....	89
Figura 4.15. Blanqueo térmico del polvo policristalino de CaF ₂ :Ce expuesto a 5 Gy. (a) Concentración 0.3 mol% y (b) concentración 0.1 mol%.	93
Figura 4.16. Blanqueo térmico de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE expuestas a 5 Gy. (a) Concentración 0.3 mol% y (b) concentración 0.1 mol%.	95
Figura 4.17. Curvas de brillo de CaF ₂ :Ce obtenidas a 5 Gy sin tratamiento térmico post-irradiación.....	97
Figura 4.18. Curvas de brillo de CaF ₂ :Ce obtenidas a 5 Gy con tratamiento térmico post-irradiación.....	97
Figura 4.19. Variación de la respuesta TL en función de la concentración de dopante para (a) polvos de CaF ₂ :Ce, (b) pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE.....	98
Figura 4.20. Respuesta TL en función de la dosis de los polvos policristalinos de CaF ₂ :Ce. (a)Intervalo de dosis de estudio, (b) Intervalo de linealidad.....	100
Figura 4.21. Curvas de brillo a diferentes dosis de los polvos con diferente concentración de dopante.	100
Figura 4.22. Respuesta TL en función de la dosis de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE. (a)Intervalo de dosis de estudio, (b) Intervalo de linealidad.	102

Figura 4.23. Curvas de brillo a diferentes dosis de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE.	102
Figura 4.24. Reproducibilidad de la respuesta TL del CaF ₂ :Ce policristalino.	104
Figura 4.25. Reproducibilidad de la respuesta TL de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE.	104
Figura 4.26. Curvas de brillo de las pastillas 0.1mol% obtenidas a diferentes tasas de calentamiento.	107
Figura 4.27. Incremento de la temperatura de intensidad máxima, T _M , de los picos de brillo al aumentar β.....	109
Figura 4.28. Respuesta TL en función de β. (a) Muestras sin blanqueo térmico, (b) con blanqueo térmico de 125°C por 10 minutos.....	109
Figura 4.29. Intensidad TL de los picos de brillo a diferentes razones de calentamiento.....	110
Figura 4.30. Variación del ancho FWHM del pico en función de la razón de calentamiento.	110
Figura 4.31. Curvas de brillo de las pastillas de CaF ₂ :Ce a diferentes tiempos de almacenamiento en oscuridad y a temperatura ambiente.....	113
Figura 4.32. Decaimiento de la señal TL en función del tiempo. (a) Resultados experimentales, (b) Ajuste exponencial de los datos experimentales.	114
Figura 4.33. Determinación de la energía de activación de los picos de brillo del blanqueo térmico utilizando el método de levantamiento inicial.....	118
Figura 4.34. Determinación de la energía de activación del pico 2 por el método de levantamiento inicial utilizando los datos de la prueba de fading.....	120

Tablas.

Tabla 2.1 Representación de los estados de agregación de la materia.....	7
Tabla 2.2. Parámetros de red de las 14 redes de Bravais.	11
Tabla 2.3. Razón de radios críticos para diferentes números de coordinación.....	13
Tabla 3.1. Tratamientos de sinterizado aplicados a las preparaciones con diferentes concentraciones de dopante.....	60

Tabla 4.1. Intervalos y parámetros estadísticos de la respuesta TL de las pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE	84
Tabla 4.2. Resultados de la prueba de reproducibilidad del sistema TL utilizando pastillas de CaF ₂ :Ce+PTFE de concentración 0.1 mol% irradiadas a 6 Gy.	105
Tabla 4.3. Parámetros del ajuste exponencial de la respuesta TL en función del tiempo.	114
Tabla 4.4. Disminución porcentual de la respuesta TL en el tiempo.....	115
Tabla 4.5. Parámetros cinéticos de las pastillas de concentración 0.1 y 0.3 mol% calculados de las curvas de brillo obtenidas del análisis de blanqueo térmico. ..	119
Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de las pastillas de concentración 0.1 y 0.3 mol% calculados de las curvas de brillo obtenidas del análisis fading.	121

Resumen.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis y caracterización mediante DRX del fluoruro de calcio dopado con iones de cerio ($\text{CaF}_2:\text{Ce}$) con la finalidad de estudiar su posible uso en el campo de la dosimetría de la radiación.

Se obtuvo el material en forma de polvo policristalino con diferentes concentraciones de cerio (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mol%) utilizando como reactivos carbonato de calcio, ácido fluorhídrico concentrado y cloruro de cerio. Ésta síntesis presenta las ventajas de su relativa sencillez y de generar pocos residuos, los cuales son inocuos al ambiente.

Los policristales obtenidos se sometieron a diferentes protocolos de sinterizado y se estudió el efecto de tales tratamientos térmicos en la estructura cristalina y comportamiento TL. Se observó una fuerte dependencia de los tratamientos de sinterizado en la curva de brillo del material.

Se estudiaron las propiedades de termoluminiscencia del material en forma de polvo como en pastillas con teflón al ser irradiados con rayos gamma de una fuente de ^{60}Co , asimismo se reportan las principales características dosimétricas del $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ sintetizado.

El contenido del presente escrito se divide en 5 capítulos: en el primer capítulo se expone el contexto en el que se lleva a cabo el presente trabajo así como la justificación de la elección de éste material para su estudio; en el capítulo 2 se presenta brevemente las teorías y principales temas necesarios para desarrollar esta tesis, asimismo se presenta una pequeña reseña de fluoruro de calcio como material dosimétrico y el trabajo reportado en la literatura sobre éste. En el capítulo 3 se describe la metodología y equipos utilizados en la síntesis y estudio de las propiedades de termoluminiscencia del $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, mientras que en el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos así como el análisis de éstos. Finalmente las conclusiones se exponen en el capítulo 5.

Capítulo 1. Introducción.

Desde su descubrimiento en 1869 por Henri Becquerel, las radiaciones ionizantes así como su interacción con la materia y los materiales que las emiten han sido el objeto de estudio en diversas áreas de la ciencia. Incluso antes de la comprensión de los fenómenos asociados a ellas, las radiaciones ionizantes encontraron un amplio campo de aplicación desde la medicina hasta aplicaciones de obtención de energía, asimismo ha tenido lugar el surgimiento de nuevas disciplinas científicas tales como la Radioquímica, Química de Radiaciones, Química Nuclear, Física Nuclear, Ingeniería Nuclear, Medicina Nuclear, Radiobiología y Seguridad Radiológica [Navarrete y Cabrera, 1993].

Entre las diversas aplicaciones que poseen los radioisótopos ya sea en la investigación científica, uso médico o en la industria, podemos encontrar que éstos son utilizados como trazadores en la determinación de elementos químicos presentes en muy pequeñas cantidades (análisis por activación), como instrumentos de calibración, en la medición de edades geológicas y como fuentes de irradiación para diversos propósitos. En todas éstas aplicaciones, la medición de la radiación así como la dosis que las fuentes proporcionan resulta de gran interés e importancia pues con ésta información es posible asegurar la calidad de un proceso, garantizar la seguridad del personal que trabaja con fuentes, establecer límites de exposición, etcétera [Martin y Harbison, 1979].

Resulta entonces necesario contar una manera de medir la radiación y sus efectos; la dosimetría de radiaciones ionizantes es un campo multidisciplinario encargado de la cuantificación de los efectos físicos, químicos y/o biológicos inducidos por la energía depositada durante la interacción de la radiación con la materia.

La energía depositada por unidad de masa se conoce como *dosis absorbida*, en el sistema internacional la unidad utilizada es el Gray (Gy) y equivale a 1 J kg^{-1} en aire y cuando el medio absorbente es el tejido recibe el nombre de Sievert (Sv).

Mientras que un dosímetro es un medio material o instrumento que sufre cambios debido a la ionización, tal cambio al ser medido indicará la dosis absorbida [Martin y Harbison, 1979].

La dosimetría experimental puede ser absoluta o relativa. En la dosimetría absoluta la dosis absorbida se determina con la medición de magnitudes físicas primarias y constantes físicas universales. Entre éstas están los calorímetros, cámaras de ionización de gases y disoluciones primarias de Fricke. Para realizar la dosimetría se requiere construir una curva de calibración que relacione la respuesta del detector (corriente, carga, luz, densidad óptica, etc.) con la dosis absorbida. Entre los métodos de dosimetría están el fenómeno de termoluminiscencia (TL), emisión electrónica estimulada, luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), película fotográfica (ya en desuso), película de tinte radiocrómico, resonancia paramagnética electrónica (EPR), entre otros.

Los dosímetros personales más usados anteriormente en México fueron el dosímetro de película que presenta las ventajas de ser simple, barato y tener la sensibilidad suficiente, además proporcionan evidencia permanente de las dosis recibidas (aspecto que adquiere gran relevancia en la dosimetría legal), sin embargo presentaban el inconveniente de la imprecisión en la medida de la dosis y el tiempo necesario para revelarlo. También los dosímetros de cámara de ionización muy usados en hospitales, proporcionan lecturas con mayor precisión pero resultan menos simples y pueden dar lecturas erróneas cuando se descargan por choques o movimientos bruscos, además de su elevado costo [Navarrete y Cabrera, 1993]

Hoy en día, la termoluminiscencia (TL) es el método dosimétrico dominante para la medición de dosis en física médica, dosimetría personal y monitoreo ambiental [Azorín, 2014]. Los materiales con esa propiedad TL presentan ventajas como su tamaño pequeño, la capacidad de hacer diferentes mediciones simultáneamente, su simplicidad y su relativamente bajo costo de obtención de datos, aunque el reto sigue siendo sintetizarlos adecuadamente por lo que es relevante aprender su preparación adecuada.

Aquellos sólidos que poseen la capacidad de emitir luz son llamados históricamente fósforos; ésta emisión se encuentra relacionada con la energía almacenada dentro del sólido como consecuencia de la excitación de su sistema electrónico. La habilidad de almacenar la energía proveniente de la radiación es importante en dosimetría luminiscente y generalmente está asociado con la presencia de activadores o impurezas y defectos puntuales en la estructura en el sólido. Así, un fósforo termoluminiscente se pretende que posea una alta concentración de defectos los cuales pueden ser provistos por impurezas agregadas de manera intencional al material, es decir, como dopantes los cuales pueden mejorar o proveer de nuevas propiedades físicas o químicas al material. En general se pueden considerar tres tipos de dopantes: los activadores, sensibilizadores y extintores (*quenchers*) [McRae y Wilson, 2008]. Entre los activadores más comunes se encuentran metales de transición tales como el Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , así como iones de tierras raras debido a sus propiedades ópticas muy eficientes.

Los fluoruros metálicos poseen propiedades interesantes físicas que les han permitido encontrar gran campo de aplicación en tecnología óptica y fotónica debido a su baja energía fonónica, alto límite de absorción de energía UV y relativamente bajo campo cristalino, además poseen bajas energías fonónicas que minimizan las probabilidades de que ocurran transiciones no radiativas, haciéndolos excelentes materiales luminiscentes [Jacobson et al., 2010].

El fluoruro de calcio como mineral, fluorita, fue observado como fósforo termoluminiscente desde 1865 y su aplicación en dosimetría de la radiación ionizante fue reportada en 1965. Este material presenta las ventajas de ser barato, abundante en la naturaleza y presentar picos dosimétricos estables, sin embargo, la presencia de impurezas debido a su origen natural provoca variaciones en su respuesta TL y escasa reproducibilidad en las mediciones realizadas.

El CaF_2 posee un número atómico efectivo igual a 16.3 por lo que no es equivalente con el tejido blando, pero este valor es cercano al número atómico efectivo del hueso que es aproximadamente 13.8. La alta sensibilidad y respuesta

lineal en un amplio intervalo de dosis (del orden de 10 a 10^3 Gy) de este material lo han hecho adecuado para aplicaciones de dosimetría ambiental y de altas dosis [McKeever et al., 1995]. Inclusive, el fluoruro de calcio dopado con disprosio, tulio y manganeso fue comercializado como dosímetros por The Harshaw Chemical Company bajo el nombre de TLD-200, TLD-300 y TLD-400, respectivamente. Hoy día el dosímetro CaF_2 no se produce más. Éstas características hacen del CaF_2 un material TL interesante el cual puede ser mejorado en el laboratorio al optimizar su preparación y elegir un ión dopante adecuado.

El cerio como dopante resulta una opción atractiva con el objeto de obtener un material de características dosimétricas óptimas pues se ha observado que presenta una curva de brillo relativamente sencilla con picos claramente diferenciados entre sí, además de un amplio intervalo de linealidad y bajo desvanecimiento de la señal TL en el tiempo. El método de síntesis, la concentración del dopante, el tratamiento térmico así como el protocolo de horneado influyen fuertemente en el comportamiento del material por lo que el estudio de las propiedades de éste material y su desempeño como material dosimétrico, son aún tema de discusión.

1.1 Justificación.

El estudio de las propiedades de luminiscencia del fluoruro de calcio dopado con cerio resulta de interés puesto que ya no se produce comercialmente. Además es un buen material dosimétrico pues responde muy bien a las dosis de radiación alfa, beta y gamma, y también a neutrones, por lo que se puede continuar usando en dosimetría de la radiación a dosis bajas. Los reactivos para su síntesis son de bajo costo y presenta la ventaja de la relativa facilidad en su preparación.

Asimismo es un sistema cristalino relativamente sencillo que permite estudiar sus propiedades de termoluminiscencia, el comportamiento de los defectos como las vacancias en función de la temperatura de sinterizado para obtener la mejor emisión TL, la concentración de dopantes en el material que puedan mejorar sus

características dosimétricas; tales como linealidad de su respuesta TL, reproducibilidad de sus señales TL, etc. Este tipo de estudios son relevantes en física y química de los sólidos debido a que permiten, partiendo de modelos sencillos, comprender el comportamiento de sistemas luminiscentes más complejos.

Por otro lado, se sabe que la presencia de otros iones que funcionen como sensibilizadores mejora e incluso brinda nuevas características luminiscentes al material, por lo que el estudio del sistema fluoruro de calcio dopado con iones de cerio permitiría sentar las bases para posteriores estudios con otros iones co-dopantes.

1.2 Objetivos.

Objetivo General.

Sintetizar el material $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ y estudiar su propiedad de termoluminiscencia a diferentes dosis de radiación gamma de ^{60}Co para posible aplicación en dosimetría.

Objetivos Particulares.

- Sintetizar el material $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ por el método de evaporación.
- Determinar la concentración óptima de dopante para obtener la mejor respuesta TL.
- Determinar el tratamiento térmico óptimo de sinterizado y de borrado para obtener la mayor sensibilidad termoluminiscente.
- Caracterizar estructuralmente el material obtenido después de la síntesis así como después del sinterizado, por medio de difracción de rayos X (DRX).
- Realizar la caracterización dosimétrica termoluminiscente con radiación ionizante (fotones gamma de ^{60}Co) a diferentes dosis.

Capítulo 2. Marco teórico.

2.1 Sólidos Cristalinos

Para describir la materia en general, es útil clasificarla según su estado físico de agregación: gaseoso, líquido o sólido. Sin importar cual sea éste, la materia se compone de átomos y moléculas; la disposición y movimiento de éstos en el espacio son característicos de cada estado de agregación, y de ellos dependen las propiedades que los distinguen entre sí.

En el caso de los gases, las moléculas poseen una alta energía cinética y se mueven rápidamente a través del espacio, como consecuencia de ello, las fuerzas de atracción entre las moléculas son comparativamente débiles y en forma general, no es observable la acumulación de moléculas en una región dada. La distribución de las moléculas es entonces aleatoria y se considera estadísticamente homogénea por lo que muestra el mismo comportamiento en todas direcciones, es decir, sus propiedades físicas son isotrópicas.

Al disminuir la temperatura de un gas, disminuye también su energía cinética y las fuerzas de atracción entre moléculas son del orden de magnitud que la energía cinética. Al alcanzarse el punto de ebullición del gas, éstas son iguales y se forma el líquido; al incrementar las fuerzas de atracción entre las moléculas pueden haber pequeñas regiones de ordenamiento. Sin embargo, las moléculas no mantienen una posición fija y al considerar un volumen suficientemente grande se verá que también el líquido tiene un arreglo de moléculas estadísticamente homogéneo y sus propiedades físicas son por lo tanto, también isotrópicas.

Si la temperatura disminuye por debajo del punto de congelación, la energía cinética es pequeña comparada con las fuerzas de atracción entre las moléculas por lo cual se mantienen asociadas unas con otras. Estas interacciones se dan en todas direcciones, por lo que se forma una red tridimensional de fuerzas atractivas, entonces el arreglo se vuelve sólido y cristaliza. El movimiento de las moléculas ahora consiste básicamente en vibraciones entorno a un punto central y como resultado, las moléculas presentan un orden regular, así, la distribución ya

no es estadística sino periódicamente homogénea. Decimos entonces que se ha formado un ordenamiento periódico en tres dimensiones [Borchardt-Ott, 2008]. En la Tabla 2.1 se muestra de forma esquemática los estados de agregación de la materia y se enlistan algunas características de cada uno.

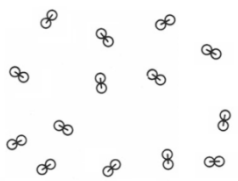

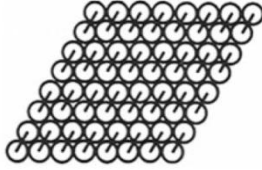
	Gas	Líquido	Cristal
Representación del estado de agregación			
Retención de la forma	No	No	Sí
Retención del volumen	No	Sí	Sí
Distribución de moléculas	Estadísticamente homogénea	Estadísticamente homogénea	Periódicamente homogénea
Propiedades físicas	Isotrópicas	Isotrópicas	Anisotrópicas

Tabla 2.1 Representación de los estados de agregación de la materia (adaptada de Borchardt-Ott, 2008).

Algunas características particulares de los cristales son las siguientes: presentan caras lisas, en ocasiones con formas geométricas regulares; al ser divididos, los fragmentos resultantes poseen formas similares (fenómeno conocido como escisión); el color observado en el cristal depende de la absorción óptica del cristal en una dirección en particular, y la dureza es diferente en determinadas direcciones. Éstas características pueden ser explicadas como consecuencia de la naturaleza de ordenamiento periódico de los átomos o moléculas en el cristal. Así, un cristal se define como “un cuerpo homogéneo anisotrópico que consiste en un arreglo periódico tridimensional de átomos, iones o moléculas” [Borchardt-Ott, 2008].

2.1.1 Descripción del estado cristalino: redes y celdas.

Como su definición lo indica, al ser el cristal un arreglo periódico es posible describirlo como la repetición infinita de grupos idénticos de átomos, tal grupo se le denomina *base* o *motivo* [Borchardt-Ott, 2008; Kittel, 2005]. El conjunto de puntos matemáticos a la que está fijada la base, se le llama *red*. De esta manera, cada punto de red está ocupado por la base, así, la combinación de la red y la base forman la estructura cristalina.

Una red en tres dimensiones puede describirse mediante vectores de traslación (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) de manera tal que el arreglo de los átomos en el cristal luce de la misma manera al ser observado desde un punto \mathbf{R} , que desde un punto \mathbf{R}' definido como:

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + u_1 \vec{a} + u_2 \vec{b} + u_3 \vec{c} \quad (1)$$

Donde u_1 , u_2 y u_3 son enteros arbitrarios. De esta manera, la red está descrita por todos los puntos definidos por \mathbf{R}' para todos los valores de u_1 , u_2 y u_3 . Se dice que la red es primitiva si para dos puntos cualquiera la disposición de los átomos tiene el mismo aspecto y siempre satisfacen la ecuación (1) con una elección adecuada de los enteros u_i , ésta condición define los vectores primitivos de traslación (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}). Una red cristalina puede reproducirse a lo largo del espacio mediante traslaciones de la red y por otras varias operaciones de simetría [Kittel, 2005].

Los “bloques” que utilizamos para construir la estructura cristalina se denominan celdas y éstas llenan todo el espacio (sin sobreponerse o dejar huecos) cuando se trasladan a través de todos los vectores de la red. El paralelepípedo definido por $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ se le conoce como *celda primitiva* y es la celda de menor volumen que puede ser utilizada para la construcción de la estructura cristalina y contiene exactamente un punto de la red. Éste tipo de celdas (primitivas) se designan con el símbolo P.

Existen redes cuyas celdas unitarias no son primitivas pero resultan útiles en la descripción de las estructuras cristalinas, pues a menudo se encuentran más

relacionadas con la simetría del arreglo cristalino. Aquellas redes cuya celda unitaria contiene dos puntos de red y está centrada en el interior de un cubo, se le denomina I; en ella, cada punto de red tiene 8 puntos vecinos más cercanos, es decir, el número de coordinación es 8 (Figura 2.1.b). La red cúbica cuya celda unitaria contiene un punto de red en cada cara y contiene 4 puntos de red se designa como F, aquí el número de coordinación es 12 (Figura 2.1.c).

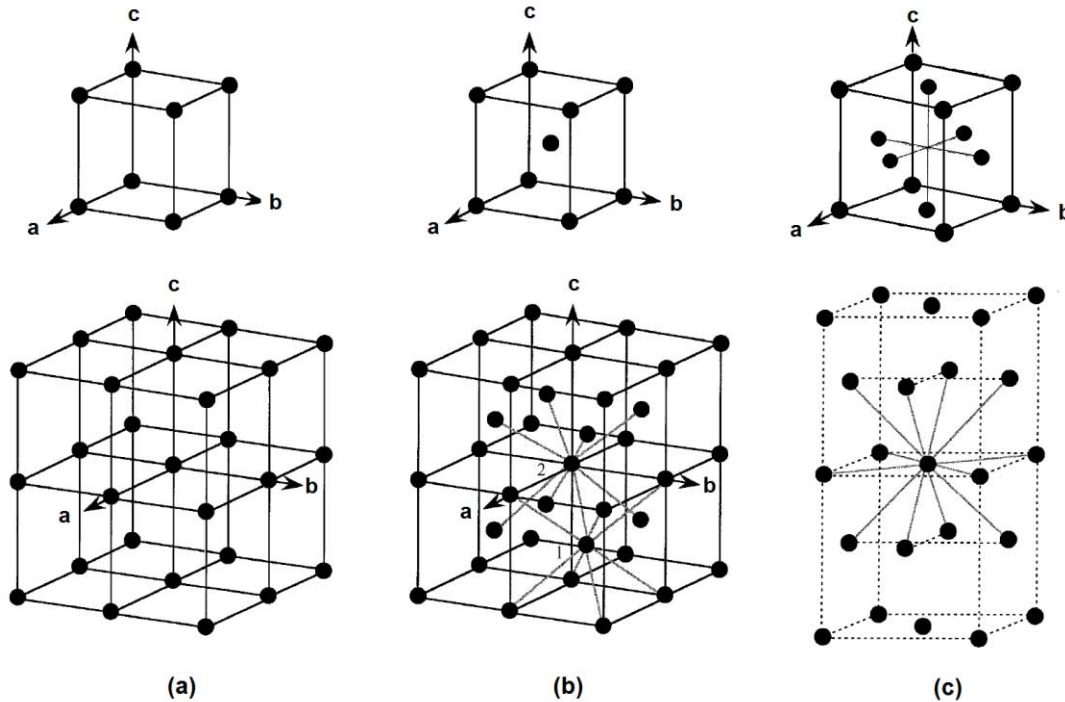


Figura 2.1. Celdas unitarias cúbicas (a) P, (b) I, (c) F. En la parte inferior se muestra la coordinación de 6, 8 y 12, respectivamente.

2.1.2 Redes de Bravais.

En dos dimensiones, las redes oblicuas¹ sólo son invariantes después de rotaciones de π y 2π alrededor de cualquier punto de la red. Bravais², demostró que existen redes que permanecen invariantes bajo rotaciones de $2\pi/3$, $2\pi/4$ o $2\pi/6$ o una reflexión especular. Cada una de éstas operaciones de simetría imponen condiciones para los valores de los vectores de traslación; al existir 4

¹ Red en dos dimensiones con ninguna simetría en particular.

² Auguste Bravais, físico francés. Expone su teoría reticular en sus memorias de cristalografía publicadas entre 1847 y 1849, en donde se destaca el *Tratado de cristalografía geométrica y física*, en 1847.

tipos de restricciones, se generan 5 tipos especiales de red, las cuales son conocidas como *Redes de Bravais*. Estas son: red oblicua, red cuadrada, red hexagonal, red rectangular y red rectangular centrada [Kittel, 1965; Rohrer, 2004].

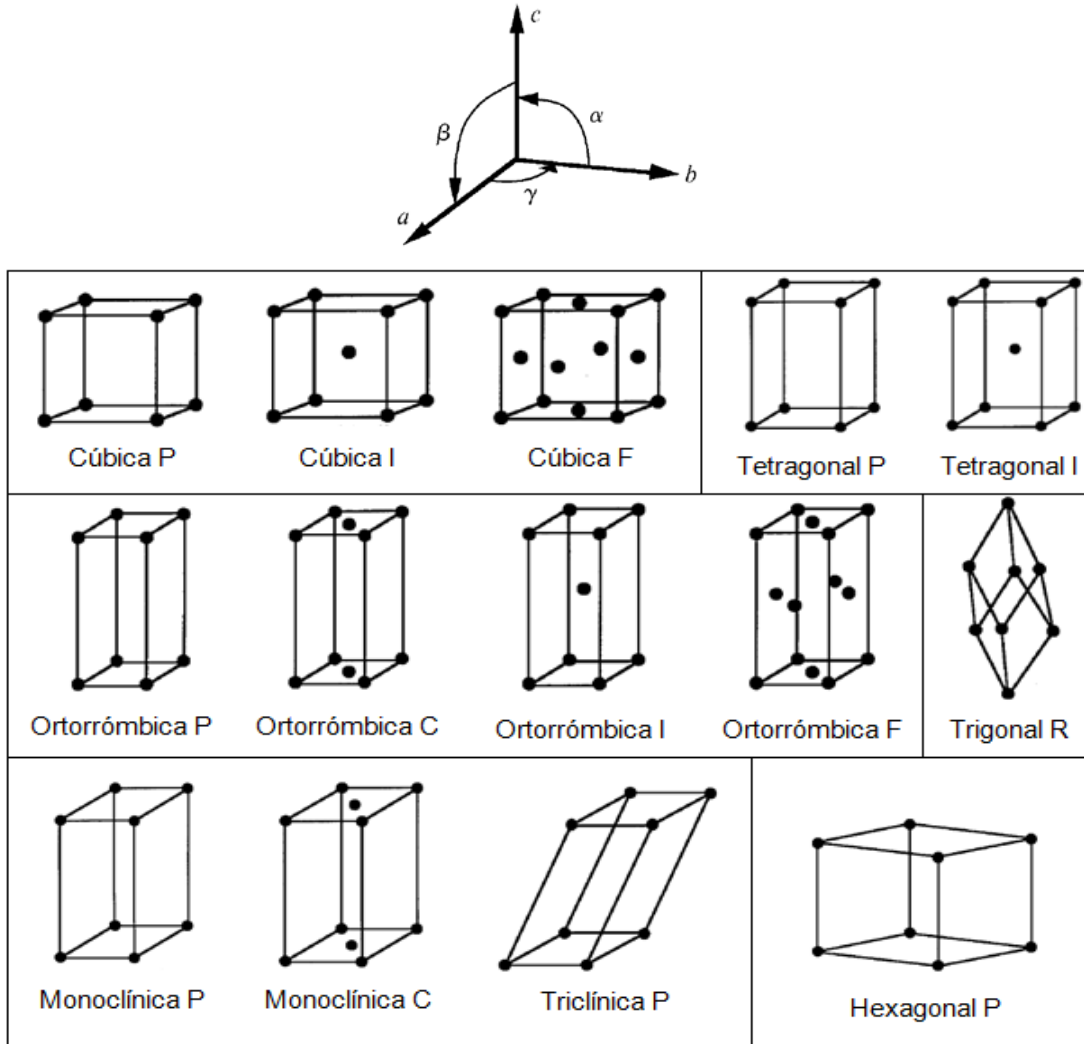


Figura 2.2. Redes de Bravais en tres dimensiones.

En tres dimensiones, existen 14 tipos de redes, las cuales pueden ser descritas mediante cantidades escalares llamadas parámetros de red; la magnitud de los vectores primitivos a , b y c describe el tamaño de la red, mientras que la orientación relativa de estos vectores está descrita por los ángulos α , β , y γ (Figura 2.2). En la Tabla 2.2 se resumen los parámetros de las 14 redes de Bravais en tres dimensiones.

Sistema	Número de redes	Símbolos de la red	Restricciones en los parámetros de red
Cúbico	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómico	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabla 2.2. Parámetros de red de las 14 redes de Bravais.

Conviene recordar que las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen de su estructura atómica, microscópica y macroscópica. A su vez, la estructura a nivel atómico-molecular está determinada por el tipo de interacciones que existen entre los elementos, es decir, como se forman los enlaces. La descripción del enlace químico no es trivial, sin embargo, algunas simplificaciones y uso de conceptos básicos como la electronegatividad permite establecer las fronteras entre los tipos de enlace y posteriormente relacionarlo con las propiedades del material, pues existe una tendencia en su comportamiento en función del tipo de enlace.

Una manera relativamente simple de clasificar a los elementos de la tabla periódica es como metales y no metales. En principio, una clasificación de este modo no es directa pues la variación en las propiedades de los metales y no metales es continua a lo largo de la tabla periódica, por lo que establecer las fronteras para dicha clasificación no es sencillo. Sin embargo, haciendo algunas consideraciones es posible clasificarlos como uno u otro y tener una idea del tipo

de enlace presente en cada uno de ellos, así, algunas reglas básicas son las siguientes:

- Los elementos metálicos forman sólidos enlazados metálicamente, al igual que las combinaciones metal-metal.
- Los elementos no metálicos y las combinaciones no metal- no metal se enlazan de forma covalente.
- Las combinaciones metal – no metal pueden presentar enlace covalente o iónico, esto en función de su electronegatividad.

Es importante hacer énfasis en que la clasificación de un enlace en iónico o covalente no es absoluta pues por efectos de polarización en la densidad electrónica siempre se presenta en mayor o menor medida el carácter de ambos. Teniendo esto en consideración es posible clasificar un enlace en iónico o covalente estableciendo una diferencia crítica de electronegatividades, la cual obtenemos de la expresión de Pauling para la ionicidad o fracción iónica del enlace, f , y se expresa en términos de la diferencia de electronegatividades de los elementos que participan en el enlace:

$$f = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_{nm} - x_m)^2} \quad (2)$$

Donde x_{nm} es la electronegatividad del elemento no metálico y x_m es la electronegatividad del elemento metálico. Se asume que el enlace es iónico cuando $f > 0.5$ ($\Delta x > 1.7$) y son covalentes cuando $f \leq 0.5$ ($\Delta x \leq 1.7$). Este mismo criterio es aplicable para compuestos ternarios o más complejos al usar el promedio ponderado estequiométricamente de las electronegatividades en la ecuación (2). [Rohrer, 2004].

2.1.3 Empaquetamientos compactos.

Considerando el modelo del enlace iónico en el cual existe la formación de especies con cargas eléctricas opuestas debido a la transferencia de electrones de los orbitales externos de un átomo electropositivo hacia un átomo más

electronegativo, es de esperarse que los sólidos cristalinos adopten configuraciones espaciales en las cuales los iones se encuentren cercanos entre sí, pues las fuerzas de atracción son de tipo electrostático y la magnitud de éstas aumenta conforme la distancia entre los iones es menor. Se considera como un *empaquetamiento compacto* al arreglo en el cual los átomos están en contacto con al menos otros seis átomos. Los factores estéricos influyen fuertemente en la estructura que los compuestos iónicos adoptan; la razón de radios del catión y el anión (ρ) cuantifica el tamaño relativo entre aniones y cationes:

$$\rho = \frac{r_+}{r_-} \quad (3)$$

De forma general, una configuración es estable hasta que las fuerzas de repulsión entre los aniones son mayores que las de atracción catión-anión; existe un radio crítico o radio mínimo estable en el cual el catión tiene contacto con todos los aniones vecinos y los aniones tienen contacto unos con otros [Rohrer, 2004]. Para cualquier número de coordinación existe una razón mínima estable de radios que puede ser deducida a partir de argumentos geométricos (Tabla 2.3).

Razón de radios (ρ)	Número de coordinación del catión
$1.00 \geq \rho \geq 0.732$	8
$0.732 \geq \rho \geq 0.414$	6 o 4 (cuadrado plano)
$0.414 \geq \rho \geq 0.225$	4 (tetraédrico)
$0.225 \geq \rho \geq 0.155$	3
$0.155 \geq \rho \geq 0$	2

Tabla 2.3. Razón de radios críticos para diferentes números de coordinación.

Como es de esperarse, estos parámetros no describen de forma estricta el comportamiento de los sólidos cristalinos pues existen otros factores que influyen en el comportamiento del enlace; sin embargo, para el caso de los óxidos y fluoruros del tipo MX_2 se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y dichos parámetros.

2.1.4 Sitios intersticiales.

En las estructuras compactas se generan, como consecuencia de la disposición específica de los puntos de red, diferentes tipos de sitios intersticiales bien definidos en cantidad y entorno de coordinación. Estos sitios pueden ser ocupados por iones propios de la red que se desplazan a través de ella o bien, por iones ajenos a la red (impurezas o dopantes, por ejemplo), la ocupación de tales sitios puede llegar a influir fuertemente en las propiedades físicas y/o químicas del sólido. En la Figura 2.3 se muestran las posiciones intersticiales de los empaquetamientos cúbicos. La estructura cúbica compacta (ccp) tiene cuatro sitios octaédricos intersticiales por celda; un sitio está al centro de la celda y los demás en la mitad del borde de las celdas. También hay ocho sitios de coordinación 4 tetraédricos por celda, ubicados en las posiciones $(\pm\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{4})$ mientras que en la red bcc se encuentran sitios similares, estos no poseen simetría ideal tetraédrica u octaédrica [Kittel, 2005; Borchardt-Ott, 2008; Rohrer, 2004; Ropp, 2003].

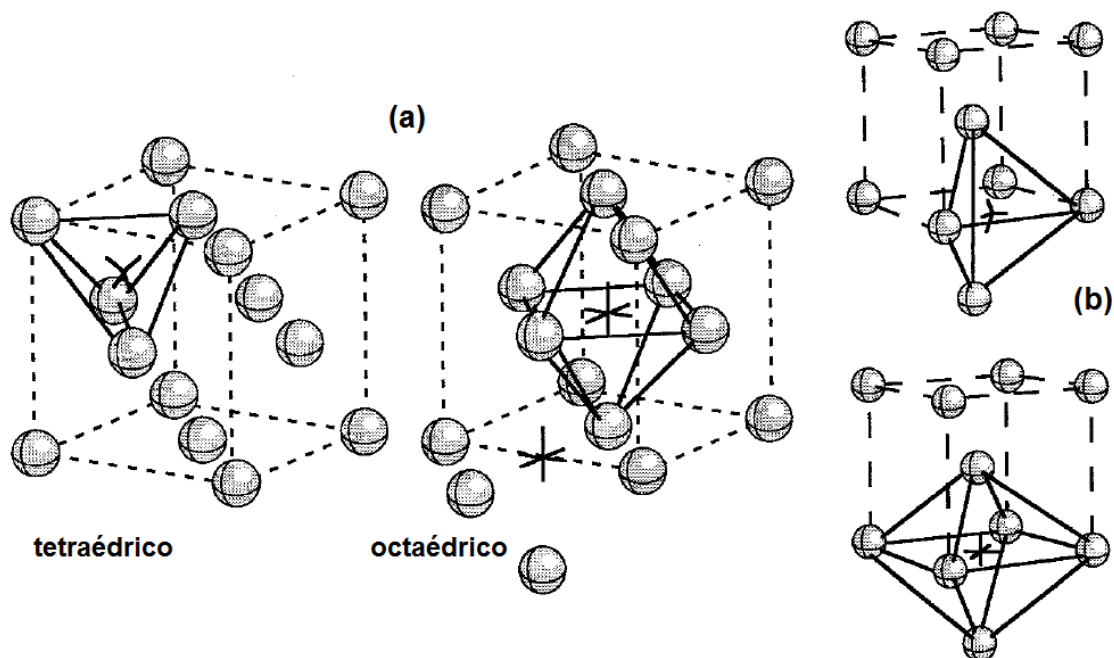


Figura 2.3. Sitios intersticiales en las estructuras (a) ccp y (b) bcc.

2.2 Teoría de bandas de los sólidos.

El movimiento de los electrones en una red cristalina está influenciado por las interacciones con los iones cargados dispuestos de forma periódica a lo largo de la red, así, un electrón que recorre una trayectoria en una dirección determinada se verá sometido a un potencial que varía también de forma periódica. Bloch³ desarrolló un tratamiento mecánico-ondulatorio del movimiento de los electrones en un potencial periódico. Una de las conclusiones más importantes que se obtiene de ese análisis es que no puede producirse el movimiento de los electrones en un cristal bajo condiciones que satisfagan la ley de difracción de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (4)$$

donde n es el orden de reflexión (cuyos valores pueden ser enteros positivos: $n=1, 2, 3, \dots$), λ es la longitud de onda del electrón, d es la distancia interplanar y θ el ángulo con el que incide el electrón respecto al plano. Al reescribir la ecuación de Bragg utilizando la relación de la longitud de onda del electrón (λ) con su momento (p):

$$p = \frac{nh}{2d \operatorname{sen}\theta} \quad (5)$$

Se puede observar que las reflexiones de los electrones ocurrirán a ciertas combinaciones de valores de la dirección de movimiento y magnitud del momento del electrón.

La relación de Bragg en términos del número de onda k (un vector cuya dirección es la misma que la del movimiento del electrón y su magnitud es directamente proporcional al momento del electrón) se escribe de la siguiente forma:

$$k = \frac{n\pi}{d \operatorname{sen}\theta} \quad ; \quad k \operatorname{sen}\theta = \frac{n\pi}{d} \quad (6)$$

³ El tratamiento completo puede encontrarse en: Bloch, F. (1928) Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik* **52** pág. 555.

La cantidad $k \sin \theta$ es la componente del vector del número de onda normal al plano reflectante, cuando esta componente sea igual a $n\pi/d$ serán satisfechas las condiciones de Bragg.

Considerando una red cúbica simple en dos dimensiones, k puede ser representado en un sistema de ejes coordenados con componentes k_x y k_y (llamado espacio k), en la Figura 2.4 se observa que existe un área delimitada por los puntos ABCD; cualquier vector de onda k (como k' y k'') que parta del origen y toque ABCD satisfará la condición de Bragg (el vector k''' no cumple la condición de Bragg por lo que no producirá reflexión). En la Figura 2.4.a se muestra el caso en que $n=1$ y se dice que la reflexión es de primer orden; entonces el área delimitada por ABCD se conoce como primera zona de Brillouin. En la Figura 2.4.b. el área delimitada por EFGH (cuando $n = 2$) se le conoce como segunda zona de Brillouin; y así sucesivamente se construyen éstas con cada valor de n , para un tipo de red dado.

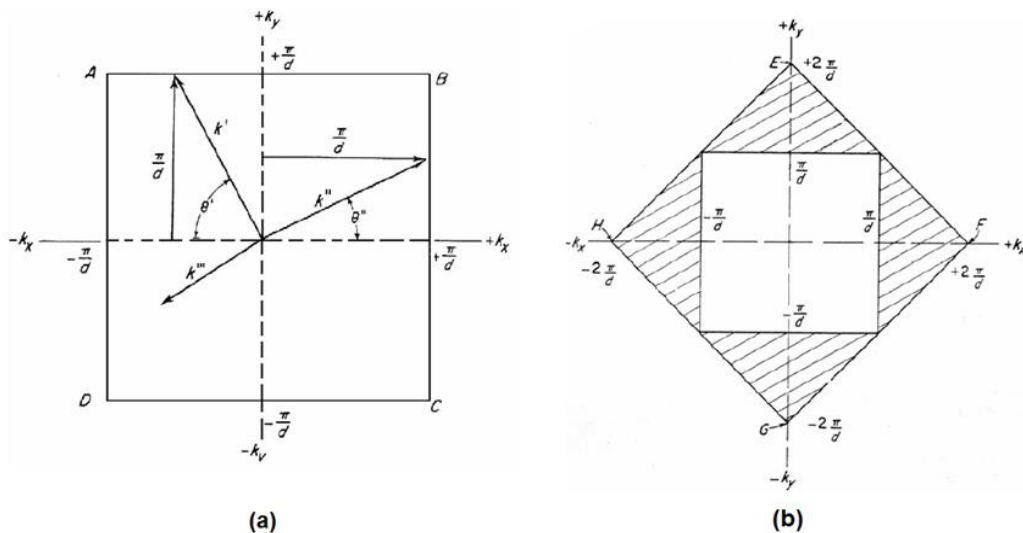


Figura 2.4. Zonas de Brillouin de una red cúbica simple bidimensional. (a) Primera zona de Brillouin delimitada por el área ABCD. (b) Primera y segunda zona de Brillouin.

De la teoría del electrón libre se obtiene la expresión de los valores energéticos permitidos para el electrón y que depende del vector de onda k :

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \tag{7}$$

Al representar la energía de un electrón que se mueve en una sola dirección como función del número de onda, se puede observar que la energía dentro de una zona de Brillouin es continua mientras que en los bordes cercanos a ella se producen discontinuidades o aberturas de energía, formándose zonas o bandas de valores permitidos y prohibidos de energía, es decir, obtenemos un diagrama de bandas electrónicas (Figura 2.5).

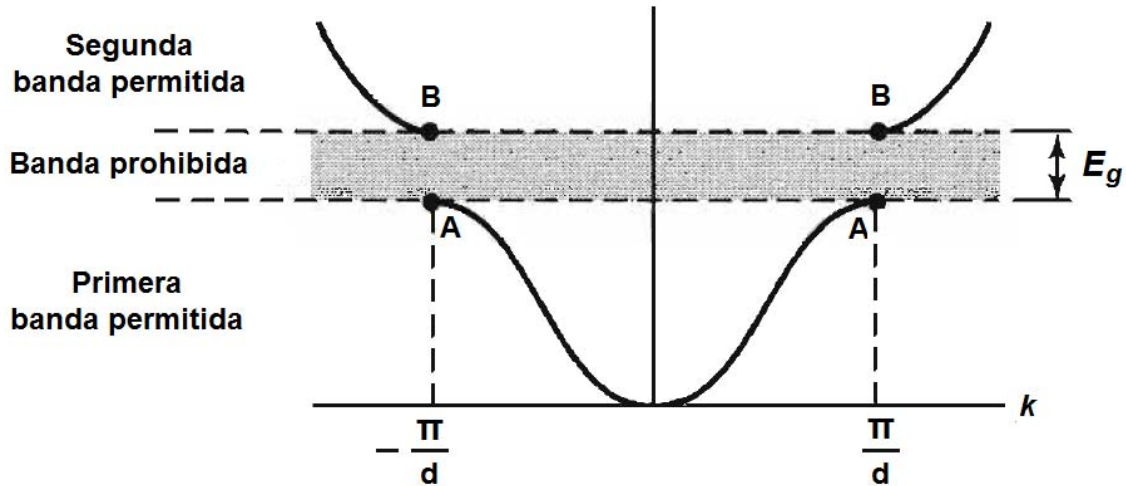


Figura 2.5. Variación de la energía en función del vector de onda; la discontinuidad de A a B corresponde a la primera reflexión de Bragg.

Otra representación útil que permite comprender la estructura electrónica de los materiales es la del número de estados por unidad de energía como función de la energía; ésta nueva función se denomina función de densidad de estados (Figura 2.6) y describe la manera en que se ocupa cada zona o banda, y es de la forma:

$$N(E) = Z(E)f(E) \quad (8)$$

donde $f(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac dada por:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} \quad (9)$$

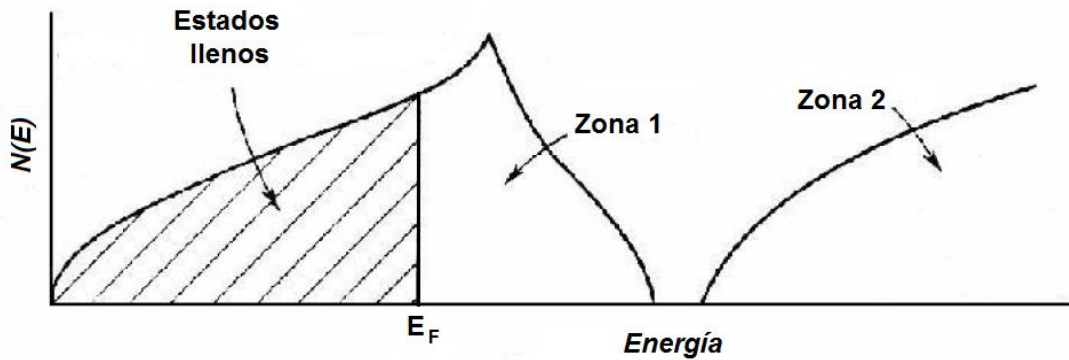


Figura 2.6. La densidad de estados en función de la energía de acuerdo con la teoría de las zonas.

En estas ecuaciones $N(E)$ es la densidad de niveles energéticos ocupados, $Z(E)$ la densidad de estados de energía disponibles y E_F el nivel de Fermi, el cual aparece como consecuencia de llenar con electrones los niveles energéticos partiendo del valor mínimo y cumpliendo con el principio de exclusión Pauli. A temperatura de cero absoluto la energía de Fermi es la energía del nivel electrónico ocupado más alto; por debajo de ella todos los niveles energéticos se encuentran ocupados y por arriba de ella se encuentran completamente vacíos. A temperatura diferente de cero, la energía de Fermi se define como la energía del nivel que contenga un 50% de probabilidad de ser ocupada por un electrón [Cox, 1987].

Así, las bandas de energía menor a la de Fermi se denominan bandas de valencia y se encuentran predominantemente ocupadas, mientras que las bandas de conducción aparecen a energías superiores a la de Fermi y se encuentran predominantemente vacías.

La magnitud de la abertura de energía entre zonas difiere para los distintos materiales; por una lado podemos encontrar el caso en cual la abertura de energía es mayor a cero (es decir, existe una separación de bandas), asimismo existe el caso en el que la abertura de energía es cero, es decir, hay una traslape de zonas. El primer caso es el de los materiales semiconductores y aislante, en los cuales surgen intervalos de energía entre la banda de valencia más alta y la vacía más baja que no contienen bandas en ningún punto de la primera zona de Brillouin;

este vacío de bandas se denomina *bandgap* (o *gap*) y su magnitud influye fuertemente en las características de conducción eléctrica y propiedades ópticas de los materiales.

Por otro lado, resulta de utilidad considerar la formación de las bandas como consecuencia de la interacción entre los orbitales de n átomos; en la Figura 2.7 un átomo contribuye con un orbital s de cierta energía (a), al acercarse un segundo átomo se forma un orbital enlazante y uno antienlazante (b). La interacción de un tercer átomo genera un orbital molecular de no enlace (c) y un cuarto átomo conduce a la generación de un cuarto orbital molecular (d); así, la adición sucesiva de átomos produce la ampliación del intervalo de energías que cubren los orbitales moleculares y la incorporación de cada vez más orbitales, es decir, al añadir n átomos se generan n orbitales moleculares que cubren una banda de energías de anchura finita (e).

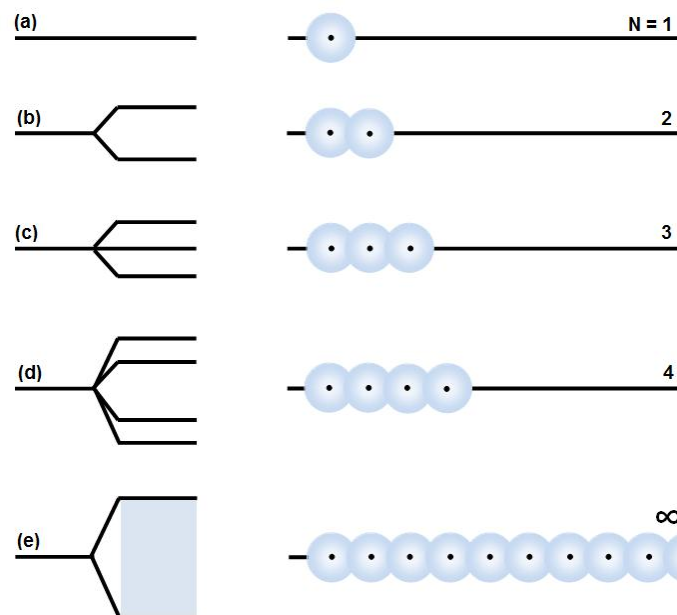


Figura 2.7. Formación de una banda con n orbitales moleculares por adición de n átomos.

Las bandas generadas por la interacción de los orbitales s será una *banda s*, la formada por los orbitales p será una *banda p* y así sucesivamente. Cuando la energía de éstas bandas es diferente se producen zonas que no corresponden a ningún orbital, tal separación es el *gap*.

Las propiedades de conducción eléctrica en los materiales dependen en gran medida de la magnitud del gap. El esquema general del diagrama de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante se muestra en la Figura 2.8.

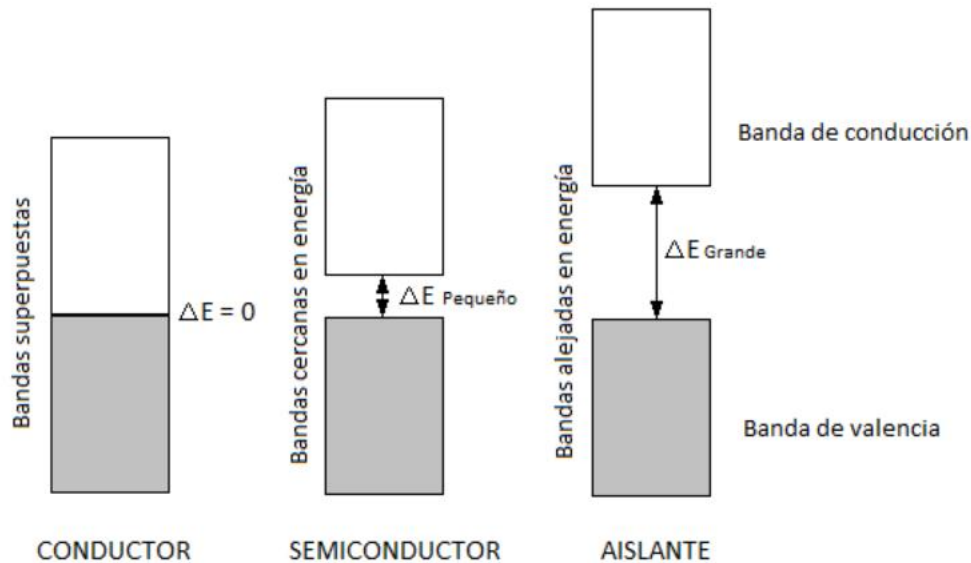


Figura 2.8. Diagrama de bandas para diferentes materiales; se observa la diferencia en la magnitud de la separación de las bandas de conducción y valencia.

2.3 Defectos en sólidos cristalinos.

Como se mencionó anteriormente, se considera un cristal ideal como un arreglo perfectamente periódico de los átomos en una red cristalina; sin embargo, los sólidos presentan una gran cantidad de imperfecciones en su estructura, y de hecho, muchas propiedades de los materiales están íntimamente relacionadas con este tipo de defectos.

Un defecto cristalino es una irregularidad en la red, cuyas dimensiones (una o más de ellas) son del orden de un diámetro atómico. Una manera de clasificar las imperfecciones en una red cristalina es según su forma y geometría [Callister, 1995]. Los grupos principales son:

- Defectos puntuales (o de dimensión cero). Este tipo de defectos están relacionados con las posiciones de los átomos en la red. Entre ellos

podemos mencionar: vacancias, átomos intersticiales, átomos sustitucionales, defecto de Frenkel, defecto de Schottky, entre otros. Este tipo de defectos se relacionan con las propiedades ópticas y de conductividad de los materiales.

- Defectos de línea (de una dimensión, o dislocaciones). Son aquellos defectos que provocan una distorsión de la red centrada en torno a una línea. Las dislocaciones pueden generarse durante la solidificación, por deformación plástica o permanente, y por condensación de vacantes. La presencia de este tipo de defectos influye principalmente en las propiedades mecánicas y el crecimiento cristalino de un material.
- Defectos de dos dimensiones. Son aquellos defectos que se generan en torno a un plano; entre ellos encontramos los límites de grano, maclas, torsiones, fallas de apilamiento y superficies externas. Este tipo de defectos están muy ligados a las propiedades mecánicas y de textura que exhibe el sólido; en el caso de los metales estos defectos se relacionan íntimamente con el fenómeno de corrosión.

Adicionalmente, se pueden mencionar los defectos volumétricos o defectos macroscópicos tridimensionales. Ejemplos de este tipo de defecto son: poros, fisuras e inclusiones.

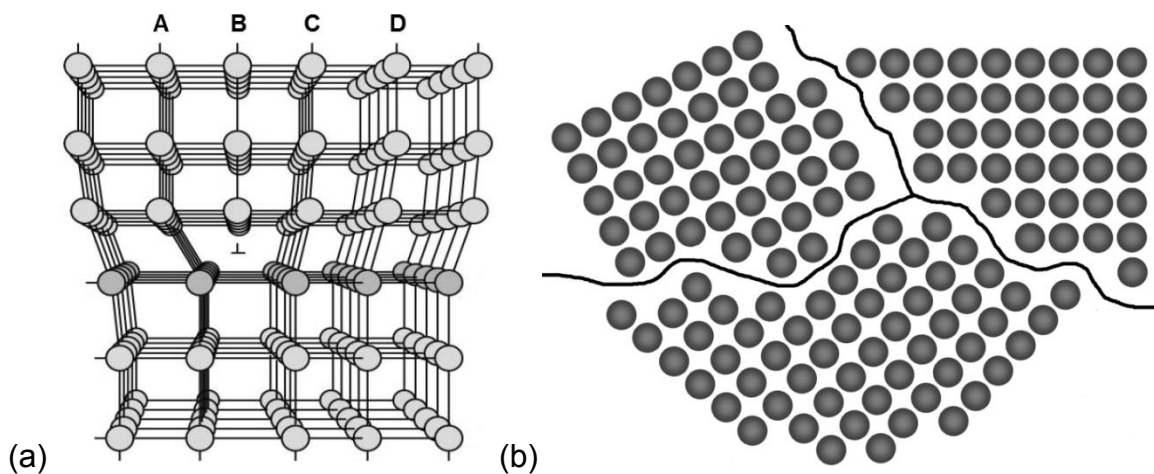


Figura 2.9. Ejemplos de defectos de línea y de dos dimensiones. (a) Dislocación de arista, se muestra la intersección del plano adicional B entre los planos A y C. (b) Límites de grano generados al crecer los núcleos en diferentes direcciones.

En sólidos aislantes o semiconductores resultan de particular interés los defectos puntuales ya que modifican el esquema energético del sólido cristalino: en el caso de los sólidos no metálicos los defectos introducen niveles electrónicos extra en la zona del gap o llamada también banda prohibida (banda gap). Los factores que determinan las consecuencias electrónicas de los defectos son: a) la energía que poseen los niveles extra, b) el número de electrones que los ocupará [Cox, 1987].

En la Figura 2.10 se muestran algunas consecuencias electrónicas generadas por la presencia de defectos. En (a) y (b) se ilustra el caso en que los defectos introducen electrones extra en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia. Con frecuencia, los electrones o huecos pueden ser atrapados en niveles de energía cercanos a los límites de las bandas (c) y (d). El inciso (e) muestra el caso en que el nivel generado por una impureza justo por debajo de la banda conducción se encuentra vacío en el estado basal por lo que no introduce electrones extra o altera el nivel de Fermi, por lo que tal nivel puede “atrapar” electrones ópticamente excitados. Una situación similar se esquematiza en (f) donde un nivel energético cercano a la banda de conducción es capaz de actuar como trampa para huecos. Otros defectos pueden generar niveles alejados de los límites de las bandas por lo que puede producirse absorción óptica a energías menores a las del gap (g).

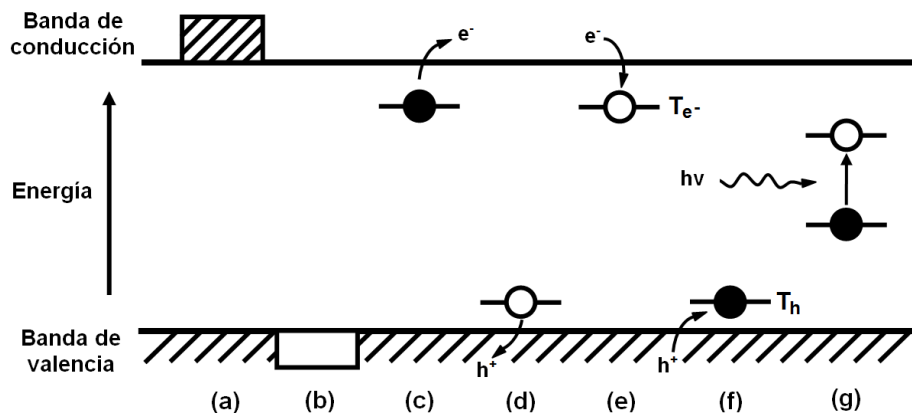


Figura 2.10. Alteraciones en la estructura electrónica de un sólido no metálico debido a la presencia de defectos. Los símbolos T_{e^-} y T_h denotan las trampas para electrones y huecos, respectivamente.

Entre los defectos puntuales se consideran aquellos que existen inherentemente a la estructura cristalina y se forman por los átomos de la red (defectos intrínsecos) y aquellos defectos que se producen por la presencia de átomos ajenos a la red cristalina (defectos extrínsecos) los cuales pueden encontrarse como impurezas no deseadas o bien añadidas de forma intencional. A continuación se describen brevemente algunos de los defectos puntuales de importancia en el estudio de la termoluminiscencia.

El defecto puntual más sencillo es la vacante, que es una posición atómica vacía en la red; éstas pueden producirse durante la solidificación o como consecuencia del reordenamiento de los átomos debido a la movilidad de éstos. Una vacancia genera una carga local de sentido contrario al ión que debía ocupar esa posición. En el equilibrio, el número de vacantes N_v presentes en una determinada cantidad de material depende de la temperatura según la siguiente expresión:

$$N_v = N \exp \left\{ \frac{Q_v}{kT} \right\} \quad (10)$$

donde N es el número total de lugares ocupados por átomo, Q_v es la energía vibracional requerida para formar una vacante, T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/átomo K, o 8.62×10^{-5} eV/átomo K). Ésta expresión muestra la inexistencia del cristal ideal pues a cualquier temperatura diferente del cero absoluto, existirá una cantidad mínima de defectos (en este caso vacancias) y la concentración de éstos se incrementará de forma exponencial conforme aumente la temperatura.

Asimismo, las vacantes pueden desplazarse a lo largo de la red al intercambiar su posición con los átomos vecinos; éste proceso es de importancia en la migración y difusión de los átomos en el sólido particularmente a temperaturas elevadas donde la movilidad de los átomos es mayor.

Un defecto intersticial es aquel que se genera cuando un átomo del cristal se ha desplazado de su posición en la red para situarse en una posición que normalmente se encontraría vacía. La probabilidad de que se generen este tipo de

defecto en condiciones normales es baja debido a la distorsión estructural que provoca, pues usualmente los átomos son más grandes o pequeños que el intersticio que ocupan generando distensiones en los alrededores de la red. No obstante, en forma general, no existe una restricción para que el átomo abandone su posición en la red y pase a ocupar un sitio intersticial siempre y cuando adquiera la energía necesaria para lograrlo, por lo que éste tipo de defectos pueden introducirse en el material por irradiación [Smith y Hashemi, 2006].

2.3.1 Defectos puntuales en equilibrio térmico.

En los cristales iónicos, los defectos puntuales tienden a ser más complejos debido a la necesidad de mantener la neutralidad eléctrica en el cristal, así se tiende a generar con mayor probabilidad aquellos defectos que mantengan éste equilibrio de cargas. El defecto de Schottky se genera cuando dos iones de carga opuesta faltan en el cristal, es decir, hay una divacancia aniónica-catiónica. Cuando un ión de la red se desplaza a un sitio intersticial, deja vacante su posición original y entonces se generan simultáneamente dos defectos: el intersticial y la vacancia; este par vacancia-intersticio se denomina Defecto de Frenkel, o par Frenkel.

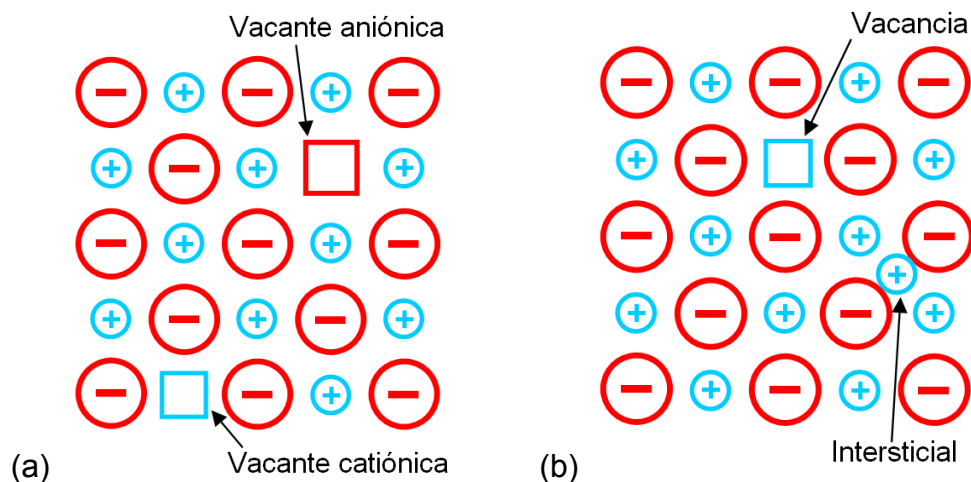


Figura 2.11. Representación en dos dimensiones de un cristal iónico MX ilustrando (a) un defecto de Schottky y (b) un defecto de Frenkel.

En gran cantidad de sólidos, por lo general, el par de Frenkel se forma por el movimiento de los cationes, que al tener una densidad electrónica y radio iónico más pequeño pueden difundir más fácil en la red en comparación con los aniones que son más voluminosos. Sin embargo, hay excepciones tales como los óxidos de cationes tetravalentes voluminosos (por ejemplo UO_2 , ThO_2 , CeO_2) y fluoruros de metales alcalinotérreos (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), que presentan estructura de tipo fluorita, en los cuales el par de Frenkel se forma con la vacancia-intersticial aniónica.

Por medio de estudios de transporte de masa se ha observado que en el CaF_2 el movimiento de Ca^{2+} es más lento que el de F^- , por lo que es generalmente aceptado que a temperaturas por debajo de la de transición al estado superiónico⁴ los defectos Frenkel aniónicos son los defectos intrínsecos dominantes. Ésta aseveración se corrobora con los datos experimentalmente obtenidos de la entalpía de formación de un intersticial aniónico que es de ≈ 1.0 eV y para la vacante de 0.6 eV, valores equiparables a las entalpías de formación de dichos defectos para los cationes en los halogenuros alcalinos [Hayes y Stoneham, 1985].

El mecanismo por el cual el fluoruro intersticial (F_{int}^-) se mueve a través del cristal se conoce como *mecanismo de reemplazamiento de iones* o también *mecanismo intersticial* el cual consiste en que el F_{int}^- desplaza a un anión cercano de la red hacia otro sitio intersticial; sin embargo, los aniones de la red se mueven aún más fácil a través del cristal por intercambio con vacancias aniónicas (Figura 2.12). Los valores de energía de migración de las vacancias e intersticiales son cercanos a 1eV [Catlow, 1976]. Por otro lado, no se cuenta con datos experimentales sobre defectos de Schottky en fluoritas, sin embargo, cálculos teóricos sugieren que la energía requerida para producir un par de Schottky en CaF_2 es mayor a 5 eV y para producir un defecto de Frenkel de cationes la

⁴ Estado cristalino que exhibe altos valores de conductividad iónica comparables a los de los electrolitos líquidos a temperaturas relativamente bajas en comparación con sus puntos de fusión.

energía es aproximadamente de 6 eV; éstos valores sugieren que la presencia de tales defectos no es significativa [Hayes y Stoneham, 1985].

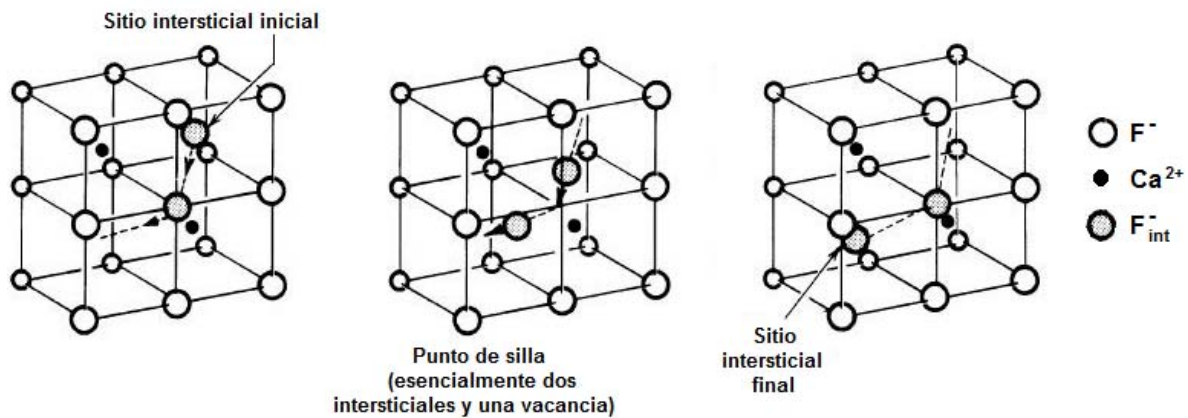


Figura 2.12. Mecanismo intersticial del movimiento de F en el CaF_2 . Se observa que el F en la posición intersticial final no es el mismo que el F^-_{int} inicial.

2.3.2 Defectos extrínsecos y agregación dipolar.

Como se mencionó anteriormente, los defectos extrínsecos son aquellos que se forman por la presencia de átomos o iones diferentes a los de la red cristalina, los cuales pueden ocupar sitios intersticiales o bien, la posición de un ión que pertenece a la red, sustituyéndolo. La manera en que se sitúe dicha impureza dependerá en gran medida de su radio iónico, de su concentración y de su temperatura.

Con la finalidad de aumentar la concentración de defectos en un sólido cristalino, es común añadir impurezas con cargas diferentes a la de los átomos de la red, pues éstas inducen a su vez otros defectos que mantengan la neutralidad eléctrica del cristal, tales como vacancias, intersticiales, agregación de impurezas, entre otros. Por ejemplo, en un sólido de tipo MX , la presencia de un catión de carga $2+$ introduce una carga positiva extra la cual puede ser neutralizada con la vacancia de un catión M^+ de la red, a su vez, disminuye el número de vacancias negativas por la ley de acción de masas la cual dice que el producto entre la concentración de vacancias negativas y positivas es una constante [Hayes y

Stoneham, 1985]. Debido a que la impureza catiónica divalente y la vacancia catiónica poseen cargas contrarias, éstas pueden asociarse por efectos de atracciones coulómbicas, formando pares, los cuales al generar un momento dipolar forman estructuras dipolares (Figura 2.13).

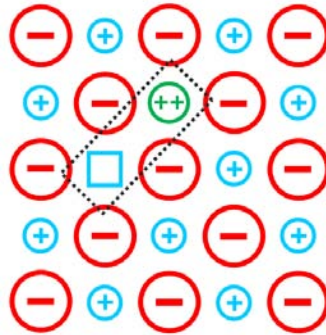


Figura 2.13. Asociación de una impureza catiónica divalente con una vacancia catiónica para formar un dipolo impureza-vacante (I-V) en un cristal de tipo MX.

En el fluoruro de calcio, si un ión Ca^{2+} es reemplazado por un ión trivalente, por ejemplo iones de tierras raras (*rare-earth ions*, RE^{3+}), la carga positiva extra puede compensarse por un átomo de flúor intersticial. Este par de defectos impureza-intersticial, también tienden a asociarse debido a fuerzas electrostáticas que son del orden de 0.5 eV, de forma que a temperatura ambiente, la mayor parte de éstos defectos se encuentran formando dipolos [Hayes y Stoneham, 1985], los cuales a su vez pueden agregarse entre sí formando dímeros, trímeros e incluso cúmulos con estructuras complejas.

El comportamiento de los agregados dipolares en el sistema $\text{CaF}_2:\text{RE}^{3+}$ ha sido ampliamente estudiado desde hace varias décadas [e.g. Catlow, 1973; Catlow *et al.*, 1989; Corish *et al.*, 1982] por lo que se sabe bien que los defectos predominantes son los complejos que forman los dipolos $\text{RE}^{3+}_{\text{sust}}\text{-F}^-_{\text{int}}$ descritos anteriormente.

Los estudios realizados mediante corrientes termoiónicas (ITC) y mediciones ópticas de absorción-emisión [Jassemnejad y McKeever, 1987a] en el sistema $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, muestran que los dipolos $\text{Ce}^{3+}\text{-F}^-_{\text{int}}$ presentan una configuración de simetría C_{4v} en la cual el cerio se encuentra en posición

sustitucional del calcio y el flúor intersticial en la posición vecina más cercana en dirección $\langle 100 \rangle$, mientras que no se observan sitios de simetría C_{3v} (en la cual el F_{int}^- se encuentra en la posición vecina más cercana en dirección $\langle 111 \rangle$, ver Figura 2.14). Los resultados obtenidos también sugieren que existen interacciones adicionales a las del tipo dipolo-dipolo.

Al respecto, se han calculado mediante Simulación Estática de Defectos las energías de formación de los dímeros y trímeros de dipolos considerando una serie de iones lantánidos trivalentes en el fluoruro de calcio [Soares de Souza y Blak, 1996] obteniéndose que para los dímeros simples la energía de formación es del orden de -45.0 eV y la energía de enlace entre estos se encuentra en el intervalo de -0.2 a -0.4 eV, dependiendo el tamaño del ión dopante. Por otro lado, la probabilidad de formar trímeros de tres dipolos simples es mayor que la de formar un dímero y un dipolo.

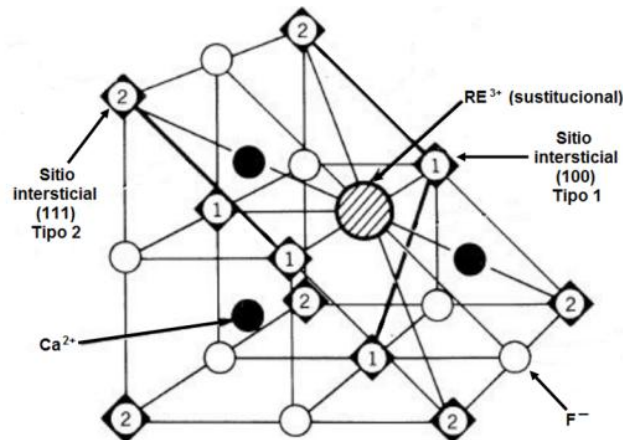


Figura 2.14. Sitios intersticiales del F^- más cercanos a un ión RE^{3+} que sustituye un Ca^{2+} en la red de CaF_2 . [Hayes y Stoneham, 1985].

2.3.3 Efectos de la radiación ionizante en el sólido, formación de defectos puntuales electrónicos.

La interacción de la radiación ionizante con un sólido cristalino puede producir con mayor probabilidad los siguientes efectos: producción de pares, efecto fotoeléctrico y/o efecto Compton. En el caso de la radiación gamma éste

último es el más importante; en él, sólo una parte de la energía del fotón se absorbe por los electrones del sólido y el resto queda en el fotón incidente que es dispersado con menor energía quedando libre en el sólido.

Asimismo al someter un sólido a radiación ionizante, generalmente ocurre la formación de defectos en la red cristalina, la manera en que esto ocurre puede ser mediante diferentes procesos:

- Colisiones elásticas: son aquellas en las cuales los átomos e iones son desplazados de su posición debido a la transferencia de momentum y energía por las partículas incidentes.
- Procesos de radiólisis: son aquellos en los cuales tras una serie de reacciones, que comienzan con una excitación electrónica, se producen defectos atómicos o iónicos.

De forma general, este proceso consta de tres etapas: 1) excitación electrónica, donde se produce momentáneamente un defecto electrónico; 2) conversión de la energía del defecto electrónico en energía cinética de un ión de la red; 3) movimiento del ión para mantenerse lejos de su vacante para ser estable.

- Procesos electrónicos: son todos aquellos en los cuales no se forma ningún defecto iónico pues la interacción se da principalmente con los electrones del sólido por lo que existe un cambio en el estado electrónico o movimiento de carga por la absorción de energía radiante. Usualmente los electrones son excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, si la energía absorbida es mayor que la del gap se generan pares electrón-hueco (par e-h) y posteriormente éstos pierden energía mediante diferentes procesos de relajación que pueden ocurrir instantánea o lentamente.

Un proceso de relajación lento por lo general involucra a los electrones más fuertemente enlazados al núcleo (de la capa K, por ejemplo) por lo que la energía adquirida por el electrón promovido a la banda de valencia posee una gran cantidad de energía, la cual “reparte” con otros electrones del sólido, generando así nuevos pares. En un proceso de relajación lento, la

energía que poseen los electrones y huecos (creados directamente por la absorción del fotón) es menor que la necesaria para producir nuevos pares e-h por lo que pierden energía de forma más lenta generando fonones; de esta forma, los huecos permanecen en la banda de valencia y los electrones en la banda de conducción.

Estos huecos y electrones en las bandas deslocalizadas se atraen por fuerzas electrostáticas y pueden recombinarse o bien, pueden ser atrapados por defectos en la red (como vacancias, impurezas, intersticiales, etc.) impidiendo su recombinación y dando lugar a la generación de defectos electrónicos como por ejemplo centros de color, centros V_k , centros H y otros. Tales defectos generados por estados excitados se consideran como defectos de no equilibrio [Cox, 1987; Hayes y Stoneham, 1985].

Puede suceder también que un electrón sea atrapado⁵ en el campo eléctricamente positivo que genera una vacancia de un anión y se formara un centro F (Figura 2.15), cuya denominación proviene del alemán *Farbenzentre*, que significa centro de color. En los sólidos iónicos, éstos centros también tienen a formar agregados los cuales son estables en unidades de dos (centros M), tres (centros R) e incluso 4 (centros N).

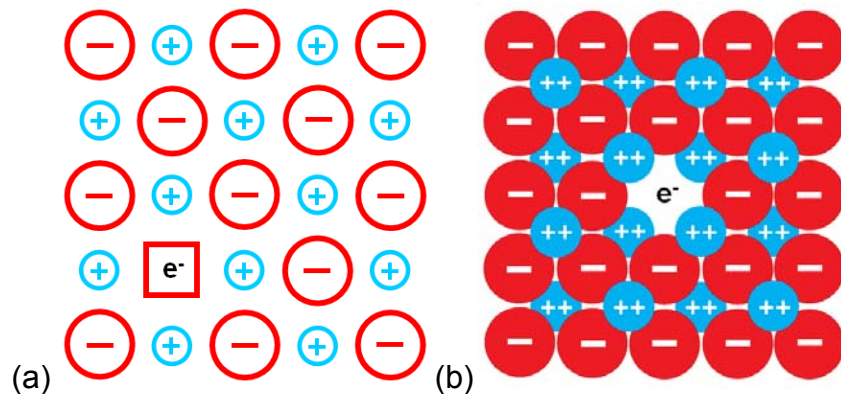


Figura 2.15. Representación de un centro F (a) en un halogenuro alcalino, MX; (b) en un halogenuro alcalinotérreo con estructura de fluorita, MX₂.

⁵ Una "trampa" puede ser un átomo de impureza o cualquier otra imperfección capaz de capturar un electrón o hueco; el portador capturado puede ser liberado posteriormente [Kittel, 1965].

En el centro V_k , o hueco auto atrapado, un hueco se sitúa entre dos aniones adyacentes. Este centro puede ser descrito como un ión molecular X_2^- y por lo general se orienta a lo largo de la dirección de empaquetamiento más compacto de los aniones (Figura 2.16.a). Otro centro que involucra huecos es el centro H, que consiste en un átomo neutro de halógeno insertado en una posición intersticial en una fila de halógenos, es decir, es un centro V_k situado en la posición de un halógeno de la red con su eje orientado hacia los halógenos adyacentes (Figura 2.16.b). En los halogenuros alcalinos tanto el centro V_k como el centro H poseen simetría a lo largo del eje (110).

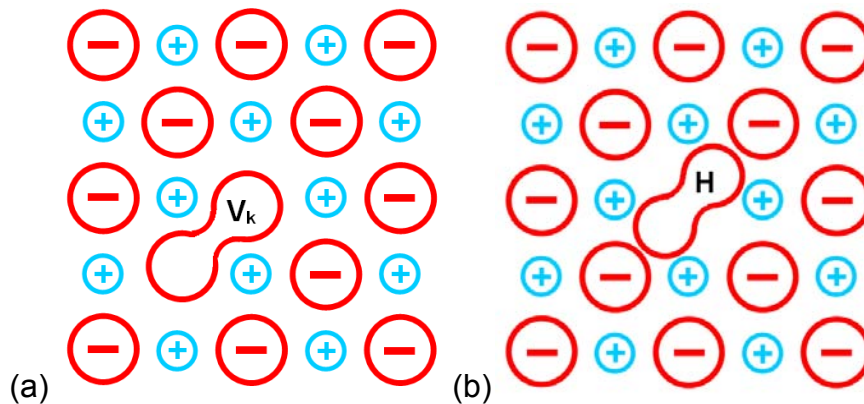


Figura 2.16. (a) Centro V_k y (b) centro H, en halogenuros alcalinos.

En el caso de los halogenuros alcalinotérreos (MX_2) el centro V_k se orienta en dirección $\langle 100 \rangle$ involucrando a los fluoruros cercanos en la arista de un cubo; mientras que el centro H tiene un eje molecular en dirección $\langle 111 \rangle$ con dos fluoruros no equivalentes: uno casi situado en su respectiva posición de red y otro cercano al centro de un cubo formado por los fluoruros de la red (Figura 2.17) [Hayes y Stoneham, 1985].

Un excitón es un estado neutro excitado y móvil en un cristal; es un hueco auto atrapado que no logra dissociarse completamente de su correspondiente electrón (V_k-e). El excitón puede moverse a través del cristal y mediante una recombinación⁶ ceder su energía de formación, es decir, es una entidad capaz de

⁶ Se entiende por recombinación el proceso en el cual el electrón decae al estado de hueco del cual proviene [McKeever, 1985; Cruz-Zaragoza, 1998].

transportar energía pero no carga, así que no contribuye a la conductividad eléctrica del cristal [Kittel, 1965].

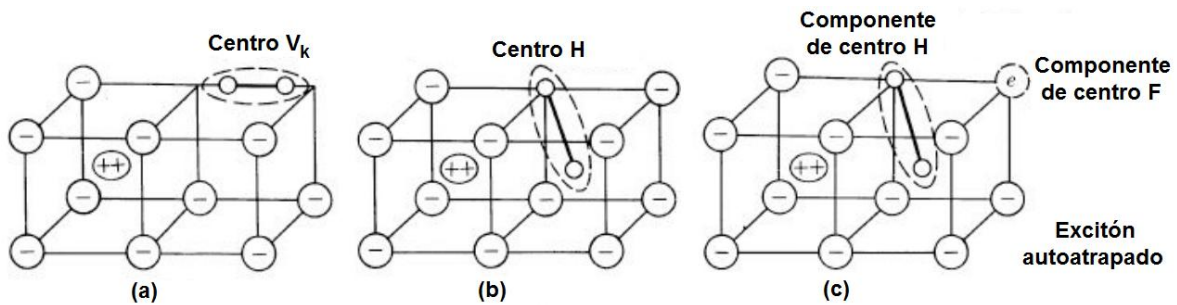


Figura 2.17. Defectos electrónicos en el CaF_2 : (a) Centro V_k orientado en la dirección $\langle 100 \rangle$, (b) Centro H orientado en $\langle 111 \rangle$, (c) Excitón auto-atrapado representado como un centro H y un centro F cercanos entre sí.

La recombinación electrón-hueco de los excitones puede dar lugar a la formación de vacancias e intersticiales neutros de halógenos (en el CaF_2 el excitón decae a un par F-H); este proceso de formación de defectos es central en el fenómeno de radiólisis en sólidos iónicos [Hayes y Stoneham, 1985].

2.4 Luminiscencia.

La luminiscencia es el fenómeno de la absorción de energía por la materia y su emisión en forma de radiación visible o próxima al visible. La excitación inicial puede ser provocada por la luz, bombardeo por partículas, deformación mecánica, reacción química, calor o radiación ionizante [Kittel, 1965]. Dependiendo cuál sea tal fuente de excitación, el proceso luminiscente recibe diferentes nombres como: fotoluminiscencia (PL), radioluminiscencia (RL), mecanoluminiscencia (ML), termoluminiscencia (TL), etc. Aquellos sólidos que poseen la capacidad de emitir luz son llamados históricamente fósforos; ésta emisión se encuentra relacionada con la energía almacenada dentro del sólido como consecuencia de la excitación de su sistema electrónico. La habilidad de almacenar la energía proveniente de la radiación generalmente está asociada con la presencia de impurezas y defectos puntuales en la estructura del sólido [Furetta, 1998].

2.4.1 Fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia es el proceso luminiscente que persiste sólo durante el tiempo que dura la excitación. El decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura, pues está determinado por la probabilidad de transición de un estado excitado E_e hacia el estado base E_0 (Figura 2.18.a); mientras que la fosforescencia (Figura 2.18.b) es la luminiscencia observable todavía después de retirar la fuente de excitación. El decaimiento o disminución de la intensidad fosforescente es dependiente de la temperatura [McKinley, 1981]. La fosforescencia surge cuando un electrón es excitado de un estado base E_0 a un estado metaestable E_m (una trampa para electrones), desde éste estado el electrón atrapado no regresa al estado base emitiendo un fotón debido a que ésta transición es parcial o completamente prohibida por las reglas de selección. Si se supone un estado excitado superior E_e al que el sistema puede acceder mediante absorción de energía y que la transición radiativa E_e-E_m es permitida, entonces se puede proveer dicha cantidad de energía mediante otros medio (por ejemplo calor o luz). Después de ello es posible observar una emisión luminiscente que permanece después de que la fuente de excitación se ha removido. Ésta emisión continuará con una disminución de intensidad hasta que no hayan más cargas en el estado metaestable. Si el sistema es sometido a mayor temperatura, la transición del estado metaestable E_m al estado excitado E_e ocurrirá a una velocidad mayor, consecuentemente la fosforescencia será más intensa en brillo y el tiempo de decaimiento será menor debido a la rápida despoblación del estado metaestable; la fosforescencia excitada por calor es entonces llamada termoluminiscencia [Adirovitch, 1956; Curie, 1960; Furetta, 1998].

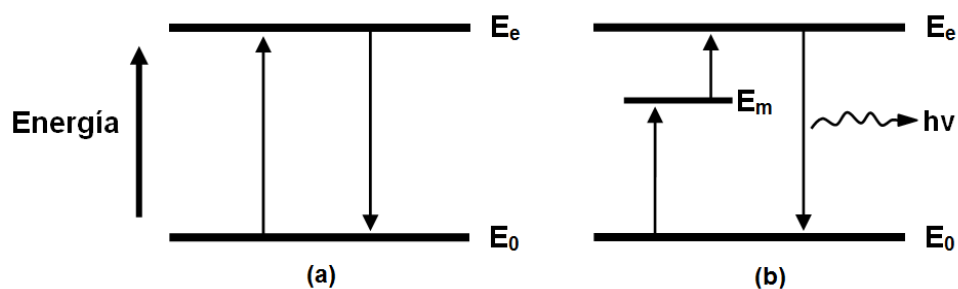


Figura 2.18. Esquematización del proceso de (a) fluorescencia y (b) fosforescencia.

2.4.2 Termoluminiscencia.

Como se mencionó en secciones anteriores, al exponer un material semiconductor o aislante a radiación ionizante la energía absorbida excita y puede ionizar a los átomos del cristal, y en consecuencia liberar a los electrones y huecos los cuales pueden ser después retenidos por la trampas como defectos electrónicos de la red cristalina. Una vez que se retira la fuente de radiación ionizante, si se proporciona energía térmica a la muestra, los portadores de carga (por ejemplo los electrones) pueden adquirir la energía de activación necesaria para liberarse de tales trampas y son ahora capaces de recombinarse con portadores de signo contrario; en el caso en que esta recombinación es radiativa se produce la termoluminiscencia [Curie, 1963; McKeever, 1985].

La descripción anterior del fenómeno de TL puede formalizarse en los siguientes enunciados [McKeever y Chen, 1997]: la TL requiere la perturbación del sistema desde un estado de equilibrio termodinámico hacia un estado metaestable por medio de la absorción de energía externa; posteriormente se produce la relajación del sistema estimulada térmicamente para regresar a su condición de equilibrio. Este enunciado es general para cualquier proceso de relajación térmicamente estimulado (TSP). Para el caso específico de la TL, dicha perturbación proviene de una fuente de radiación ionizante y la relajación térmicamente estimulada viene seguida del monitoreo de la luminiscencia provocada por las transiciones de los portadores de carga liberados al regresar a su estado basal; la intensidad luminiscente se relaciona con la velocidad a la cual el sistema regresa al equilibrio. Como resultado del monitoreo de la luminiscencia así estimulada se obtiene la llamada *curva de brillo* que es una representación de la intensidad termoluminiscente en función de la temperatura de la muestra [McKinley, 1981].

Los procesos relacionados con la emisión TL pueden ser descritos en términos de la energía libre del sistema y de la perturbación del nivel de Fermi (E_F) del material en el equilibrio; a cero Kelvin los estados de energía que se encuentran por debajo de E_F se encontrarán ocupados. La Figura 2.19 es un

diagrama de bandas en la que se muestran los límites de las bandas deslocalizadas (de conducción y de valencia) E_c y E_v , respectivamente, y la distribución de estados de energía localizados en el gap (trampas).

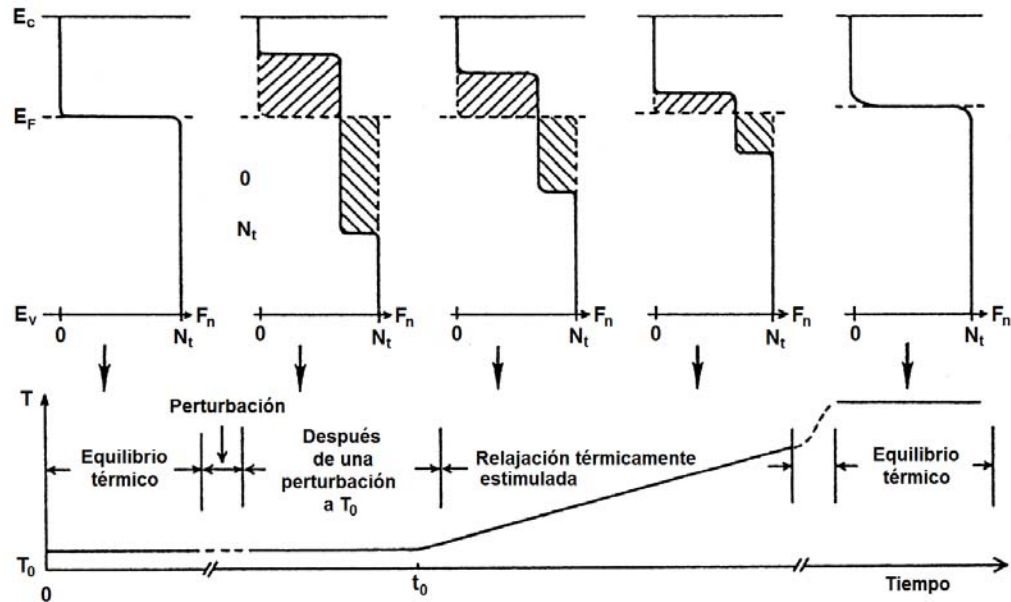


Figura 2.19. Funciones de ocupación para una distribución homogénea de trampas antes y después de una perturbación externa y durante la relajación térmicamente estimulada.

Una manera de ilustrar como varía la ocupación de los estados de energía, $F_n(E)$, durante un experimento de relajación térmicamente estimulada es utilizando los “diagramas de llenado”⁷; en el lado izquierdo de la Figura 2.19 se observa la función de ocupación de Fermi-Dirac a 0 K. Al perturbar el sistema mediante radiación ionizante, esta función se modifica y muestra ahora una distribución de electrones atrapados en estados localizados por arriba de E_F en la cual se pueden definir dos cuasi-niveles de Fermi: uno para electrones E_{Fn} y otro para huecos E_{Fp} . Conforme se produce la relajación térmicamente estimulada del sistema (durante el calentamiento) éste regresa gradualmente a su estado de equilibrio previo a la perturbación, solo que ahora a una temperatura más alta, así como también lo hacen los cuasi-niveles de Fermi definidos anteriormente. El calentamiento se

⁷ Una descripción formal de éstos diagramas puede encontrarse en el capítulo *Basic Principles* en: Bräunlich, P. (1979). *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*. Berlín: Springer-Verlag.

lleva a cabo de acuerdo a la función $T(t)=T_0+\beta t$, donde T_0 es la temperatura inicial del sistema y β es una constante de calentamiento.

La descripción simple de la termoluminiscencia basándonos en este esquema requiere de algunas consideraciones y suposiciones adicionales, que por supuesto son complejas de describirlas completamente y aquí solamente se mencionan:

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

La Figura 2.19 representa los diagramas de llenado para una distribución uniforme de trampas, pero para una función de densidad de estados $N(E)$ arbitraria las ecuaciones de velocidad generales que describen el flujo de carga dentro y fuera de las bandas deslocalizadas durante la estimulación térmica del sistema yendo al equilibrio son las siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = & \int_{E_{Dn}}^{E_c} p_n(E)N(E)f(E) dE - n_c v_n \int_{E_{Dn}}^{E_c} \sigma_n(E)N(E)(1 - f(E)) dE \\ & - n_c v_n \int_{E_{Dp}}^{E_F} \sigma_{mn}(E)N(E)(1 - f(E)) dE \end{aligned} \quad (11)$$

Y

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} = & \int_{E_v}^{E_{Dp}} p_p(E)N(E)(1 - f(E)) dE - n_v v_p \int_{E_v}^{E_{Dp}} \sigma_p(E)N(E)f(E) dE \\ & - n_v v_p \int_{E_F}^{E_{Dn}} \sigma_{np}(E)N(E)f(E) dE \end{aligned} \quad (12)$$

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

$$p = s \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (13)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El factor preexponencial s es conocido como la frecuencia de “intento de escape” y se interpretada como el número de veces por segundo ν que un electrón interactúa con la red, multiplicado por la probabilidad de transición κ , multiplicado por un término que toma en cuenta el cambio de entropía ΔS asociado con la transición de la trampa hacia una banda deslocalizada (Glasstone, 1941; Curie, 1960). Así, s puede escribirse como:

$$s = \nu \kappa \exp \left\{ \frac{\Delta S}{k} \right\} \quad (14)$$

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

$$s = N_s v \sigma \quad (15)$$

donde N_s es la densidad efectiva de estados en la banda deslocalizada y v es la velocidad térmica del portador libre. Dado que N_s , v y σ son dependientes de la temperatura, s también lo será.

En las ecuaciones (11) y (12), $N(E)$ es la función de densidad de estados; $f(E)$ es la función de llenado/ocupación; n_c es la concentración de electrones libres en la banda de valencia; v_n y v_p son las velocidades térmicas de los electrones y huecos libres; $\sigma_n(E)$ y $\sigma_p(E)$ son las secciones transversales de captura para el reatrapamiento de los portadores libres; y $\sigma_{mn}(E)$ y $\sigma_{np}(E)$ son las secciones transversales de recombinación de los portadores libres.

2.4.2.1 Modelo simple para describir la termoluminiscencia.

Para simplificar el modelo y las ecuaciones de velocidad antes descritas, varios autores [Adirovitch 1956; Halperin y Braner, 1960] consideran sólo dos tipos de estados localizados: una trampa para electrones a una energía E_t , donde $E_c > E_t > E_{Dn}$ y un centro de recombinación (el nivel de un hueco atrapado) a una energía E , donde $E_{Dp} > E > E_v$. Con estas consideraciones, la expresión de la concentración de electrones atrapados se simplifica a:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) f(E) dE \rightarrow n \quad (16)$$

La concentración de trampas vacía es:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow N - n \quad (17)$$

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

$$\int_{E_{Dp}}^{E_F} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow m \quad (18)$$

Adicionalmente, dado que la energía de la trampa y del centro de recombinación poseen valores simples, entonces σ_n y σ_{mn} son también valores

simples. Por último, se considera que la estimulación térmica solamente libera a los electrones atrapados, es decir, no hay liberación de huecos (por tanto $p_p=0$, lo que a su vez significa que $n_v=0$). Otra forma de justificar este enunciado es asumir que los huecos son portadores de carga que son térmicamente inestables y decaen incluso a temperatura ambiente. Entonces, las ecuaciones (11) y (12) se vuelven:

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} - n_c(N - n)A_n - n_c mA_{mn} \quad (19)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad (20)$$

donde $A_n = v_n \sigma_n$ es la probabilidad de reatrapamiento y $A_{mn} = v_n \sigma_{mn}$ es la probabilidad de recombinación (ambas expresadas en unidades de volumen por unidad de tiempo). Usando esta notación se puede reescribir (19) como:

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n)A_n - ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (21)$$

$$\frac{dm}{dt} = -n_c mA_{mn} \quad (22)$$

Para la cual $dn_c/dt = dm/dt - dn/dt$. La neutralidad de cargas indica que:

$$n_c + n = m \quad (23)$$

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

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \quad (24)$$

donde η es la eficiencia radiativa. Si todos los eventos de recombinación producen fotones y todos los fotones son detectados, entonces $\eta = 1$. Las ecuaciones (19) a (24) representan el sistema de ecuaciones de velocidad que describen el “trafico” de los electrones durante el calentamiento (a una velocidad β) de un sistema inicialmente perturbado del equilibrio.

Estas son ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden, no lineales y en general, irresolubles analíticamente. Las concentraciones n_c , n y m son

dependientes del tiempo y de la temperatura, y tal dependencia viene asociada a la función de calentamiento $T=T(t)$. Entonces n_c , n y m deben ser consideradas cada una como funciones $n_c(T(t))$, $n(T(t))$, etc., y son soluciones de las ecuaciones diferenciales; como tales, dependen de t , T y de los valores iniciales n_{c0} , n_0 y m_0 . Dichas ecuaciones llevan consigo varias restricciones a las transiciones que son permitidas durante el regreso del sistema al equilibrio y sobre los niveles de energía que están disponibles dentro del sistema; ésta descripción del fenómeno TL se conoce como el modelo de “una trampa - un centro”, es representado en la Figura 2.20 y es la base de muchos modelos para analizar la TL.

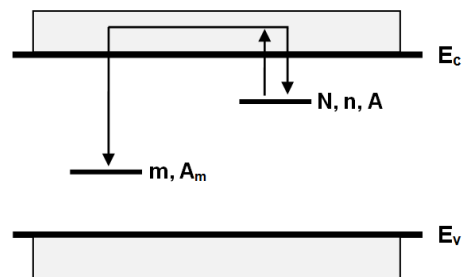


Figura 2.20. Transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) en el modelo TL de una trampa-un centro.

Con la finalidad de obtener una expresión analítica que brinde de forma explícita la relación entre la intensidad TL y la temperatura, se deben hacer aproximaciones que simplifiquen las ecuaciones y suposiciones adicionales respecto a los tamaños relativos de la razón con que ocurren ciertas transiciones.

Una de las suposiciones más importantes que se introducen al modelo es la del *cuasi-equilibrio* (QE) la cual considera que la concentración de electrones en la banda de conducción es cuasi-estacionaria, es decir:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (25)$$

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

$$-\frac{dn}{dt} \approx -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (26)$$

y por tanto:

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} m\sigma_{mn}}{[(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}]} \quad (27)$$

o bien:

$$I_{TL} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}}\right] \quad (28)$$

Las ecuaciones (27) y (28) se conocen como la expresión general de una trampa (general one-trap, GOT) para la emisión TL. En la ecuación (28), el término entre paréntesis cuadrados representa la probabilidad de que los electrones térmicamente liberados no sean reatrapados y el cociente $(N-n)\sigma_n/m\sigma_{mn}$ es la razón de probabilidad de reatrapamiento respecto de la probabilidad de recombinación. Es en estos términos donde se realizan modificaciones adicionales para describir casos particulares del fenómeno TL.

2.4.2.2 Cinética de primer orden.

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

$$I_{TL} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (29)$$

De la ecuación (26) se observa que $-dn/dt \propto n$ y por tanto se puede considerar el proceso como una reacción de primer orden. Al integrar desde $t=0$ a t , con una constante de calentamiento $\beta=dT/dt$, se obtiene la conocida ecuación de Randall-Wilkins [Randall y Wilkins, 1945a; Randall y Wilkins, 1945b] de primer orden para la función $I_{TL}(T)$:

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad (30)$$

donde n_0 es el valor inicial de n a $t=0$, T_0 es la temperatura inicial y θ representa la temperatura. En el modelo de Randall-Wilkins la transición permitida es la misma que se muestra en la Figura 2.20, siendo la transición de recombinación más probable que la de reatrapamiento.

2.4.2.3 Cinética de segundo orden.

Cuando se considera que la probabilidad de reatrapamiento es predominante ($m\sigma_{mn} \ll (N-n)\sigma_n$), la ecuación (28) se escribe como:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N\sigma_{mn}} \right) n^2 \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\} \quad (31)$$

Ahora $dn/dt \propto n^2$ y por tanto el proceso puede representarse como una reacción de segundo orden. Al integrar la ecuación anterior, se obtiene la ecuación de TL Garlick-Gibson [Garlick y Gibson, 1984] para cinética de segundo orden:

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2 \sigma_n}{N\sigma_{nm}} \right) s \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s \sigma_n}{\beta N \sigma_{mn}} \right) \int_{T_0}^T \exp \left\{ -\frac{E_t}{k\theta} \right\} d\theta \right]^{-2} \quad (32)$$

Ésta expresión puede reescribirse como:

$$I_{TL} = n_0^2 s \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left\{ -\frac{E_t}{k\theta} \right\} d\theta \right]^{-2} \quad (33)$$

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

2.4.2.4 Cinética de orden general.

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

$$I_{TL} = n^b s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (34)$$

En donde s' tiene dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ y b se define como el parámetro de orden general y su valor no es necesariamente 1 o 2. La integración de la ec. (34) para $b \neq 1$ produce:

$$I_{TL} = s' n_0 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left((b-1)\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (35)$$

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

Como se observa en las ecuaciones (30), (32) y (35) las expresiones obtenidas para la intensidad TL en función de la temperatura tienen una forma general que depende de una constante multiplicada por un término exponencial dependiente de $1/T$. Así, en la ecuación de cinética de orden general, si se asume el valor de b igual a 1 se obtiene la expresión de cinética de primer orden. Éste modelo de bandas y las suposiciones hechas en él son las utilizadas en el presente trabajo.

2.5 Elementos lantánidos, tierras raras.

El bloque f de la tabla periódica está constituido por dos series de elementos: los 14 elementos que se encuentran después del lantano a los cuales se les denomina lantánidos o lantanoides (elementos $4f$); y los 14 siguientes al actinio, llamados actínidos o actinoides (elementos $5f$). Un elemento lantánido de forma genérica se representa con el símbolo Ln y los actínidos como An [Atkins, 2008].

Las propiedades de los lantánidos y actínidos depende esencialmente de sus electrones f ; la estructura electrónica de éstos se caracteriza por el hecho de que los electrones f se encuentran fuertemente apantallados por los electrones de las capas más internas ($5s$, $5p$ y $6s$), por lo que en general, son poco sensibles al entorno en una molécula real. El solapamiento prácticamente despreciable entre los electrones f y los electrones de un ligante provoca que el desdoblamiento del

campo cristalino sea unas 100 veces menor que el desdoblamiento provocado sobre los orbitales d [Ribas, 2000].

Algunos aspectos destacables de la química del bloque f son los siguientes:

- La química de los elementos lantánidos está dominada por el estado de oxidación III. En algunos elementos, el estado de oxidación IV y II son particularmente estables cuando representan una configuración $4f^0$, $4f^7$ o $4f^{14}$, por ejemplo, Ce^{4+} o Eu^{2+} .
- La química de los elementos actínidos es mucho más variada que la de los elementos lantánidos y no exhiben una uniformidad química como éstos, sin embargo es menos conocida debido a su abundancia y estabilidad frente a procesos radiactivos.

A continuación, se describe brevemente el comportamiento químico y físico de los lantánidos, ya que estos elementos y sus compuestos presentan características que los hacen adecuados para su incorporación en materiales que se usen como fósforos TL.

2.5.1 Obtención y usos.

Por razones meramente históricas, los lantánidos son frecuentemente llamados *Tierras Raras* debido a su existencia en mezclas de óxidos. Sin embargo esta denominación resulta inapropiada pues su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta: incluso el más escaso de ellos, el tulio, tiene una abundancia similar a la del bismuto ($\sim 2 \times 10^{-5}$ % en peso) y es más común que el As, Cd o Hg [Cotton, 1972]. El cerio es el elemento más abundante de los lantánidos y representa el 0.0046% en peso de la corteza terrestre.

En la naturaleza, se encuentran principalmente como fosfatos minerales, entre ellos: la monacita $(Ln, Th)PO_4$, que representa la fuente principal de los lantánidos situados a la izquierda del bloque; xenotima, de composición similar y es la fuente principal de los lantánidos más pesados [Atkins, 2008]. Las fuentes

principales del cerio son la monacita y la bastnaecita, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ln})\text{F}_n\text{CO}_3$ [Izyumov, 2013].

Los lantánidos se separan de otros elementos mediante precipitación de los respectivos oxalatos o fluoruros en solución de ácido nítrico. La separación de los elementos en una mezcla de lantánidos resulta complicada debido a su estado de oxidación III, en el caso del Ce y Eu se aprovecha su química redox para lograr este propósito; el Ce^{4+} se remueve por precipitación del yodato que es insoluble en HNO_3 6M o por extracción con solventes (por ejemplo, tributilfosfato disuelto en keroseno). La separación del resto de los iones Ln^{3+} se lleva a cabo por procesos secuenciales de extracción líquido-líquido y en casos que se requiere alta pureza se utilizan técnicas de cromatografía de intercambio iónico. Los elementos en su forma metálica pura se preparan por electrolisis de los halogenuros lantánidos fundidos [Cotton, 1972; Huheey, 2001].

En su forma metálica, son blancos y blandos, con densidades comparables a la de los metales 3d (entre 6 a 10 g cm^{-3}). Su conductividad tanto térmica como eléctrica son relativamente pobres en comparación con otros metales, por ejemplo éstas magnitudes son entre 25 y 50 veces menores respecto al cobre.

Las aplicaciones de los lantánidos son muy variadas, aunque muchas de ellas se relacionan con las propiedades ópticas de éstos debido a las transiciones $f-f$; son ampliamente utilizados en dispositivos luminiscentes y láseres. Entre las aplicaciones comerciales del cerio, podemos encontrar su uso en catalizadores, aditivos en combustibles para reducir las emisiones contaminantes, así como en vidrios y recubrimientos para modificar el color de éstos [Izyumov, 2013].

2.5.2 Química de los lantánidos.

El comportamiento químico de los compuestos de lantánidos muestra ciertas divergencias de la regularidad que pueden asociarse con el tamaño de los iones. La *contracción lantánida* consiste en una disminución significativa y continúa en el tamaño de los átomos e iones conforme aumenta el número atómico. La

causa de esta disminución es la misma que para los elementos del bloque d: el apantallamiento de un electrón por otro de la misma subcapa, aunque en los lantánidos este efecto es considerablemente más pronunciado por los efectos relativistas [Huheey, 2001]. Conforme aumenta el número atómico, la carga nuclear y el número de electrones $4f$ también lo hacen. El apantallamiento de un electrón $4f$ por otro es imperfecto debido a la forma de los orbitales f , a cada incremento de un electrón en la capa f aumenta también la carga nuclear efectiva que experimenta cada electrón $4f$, lo que da como consecuencia una reducción de tamaño en toda la capa $4f$.

2.5.2.1 Estado de oxidación III.

Los elementos desde el La hasta el Lu son altamente electropositivos con valores de electronegatividades similares a las del Li y el Mg. Como ya se mencionó, estos elementos tienden a favorecer el estado de oxidación III, formando iones Ln^{3+} los cuales son ácidos de Lewis duros, por lo que tienen preferencia por ligantes que contengan F^- y oxígeno, ello explica su ocurrencia en la naturaleza en minerales que contienen el grupo PO_3^{-4} [Cotton, 1972].

2.5.2.1.a Compuestos binarios.

Los lantánidos forman óxidos de fórmula Ln_2O_3 con estructuras moderadamente complejas con números de coordinación relativamente altos (típicamente 7), sin embargo la geometría de coordinación queda determinada por el radio del ión Ln^{3+} , disminuyendo el número de coordinación promedio conforme disminuye el radio iónico. Los óxidos binarios son capaces de absorber dióxido de carbono y agua del ambiente para formar carbonatos e hidróxidos. Estos últimos son compuestos definidos que muestran estructura hexagonal y su basicidad disminuye conforme aumenta el número atómico.

Respecto a los halogenuros, los fluoruros son particularmente insolubles; la adición de HF o iones F^- a disoluciones de Ln^{3+} provoca la precipitación del fluoruro respectivo, aunque éstos son ligeramente solubles en exceso de HF

debido a la formación de complejos. Por otro lado, los cloruros son solubles en agua y pueden cristalizar como hidratos, los cuales al ser calentados producen oxocloruros, LnOCl , (pues pierden más fácilmente HCl que H_2O) aunque en el caso particular del cerio se obtiene CeO_2 [Cotton, 1972; Huheey, 2001].

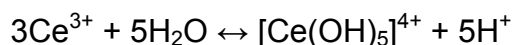
2.5.2.1.b Compuestos de coordinación.

Debido a su tamaño relativamente voluminoso, los iones Ln^{3+} suelen adoptar estructuras en las que alcanzan números de coordinación altos (los más comunes son 6, 7, 8 y 9); muchos de los ambientes de coordinación que exhiben en estado sólido también se encuentran en disolución. Como ya se mencionó, los electrones f interactúan pobremente con los ligantes por lo que su influencia estereoquímica es poco significativa y los ligantes pueden adoptar posiciones que minimicen la repulsión entre éstos, así es posible estabilizar tales números de coordinación altos [Huheey, 2001].

En disolución acuosa, los iones Ln^{3+} se hidrolizan según:



Al incrementar el número atómico aumenta también la tendencia a hidrolizarse. Nuevamente el cerio representa una excepción, solo alrededor del 1% de Ce^{3+} se hidroliza sin formar un precipitado, en este caso el equilibrio parece ser:



Los complejos más estables y comunes de los lantánidos se forman con ligantes quelato que contienen oxígeno. Tales complejos son de suma importancia en las separaciones por intercambio iónico, siendo los aniones de tipo EDTA e hidroxio-ácidos (por ejemplo tartárico o cítrico). Los complejos de lantánidos con β -dicetonatos tienen importantes aplicaciones en espectrometría de RMN.

2.5.2.2 Estado de oxidación IV.

El Ce (IV) con una configuración de capa cerrada [Xe] (4f⁰), es la especie tetravalente de los lantánidos más estable tanto en disoluciones acuosas como en estado sólido. Las únicas especies binarias del Ce (IV) son el óxido, CeO₂; los óxidos hidratados, CeO₂·nH₂O; y el fluoruro, CeF₄. El óxido binario (de color blanco) se puede obtener al calentar cerio metálico, Ce(OH)₃ o compuestos de Ce³⁺ tales como sales de oxo-ácidos, carbonatos o nitratos, tanto en aire como en oxígeno. Los óxidos hidratados (de color amarillo) se obtienen al tratar disoluciones de Ce (IV) con bases, mientras que el CeF₄ se prepara al tratar CeCl₃ o CeF₃ con flúor a temperatura ambiente.

En disolución, el Ce (IV) se obtiene mediante tratamiento con agentes oxidantes muy fuertes; su química en disolución acuosa es similar a la del zirconio, hafnio y algunos actínidos tetravalentes; así, el Ce(IV) forma fosfatos y yodatos insolubles en HNO₃ 4N y 6N, respectivamente.

El cerio (IV) es un agente fuertemente oxidante y es utilizado tanto en análisis como en síntesis orgánica en la oxidación de aldehídos y cetonas en la posición del carbono α.

2.5.2.3 Estado de oxidación II.

El estado divalente en los lantánidos es bien conocido tanto en disolución acuosa como en estado sólido para compuestos de Sm, Eu e Yb; un poco menos conocidos son los compuestos de Tm²⁺ y Nd²⁺. Sin embargo, todos los lantánidos pueden ser estabilizados en redes de CaF₂, SrF₂ o BaF₂, por reducción *in situ* utilizando irradiación gamma [McClure y Kiss, 1963].

Asimismo, todos los lantánidos forman hidruros de estequiometría LnH₂ y adoptan la estructura de fluorita, donde los hidruros forman el empaquetamiento cúbico compacto y los iones Ln ocupando todos los huecos tetraédricos, estos compuestos tienen propiedades metálicas. El hidruro de cerio puede ser oxidado

por hidrógeno para formar fases no estequiométricas de fórmula CeH_{2+x} , con iones hidruro adicionales incorporados en la red de fluorita [Atkins, 2008].

2.5.3 Propiedades ópticas de los iones.

Los espectros de absorción de los iones lantánidos muestran generalmente bandas mucho más estrechas y diferenciadas en comparación con las de los metales d. En general, tales bandas no se modifican en función de la naturaleza de los ligantes lo que es indicativo de que los espectros están relacionados con las transiciones $f-f$ pues como ya se ha mencionado, los orbitales f tienen una amplitud radial menor que los orbitales llenos $5s$ y $5p$ [Cotton, 1972].

En los lantánidos, cada configuración electrónica posee una gran cantidad de microestados, lo que se traduce en una gran cantidad de términos espectroscópicos y por tanto, posibles transiciones. El hecho de que las bandas de absorción sean estrechas se debe a la poca interacción de los orbitales f con los ligantes, pues el acoplamiento entre las transiciones electrónicas y las vibraciones moleculares es bajo [Atkins, 2008].

En general, los estados con energía menor a 6 eV con respecto al estado base pertenecen a la misma configuración $4f^n$. Como estos estados poseen la misma paridad, las transiciones entre estos niveles pueden ocurrir como transiciones dipolares magnéticas o como transiciones dipolares eléctricas muy débiles, donde la regla de selección de Laporte es parcialmente violada si el ión se encuentra en un sitio cuya simetría carece de un centro de inversión. Por otra parte las transiciones de absorción $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ son dipolarmente permitidas [Ropp, 2004]. Como ya se mencionó, el efecto de los ligantes sobre el orbital $5d$ es mucho mayor que sobre el orbital $4f$ por tanto las transiciones $4f \rightarrow 5d$ son anchas y por consiguiente se puede lograr una intensa luminiscencia de estos iones. Las transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ no son fácilmente detectables cuando existe la posibilidad de producir transiciones $4f \rightarrow 5d$, debido a que la gran intensidad de estas últimas pueden ocultar las primeras.

Sin embargo, en los espectros de absorción el efecto del campo cristalino de los ligantes en los iones de tierras raras se manifiesta en el orbital más externo, es decir, el $5d$ el cual se desdobla en dos grupos, uno formado por los tres orbitales T_{2g} y el otro por los orbitales E_g [Sutton, 1975]. Cuando el ión se encuentra en un campo cristalino de coordinación 8, como en una red tipo fluorita, los lóbulos de los orbitales E_g son los que se encuentran más alejados de los aniones y por lo tanto, son los menos energéticos.

Con excepción del La^{3+} (f^0) y el Lu^{3+} (f^{14}) todos los lantánidos son luminiscentes mostrando el Eu^{3+} (f^6) y el Tb^{3+} (f^8) emisiones particularmente fuertes. En parte esto se debe al gran número de estados excitados que existen, lo cual aumenta la posibilidad del cruzamiento entre sistemas y por ende la población de estados excitados de multiplicidades de espín diferentes de la del estado basal. En parte también la luminiscencia se deriva de que el electrón excitado solo interaccione débilmente con su entorno, lo cual produce un tiempo de vida no radiativo para el estado excitado que es bastante prolongado. Las propiedades luminiscentes de los lantánidos, los hacen ideales para su incorporación en fósforos y otros dispositivos luminiscentes.

2.6 Fluoruro de calcio.

2.6.1 Generalidades.

El fluoruro de calcio, CaF_2 , posee una estructura cúbica del tipo fluorita (pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)); los iones calcio forman una red cúbica centrada en las caras y los iones F^- forman una red cúbica. Cada ión fluoruro está rodeado por cuatro Ca^{2+} , así, estos últimos están rodeados por ocho F^- . Asimismo, la red de CaF_2 puede visualizarse como un arreglo cúbico simple de F^- con iones Ca^{2+} ocupando alternadamente la posición centrada en el cuerpo (Figura 2.21).

Este arreglo estructural se conoce como la fase α de la fluorita y es estable hasta aproximadamente 75 kbar y $1151^\circ C$. En el diagrama de fases determinado por Mirwald y Kennedy en 1978, (Figura 2.22), se observa una fase β tetragonal

por arriba de 1150°C (a presión normal) y una fase y estabilizada a altas presiones de estructura tipo PbCl_2 (ortorrómbica). Recientemente, Cazorla propuso el diagrama de fases que se observa en la Figura 2.23 obtenido mediante simulaciones atómicas clásicas; en él se observan dos estructuras cristalinas principales, a saber, la fase cúbica y la fase ortorrómbica.

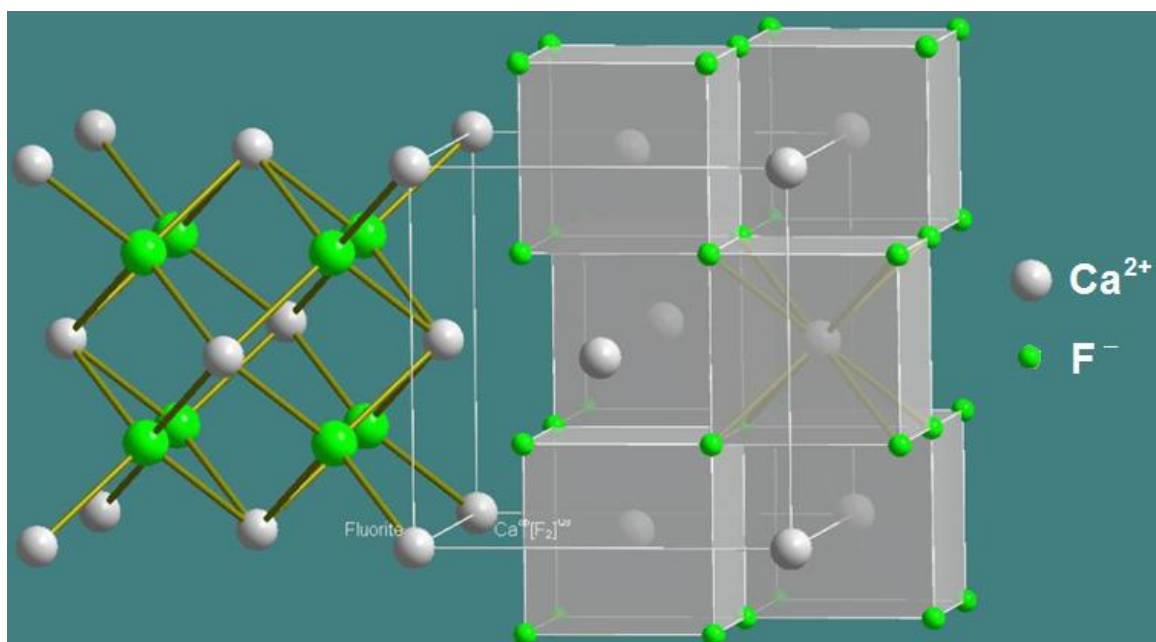


Figura 2.21. Estructura cristalina del fluoruro de calcio. Del lado izquierdo se muestra la celda unitaria como un empaquetamiento fcc de cationes mientras que en el lado derecho se representa como una red cúbica simple de aniones.

Químicamente, el fluoruro de calcio es una especie relativamente inerte pues está conformada por un ácido duro (Ca^{2+}) y una base dura (F^-), lo que le confiere una alta estabilidad. Sin embargo, puede reaccionar con algunos ácidos minerales concentrados (por ejemplo H_2SO_4) para formar HF y la sal cálcica del ácido. Por otro lado exhibe una mayor tendencia a formar hidratos, de hecho, el CaF_2 es un sólido higroscópico mientras que los fluoruros alcalinotérreos más pesados son anhidros; una situación similar ocurre con la solubilidad (que disminuye conforme aumenta el tamaño del catión M^{2+}) [Cotton, 1972; Huheey, 2001]. Aún así, en términos generales el fluoruro de calcio es escasamente soluble en agua ($K_{ps} = 4 \times 10^{-11}$) y ligeramente soluble en acetona.

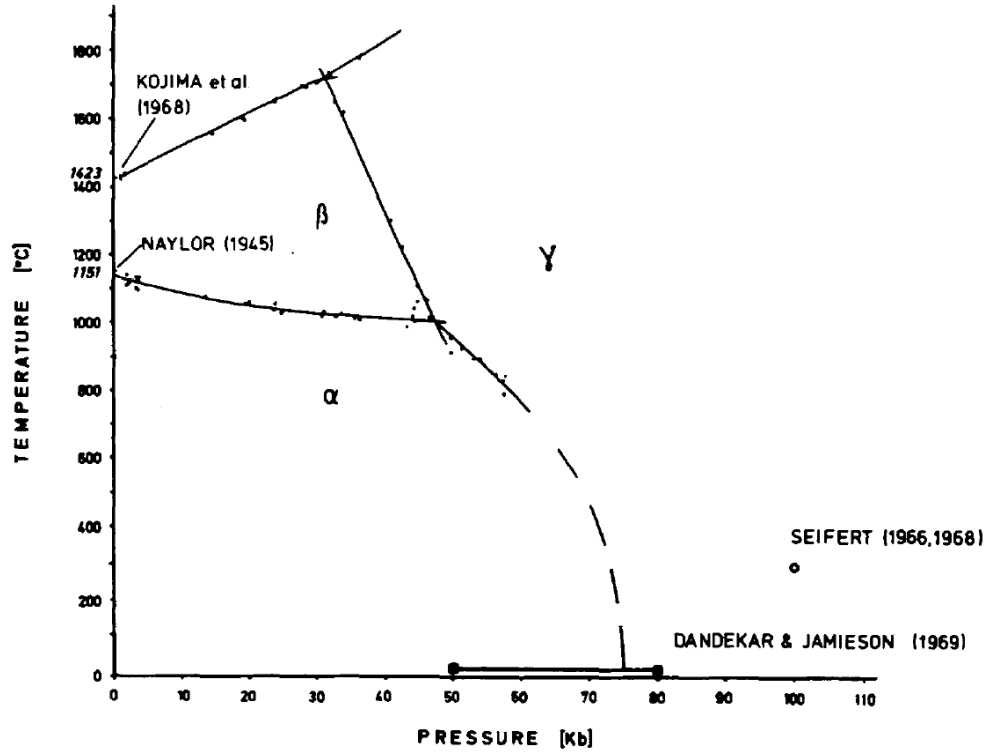


Figura 2.22. Relación de fases P-T del CaF₂, las líneas sólidas son fronteras de fase determinadas experimentalmente y las líneas punteadas se obtuvieron por extrapolación de las transiciones a temperatura ambiente [Mirwald y Kennedy, 1978].

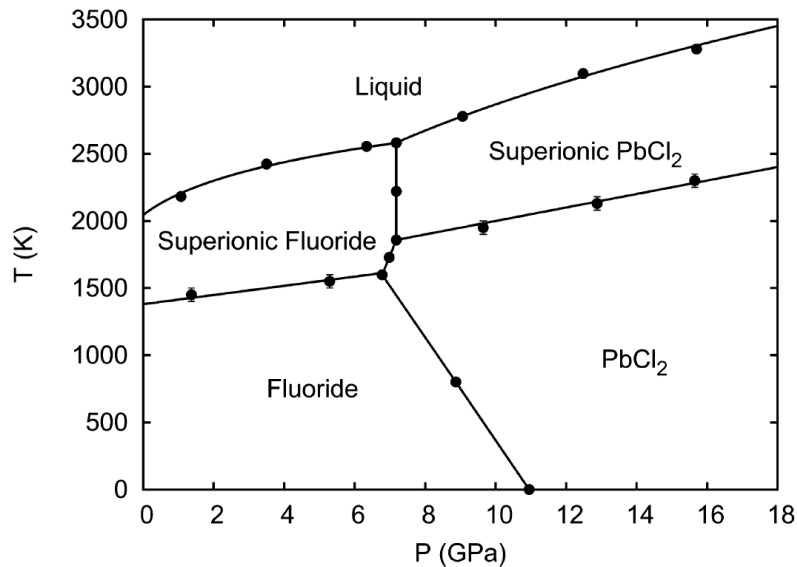


Figura 2.23. Diagrama de fases del fluoruro de calcio obtenido por simulación molecular dinámica [Cazorla y Errandonea, 2013].

De forma general, los fluoruros metálicos son compuestos altamente iónicos y tienden a poseer bajas energías fonónicas (típicamente de $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) en comparación con sus correspondientes óxidos ($\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$), lo que ocasiona que el umbral de absorción en el infrarrojo sea mayor [Stevenson *et al.*, 2011]; esto también minimiza las probabilidades de que ocurran transiciones no radiativas haciéndolos excelentes materiales luminiscentes [Jacobson *et al.*, 2010]. Otra consecuencia del carácter altamente iónico del enlace es la generación de gaps excepcionalmente amplios (en el caso del BaF_2 y CaF_2 es de ≈ 9.1 y 10 eV , respectivamente [Klocek, 1991]) y por tanto los límites de absorción en el ultravioleta se encuentran a menores longitudes de onda respecto a la mayoría de los óxidos. Estas características hacen de los fluoruros metálicos buenos candidatos para aplicaciones ópticas.

En el caso particular del fluoruro de calcio su banda de transmisión va de $0.2\text{-}9 \mu\text{m}$; posee una gran cantidad de aplicaciones que van desde elemento dispersivo en monocromadores de infrarrojo, como filtro para reducir la luz parásita, en materiales para el bloqueo de la radiación e incluso en lentes y ventanas. Durante los años 40 fue utilizado como películas delgadas para formar capas antirreflejantes en lentes de vidrio; entre las áreas de aplicación más comunes encontramos la de fibras ópticas y láseres [Bezuidenhout, 1991].

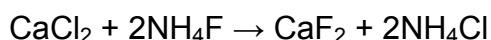
2.6.2 Obtención y métodos de síntesis.

El fluoruro de calcio se encuentra en la naturaleza como el mineral *fluorita*; los depósitos más grandes se encuentran en Estados Unidos al norte de Kentucky y el sur de Illinois. En la producción mundial, México ocupa el segundo lugar (siendo China el principal productor) con 1 045 000 toneladas al año, las cuales se exportan principalmente a Estados Unidos para sus uso en la industria metalúrgica del acero y aluminio, producción de cemento, refinación de gasolina y usos generales en la industria química [INEGI, 2010; SE, 2013].

Cuando se encuentra puro, el CaF_2 es incoloro o blanco, sin embargo en su forma natural usualmente adquiere una gran variedad de coloraciones debido a la presencia de impurezas químicas tales como cationes divalentes y trivalentes (iones de metales de transición o tierras raras). Por otro lado, usualmente se encuentra impurificada con otros minerales como calcita, cuarzo, barita, celestita, sulfuros y fosfatos. Éstas características del mineral dificultan el control de sus propiedades físicas y químicas, por lo que su uso en aplicaciones ópticas se ve limitado y se prefiere la obtención sintética de este material.

La obtención de los fluoruros metálicos tradicionalmente se lleva a cabo por: reacciones en fase gas (con agentes fluorantes como F_2 , MoF_6 , SF_6); reacción de los metales, óxidos o halogenuros con HF_{gas} a presión atmosférica; reacción con fluoruros de halógeno (BrF_3 , BrF_5 , IF_5), reacciones con fluoruros de Se, Sb y V; reacciones con HF líquido y algunos otros agentes fluorantes (por ejemplo KHF_2 y NH_4HF_2); descomposición de hidratos o fluoruros superiores, entre otros métodos que son útiles en la preparación de CaF_2 [Rao, 1994].

Palmer y colaboradores [Palmer *et al.*, 1965], reportaron una técnica para preparar $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ mediante precipitación de una solución de cloruro de calcio y fluoruro de amonio, la cual es típicamente utilizada para la preparación de fósforos TL basados en CaF_2 :

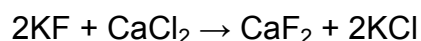


En donde los iones dopantes pueden añadirse como disoluciones de nitratos o cloruros. La reacción puede llevarse a cabo en medio totalmente acuoso, pero debido a la insolubilidad del producto la precipitación es muy rápida por lo que controlar el tamaño de partícula resulta complicado; para evitar éste inconveniente el disolvente de elección es etanol o mezclas EtOH/ H_2O [Wang *et al.*, 2005; Pandey *et al.*, 2009]; con la finalidad de obtener nanopartículas ésta reacción puede ser utilizada en el método hidrotermal incorporando un surfactante en el medio de reacción [Jacobson *et al.*, 2010, Zahedifar *et al.*, 2012].

Adicionalmente es posible preparar el material por el método sol-gel utilizando como precursores los acetatos de los metales disueltos en etanol anhidro y como fuente de fluoruros, ácido trifluoroacético [Fujihara y Sato, 2011].

Recientemente los materiales nanoestructurados han sido motivo de intenso estudio y las rutas de síntesis de éstos son un poco diferentes respecto a las tradicionales. La obtención de nanopartículas de fluoruro de calcio (puro o dopado con RE³⁺) se ha realizado por métodos como termólisis de precursores de trifluoroacetatos, termólisis en solventes orgánicos de altos puntos de ebullición, método de precipitación, síntesis mediante polioles, método reverso de micelas, sol-gel, síntesis hidrotérmal y solvotérmal [Fedorov *et al.*, 2011].

Una ruta alternativa utilizada por Ugemuge *et al.* es la de metátesis en estado sólido según la siguiente reacción:



El cloruro de calcio usado como reactivo se prepara previamente disolviendo CaCO₃ en HCl; en este paso se puede adicionar el ión dopante en forma de óxido. Una de las ventajas que presenta éste método es que la presencia de cloruros en el medio de reacción evita la hidrólisis de los fluoruros y la consecuente formación de fases no deseadas.

Otra ruta de síntesis para obtener CaF₂ es la reacción de carbonato de calcio con ácido fluorhídrico concentrado; éste método es útil para obtener el producto con alta pureza si las condiciones de síntesis son controladas adecuadamente, sin embargo, ésta ruta no ha sido utilizada para preparar el material como fósforo TL.

2.6.3 Fluoruro de calcio como material TL.

Las propiedades luminiscentes del fluoruro de calcio son bien conocidas desde hace mucho tiempo, Becquerel fue el primero en observar la regeneración de la emisión termoluminiscente en una fluorita debido a la irradiación proveniente

del Radio. El estudio de las propiedades termoluminiscentes de las fluoritas naturales comenzó a principios del siglo XX y en 1965 se reportó su aplicación como material TL para dosimetría de la radiación [Schayes *et al.*, 1965].

Las fluoritas naturales presentan varias ventajas frente a otros materiales TL: son de bajo costo, abundantes en la naturaleza y presentan picos dosimétricos estables. En general los picos se sitúan entre 260 y 280°C [McKinley, 1981], una gran cantidad de trabajos al respecto pueden encontrarse en la literatura [e.g. Balogun *et al.*, 1999; Chougankar y Bhatt, 2004; Sohrabi *et al.*, 1999; Topaksu y Yazici, 2007; Tugay *et al.*, 2009; Yüksel *et al.*, 2010]. Sin embargo éstos materiales tienen la desventaja de que sus curva de brillo varían dependiendo el origen del mineral e impurezas presentes (las cuales son predominantemente tierras raras [Sunta, 1979]), además de presentar un complejo arreglo de picos sobrepuestos entre sí.

El CaF₂ posee un número atómico efectivo igual a 16.3 por lo que no es equivalente con el tejido blando, pero este valor es cercano al número atómico efectivo del hueso que es aproximadamente 13.8. La alta sensibilidad y respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis (del orden de 10 a 10³ Gy) de este material lo han hecho adecuado para aplicaciones de dosimetría ambiental y de altas dosis [McKeever *et al.*, 1995]. Por ello, con la finalidad de mejorar las propiedades luminiscentes del fluoruro de calcio y obtener curvas de brillo más sencillas con picos térmicamente estables, éste se ha sintetizado como monocristales, policristales e incluso películas delgadas y se ha dopado con diferentes iones de metales de transición como por ejemplo: Cu²⁺ [Prokert y Sommer, 1998], Mn²⁺ [Ginther y Russell, 1957] y Sr²⁺ [Pandurangappa y Lakshminarasappa, 2013]; así como con diferentes iones lantánidos como Nd³⁺ [Subramanian y Mukherjee, 1987], Gd³⁺ [Brahme *et al.*, 2009], Tb³⁺ [Kleppe y Meißnert, 2000], Sm³⁺ [Fujihara y Sato, 2011], Eu³⁺ [Fujihara y Sato, 2011], Eu²⁺ [Ugemuge *et al.*, 2011], Er³⁺ [Brahme *et al.*, 2009; Kleppe y Meißnert, 2000] y Ce³⁺ [Brahme *et al.*, 2009; Kleppe y Meißnert, 2000, Ugemuge *et al.*, 2011].

Un gran interés sobre los dosímetros TL basados en CaF_2 surgió con el desarrollo materiales altamente sensibles tales como el $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ [Binder *et al.*, 1968], $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ [Lucas y Kaspar, 1977] y $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ [Ginther y Russell, 1957], éstos materiales fueron comercializados por The Harshaw Chemical Company como los dosímetros TLD-200 , TLD-300 y TLD-400, respectivamente. Actualmente no se producen más, motivo por el que resulta importante su obtención en el laboratorio de dosimetría de estado sólido.

Se han realizado diversos estudios sobre las propiedades de termoluminiscencia de fluoruro de calcio en presencia de iones de cerio. Algunos autores [Ginther, 1954; Sen y Bose, 1967] encontraron que el cerio presente en concentraciones a nivel de traza en el $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ resulta un sensibilizador eficiente de la emisión luminiscente del manganeso. Posteriormente se reportó el efecto de la presencia de cerio a concentraciones mayores, concluyendo que el cerio actúa como competidor en vez de un sensibilizador [Jassemnejad *et al.*, 1986].

El uso del Ce como ión dopante resulta adecuado con la finalidad de estudiar el mecanismo por el cual ocurre el fenómeno de termoluminiscencia en el material. Esto se debe a que el cerio presenta transiciones *d-f* las cuales son altamente sensibles a los cambios en el entorno de dicho ión, en comparación con las transiciones *f-f* de otros iones lántanidos que son efectivamente apantalladas. Éstos cambios se verán reflejados en la curva de brillo TL así como en el espectro de emisión [Maghrabi y Arafah, 2003].

En la literatura se reportan las características TL de monocristales de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$. La curva de brillo presenta dos picos diferenciados a aproximadamente 130°C y 350°C [Jassemnejad y McKeever, 1987]; la respuesta es lineal a dosis mayores a 8 Gy [Kleppe y Meißnert, 2000] y la máxima emisión TL ocurre a una concentración 0.1 mol% de cerio [Brahme *et al.*, 2009; Maghrabi y Arafah, 2003], a mayores concentraciones se observa la disminución en la intensidad TL , efecto conocido como *concentration quenching* [Kleppe y Meißnert, 2000; Maghrabi y Arafah, 2003] por lo que es importante estudiar el comportamiento del material a diferentes concentraciones de dopante.

Asimismo, se ha reportado la respuesta del material policristalino en forma de pastillas dopado con 0.2 mol% de Ce ante radiación UV, mostrando un pico intenso a 90°C [Nakamura *et al.*, 1999]. Recientemente se ha estudiado el comportamiento TL ante radiación gamma del fluoruro de calcio como nanopartículas con diferentes iones dopantes. En la mayoría de los casos, la sensibilidad de éstos materiales es menor que la de sus equivalentes microcristalinos, sin embargo mantienen una respuesta lineal a mayores dosis absorbidas [Zahedifar *et al.*, 2013, 2012a, 2012b, 2012c].

Hoy día, resulta importante la síntesis del CaF₂ dado que comercialmente ya no se produce y las características dosimétricas y óptica del material son muy interesantes de analizar, y sobre todo de aprender en esta área especializada con un material relativamente sencillo. Las propiedades de termoluminiscencia del material son de interés de esta tesis y se presentan en la sección de resultados.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

En ésta sección se describe la metodología utilizada en la realización experimental de éste trabajo. Ésta consistió de tres partes: la síntesis del fluoruro de calcio con diferentes concentraciones de dopante; el sinterizado y obtención de las pastillas del material TL embebido en PTFE y finalmente el estudio de las propiedades de termoluminiscencia del material al ser expuesto a radiación gamma. Cada una de ellas se describe a continuación.

3.1 Síntesis de fluoruro de calcio dopado con iones de Ce³⁺.

Para la síntesis del fluoruro de calcio dopado con iones de cerio se llevó a cabo según la siguiente reacción:



El método utilizado consiste en hacer reaccionar carbonato de calcio y ácido fluorhídrico concentrado en cantidades estequiométricas para obtener el fluoruro de calcio, el dopante es incorporado como una disolución de cloruro de cerio (III). Los reactivos de partida incluyen CaCO₃ (99.95%, Merck®), HF (49.2% m/v) y CeCl₃·7H₂O (99.99%, Sigma-Aldrich®), los cuales fueron utilizados sin purificación posterior. Éste método de síntesis presenta la ventaja de ser un método sencillo que utiliza volúmenes mínimos de ácido, además de obtener como subproductos pequeñas cantidades de agua y dióxido de carbono, inocuos para el ambiente.

Debido a la reactividad del HF se utilizó material de teflón para llevar a cabo la reacción, así como para medir volúmenes y manipular el ácido (a saber, vasos Nalgene® de 250 mL, agitadores y probeta de PTFE).

Para la síntesis se pesaron 10.0 g de CaCO₃ a la que se añadió una mezcla de 14 mL de agua destilada, y los volúmenes requeridos de CeCl₃ (dependiendo la concentración de dopante deseada) y HF concentrado. Se dejó llevar a cabo la reacción durante 30 minutos y transcurrido este tiempo se evaporó el líquido

remanente a 50°C hasta obtener un polvo homogéneo y seco. Posteriormente el producto se transfirió a un crisol de porcelana y se dejó secar a 100°C en una estufa eléctrica.

El polvo TL obtenido se tritura suavemente en un mortero de ágata para deshacer los aglomerados del material y se utilizó un tamiz de acero inoxidable malla #80 para obtener tamaños de partícula <177 µm.

Se realizaron 6 preparaciones del material con diferentes concentraciones de dopante en el intervalo de 0.05 a 0.5 mol%, por debajo de éste la sensibilidad del material es pequeña [Maghrabi y Arafah, 2003]. A mayores concentraciones se observa la disminución en la intensidad TL, efecto conocido como *concentration quenching* [Kleppe y Meißnert, 2000; Maghrabi y Arafah, 2003]. Las distintas concentraciones permitirán un mejor análisis del material en estudio.

3.2 Sinterizado del polvo TL y pastillas.

Con la finalidad de estudiar el efecto del tratamiento de sinterizado en la morfología y respuesta TL del material, se sometió a diferentes tratamientos de sinterizado las preparaciones del CaF₂:Ce en polvo obtenido de la síntesis. El intervalo de temperaturas de sinterizado comprende de 400°C a 900°C. En la Tabla 3.1 se enlistan los tratamiento de sinterizado y concentraciones.

Tratamiento de sinterizado [°C]	Concentración de dopante [mol%]					
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
400	✓	✓	✓	✓	✓	✓
500	✓	✓	✓	✓	✓	✓
700	X	X	X	✓	✓	✓
900	X	X	X	✓	✓	✓

Tabla 3.1. Tratamientos de sinterizado aplicados a las preparaciones con diferentes concentraciones de dopante.

Inicialmente los tratamientos de 500°C, 700°C y 900°C se llevaron a cabo en un horno Lindberg Hevi-Duty en atmósfera de aire durante 3 horas; se pesó 1 gramo de cada preparación y se colocó en crisoles de porcelana, donde recibieron el tratamiento de sinterizado.

Para el tratamiento a 400°C, se pesaron 70 mg de las muestras en discos de acero inoxidable de fondo plano para introducirse en un horno Thermolyne® FB1315M. En éste protocolo de sinterizado (de 1h a 400 °C) el calentamiento se realizó gradualmente para evitar subidas térmicas abruptas.

Una vez determinado el mejor tratamiento de sinterizado (400°C) se procedió a la elaboración de pastillas del material TL; debido a que el tratamiento de sinterizado elegido fue de baja temperatura se decidió utilizar polvo TL sin sinterizar y una vez elaboradas las pastillas con agregado de teflón (PTFE) se sometieron al tratamiento de sinterizado.

Las pastillas se conformaron aproximadamente a 25-30 MPa (1.8-2.1 tf in⁻³) en una prensa hidráulica. Éstas tuvieron una masa promedio de 24.5 mg, diámetro de 5 mm y espesor aproximado a 1mm; se obtuvieron alrededor de 100 pastillas de cada concentración.

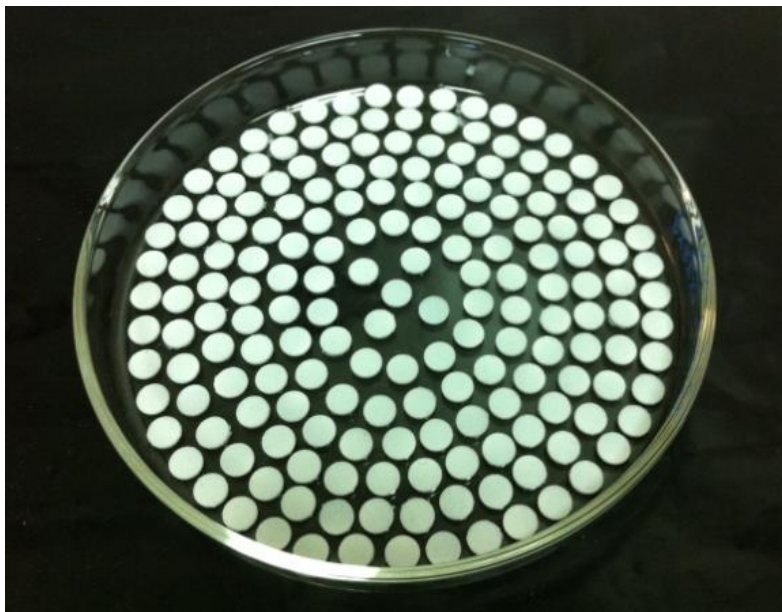


Figura 3.1. Pastillas de CaF₂:Ce+PTFE.

3.3 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X.

El estudio de la estructura cristalina del material sintetizado en éste trabajo se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) de polvos.

La identificación y caracterización de las fases presentes en las muestras se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos utilizando el método de montaje en una cavidad, el cual se describe a continuación: se colocan aproximadamente 10 mg de la muestra (seca y finamente molturada) en un portamuestras circular de polimetilmetacrilato (PMMA) con fondo de silicio (*portamuestras de bajo fondo*), éste posee una cavidad cilíndrica donde se coloca la muestra y se distribuye uniformemente hasta llenar su capacidad, posteriormente el polvo se compacta con un portaobjetos de vidrio para obtener una superficie completamente plana entre el portamuestras y el polvo, evitando orientaciones preferentes de los cristalitas de la muestra.

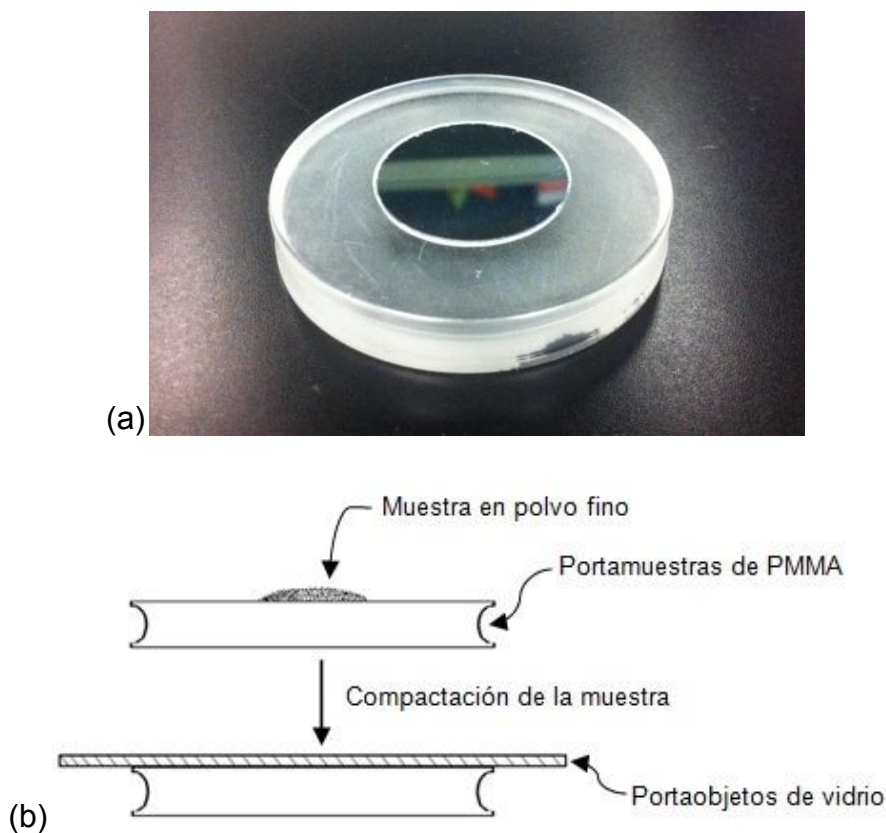


Figura 3.2. (a) Portamuestras de PMMA de bajo fondo utilizado en la DRX de polvos. (b) Diagrama del montaje de la muestra en polvo en una cavidad.

Se utilizó un difractómetro de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINVI marca Bruker AXS® (ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, de la Facultad de Química) el cual cuenta con un tubo cerámico generador de rayos X de Cu ($K\alpha$ $\lambda=1.5406$ Å), filtro de Ni, detector *Linxeye* de estado sólido (Si) y un goniómetro vertical theta/theta. La determinación de los parámetros cristalográficos se realizó con el software DIFFRAC.EVA y la identificación de las fases con la base de datos ICDD-PDF 2011.

3.4 Estudio de las propiedades TL.

Como se mencionó en secciones anteriores, la respuesta termoluminiscente (intensidad y curva de brillo) de un fósforo TL depende de diversos factores relacionados directamente con el tipo de material en cuestión (tales como el tipo de red cristalina, composición química, microestructura, presencia y concentración de impurezas [Azorín, 1990; McKeever et al., 1995; McKinley, 1981]); en éste trabajo se estudia la influencia de los tratamientos térmicos de sinterizado y concentración de dopante.

El procedimiento general para el estudio de las propiedades TL del material utilizado en este trabajo se resume en la Figura 3.3; éste consta de 4 etapas:

- Tratamiento térmico pre-irradiación: Consiste en someter el material a un calentamiento a temperaturas iguales o menores a las del sinterizado para diferentes propósitos: en primer lugar, permite eliminar señales residuales de irradiaciones previas permitiendo la reutilización del material TL (por lo cual también es referido como *tratamiento de borrado*⁸); por otro lado tiene como objetivo la generación de defectos puntuales tales como vacancias (cuya concentración aumenta con la temperatura, ver sección 2.3.2.) y la disociación de dipolos y agregados de otros defectos. La presencia de una

⁸ Con el propósito de eliminar las señales residuales, el tratamiento de borrado puede realizarse después de realizar las lecturas TL del material (*post-readout annealing*); en éste trabajo se realiza únicamente como un tratamiento pre-irradiación.

mayor cantidad de defectos y una distribución homogénea de ellos, implica que puedan participar en los mecanismos responsables de la emisión TL y por tanto mejorar la sensibilidad del material [Furetta, 2003]. Por ésta razón es que también se les denomina *tratamientos térmicos de sensibilización*. Inmediatamente después del calentamiento, la muestra se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente (colocándola sobre una placa de metal) para conservar en la medida de lo posible éste estado de alta concentración de vacancias y evitar nuevamente la agregación de defectos.

- Irradiación: El material se expone a radiación gamma proveniente de una fuente de ^{60}Co durante un determinado tiempo para acumular la dosis absorbida deseada. La razón de dosis que brinda la fuente se encuentra en función de la actividad que ésta posea, por lo que no es una variable a considerar en éste trabajo.
- Tratamiento térmico de blanqueo (tratamiento térmico post-irradiación): Consiste en calentar el material después de irradiarlo para desvanecer los picos de baja temperatura ya que normalmente están sujetos a un rápido decaimiento térmico en su señal TL (fenómeno denominado *fading*) [Furetta, 2003].
- Obtención de la curva de brillo: La muestra se coloca en el equipo lector TLD en donde se calienta de forma controlada (a una tasa de calentamiento determinada) hasta la temperatura máxima de interés. La emisión termoluminiscente es captada por el detector y amplificada para su integración y traducción en una representación de la intensidad termoluminiscente en función de la temperatura (ver Figura 3.4).

A su vez cada una de estas (etapas) es dependiente de otros factores; la influencia de estos en la respuesta TL y en la curva de brillo es también objeto de estudio en este trabajo.

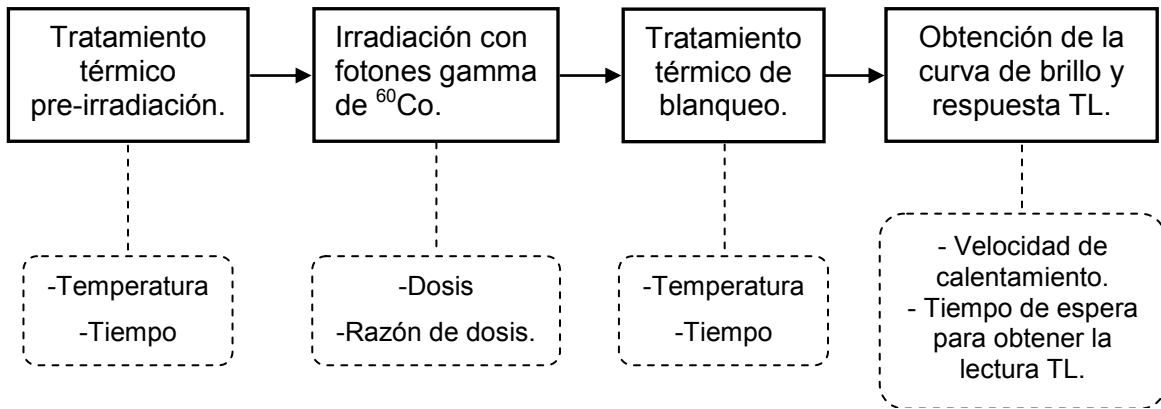


Figura 3.3. Diagrama general de la metodología utilizada para estudiar las propiedades de termoluminiscencia del material y las variables que afectan en cada etapa.

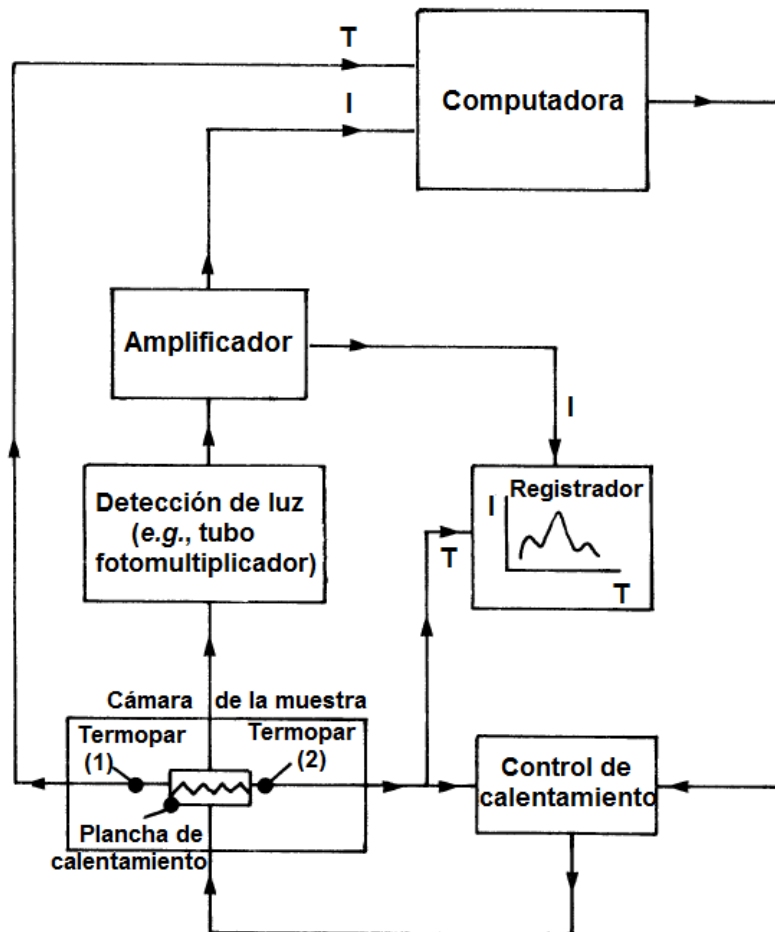


Figura 3.4. Diagrama de bloques del arreglo experimental de un registrador TL (adaptado de McKeever, 1985)

En la literatura [e.g. Furetta, 2003; McKeever *et al.*, 1995] se han reportado los tratamientos térmicos recomendados para los diferentes materiales dosimétricos, incluidos los dosímetros basados en CaF_2 ; con base en éstos, se eligieron tiempos fijos de 30 minutos para el tratamiento de borrado y 10 minutos para el tratamiento térmico post-irradiación.

3.4.1 Curvas de brillo y respuesta TL en función del tratamiento de sinterizado.

Con la finalidad de observar el efecto del sinterizado en la curva de brillo en las diferentes preparaciones del material, se obtuvieron las curvas de brillo con diferentes sinterizados utilizando las mismas condiciones (dosis y tratamiento térmico pre-irradiación). Para ello, pequeñas cantidades del material se colocaron en crisoles de porcelana y se les dio tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos. Las muestras se transfirieron a cápsulas de silicón para ser irradiadas a dosis de prueba a 1Gy con fotones gamma de ^{60}Co (Gammacell-220, razón de dosis de $0.8571 \text{ Gy min}^{-1}$ ubicado en la Planta de Irradiación Gamma del ININ) y posteriormente se realizaron las lecturas TL de 15 mg del polvo irradiado en un Lector Harshaw TLD 4000, con una velocidad de calentamiento (β) de 10°C s^{-1} .

Por otro lado, se estudió la influencia del tratamiento térmico pre-irradiación en la respuesta TL variando la temperatura de éste (300°C , 350°C y 400°C), las curvas de brillo se obtuvieron en las mismas condiciones mencionadas arriba.

3.4.2 Separación de las pastillas por lotes.

La intensidad de la respuesta TL de las pastillas de una misma concentración puede variar entre ellas en ocasiones de forma no despreciable, esto se debe a varios factores: en primer lugar, el método utilizado para su fabricación es totalmente manual y está sujeto a errores sistemáticos del mismo. Es por ello que existe la posibilidad de que la mezcla polvo TL-PTFE no se haya logrado homogeneizar totalmente y por tanto la cantidad de material TL en cada

una de las pastillas no sea igual; y finalmente, a que las pastillas poseen diferentes masas entre sí. Es por ello que las pastillas deben separarse por lotes en los cuales la respuesta TL de cada pastilla sea similar a las demás del lote y tal valor se encuentre dentro de un intervalo definido.

Las pastillas de cada concentración se sometieron a un tratamiento térmico pre-irradiación de 300°C por 30 minutos. Todas las muestras se procedieron a irradiar con gammas de ^{60}Co en un irradiador Gammacell-200 (MDS Nordion) con razón de dosis de $0.1868 \text{ Gy min}^{-1}$ (ubicado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) a dosis de 6 Gy y se obtuvieron las lecturas TL de cada pastilla en un lector Harshaw TLD 3500 en el intervalo de 50°C a 350°C con una velocidad de calentamiento de 10°C s^{-1} .

Con los datos de respuesta TL (el área bajo la curva de brillo) se construyó un diagrama de frecuencias; debido a la dispersión observada se decidió que cada clase conformará un lote, así se obtuvieron 7 lotes de cada concentración.

3.4.3 Respuesta TL en función de la temperatura de borrado.

Después de haber seleccionado el tratamiento óptimo de sinterizado, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura de borrado en los polvos y pastillas con ese tratamiento de sinterizado. En el caso del material en polvo, se pesaron 8 mg de éste y se colocaron en discos de acero inoxidable de fondo plano en los cuales se irradiaron y realizaron las lecturas TL. En el caso de las pastillas, este experimento se realizó por triplicado.

Las muestras de todas las concentraciones recibieron tratamientos de borrado de 100, 200, 300, 350 y 400°C durante 30 minutos y posteriormente se irradiaron a 5 Gy en Gammacell-200, las lecturas TL se realizaron inmediatamente después de la irradiación en el equipo Harshaw TLD 3500 desde temperatura ambiente hasta 400°C con una razón de calentamiento de 2°C s^{-1} .

3.4.4 Blanqueo Térmico.

La prueba de blanqueo térmico se realizó para los polvos de todas las concentraciones de dopante. Éstos recibieron tratamiento térmico de borrado de 300°C durante 30 minutos en un horno horizontal Thermolyne ® F2113S y se irradiaron a 5 Gy en Gammacell-200, posteriormente las muestras se calentaron en un horno Thermolyne ® FB1315M a 25°C durante 10 minutos y finalmente se obtuvieron las curvas de brillo en el lector TL. Este procedimiento se llevó a cabo repetidas veces, sólo que en cada ocasión se incrementó la temperatura del tratamiento post-irradiación en 25°C hasta blanquear por completo la curva de brillo (aproximadamente hasta 300°C, dependiendo la muestra).

En el caso de las pastillas, ésta prueba se llevó a cabo sólo para las concentraciones 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol% de dopante. El experimento se realizó de la misma manera que para los polvos, salvo que el tratamiento de borrado fue de 350°C durante 30 minutos y la temperatura máxima de blanqueo fue de 375°C.

3.4.5 Dosis – Respuesta.

En esta prueba se evaluó la respuesta TL del material al incrementar la dosis de radiación absorbida. El experimento se llevó a cabo con los polvos de concentración 0.05, 0.1 y 0.3 mol%, los cuales recibieron tratamiento de borrado de 300°C durante 30 minutos, se irradiaron en Gammacell-200 a dosis de 0.5 Gy hasta 60 Gy. Se dio tratamiento de blanqueo térmico a 125°C por 10 minutos y se obtuvieron las curvas de brillo con $\beta=2^{\circ}\text{C s}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta 400°C.

Por otro lado, se utilizaron las pastillas de concentración 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol%. El tratamiento térmico pre-irradiación fue de 350°C durante 30 minutos, se irradió en Gammacell-200 (hasta una dosis máxima de 250 Gy), se aplicó tratamiento de blanqueo térmico (125°C por 10 min) y finalmente se realizaron las lecturas TL en las mismas condiciones que los polvos.

3.4.6 Reproducibilidad de las lecturas TL.

Las muestras se sometieron a ciclos consecutivos de borrado-irradiación-blanqueo térmico-lectura TL. Ésta prueba se realizó para la muestra en polvo de concentración 0.3 mol%; el tratamiento de borrado fue de 300°C por 30 minutos y blanqueo térmico de 125°C por 10 minutos.

El experimento de reproducibilidad en el caso de las pastillas se realizó por triplicado (es decir, se utilizaron tres pastillas de cada concentración) con las concentraciones 0.1 y 0.3 mol% se dio tratamiento de borrado de 350°C por 30 min y el mismo tratamiento térmico post-irradiación aplicado a los polvos.

En ambos casos (polvos y pastillas) la dosis fue de 6 Gy y las curvas de brillo se obtuvieron con una velocidad de calentamiento de 2°C s⁻¹ hasta 400°C.

3.4.7 Respuesta TL en función de la razón de calentamiento (β).

Para evaluar si existe una dependencia de la respuesta TL con la razón de calentamiento utilizada para llevar a cabo las lecturas, se obtuvieron las curvas de brillo de pastillas de concentración 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol%, las cuales se sometieron a tratamiento térmico de borrado de 350°C durante 30 minutos e irradiaron a 6 Gy. Las lecturas se llevaron a cabo con diferentes razones de calentamiento, entre 1 a 40 °C s⁻¹.

Adicionalmente se realizó esta misma prueba en las condiciones antes mencionadas realizando también el blanqueo térmico de la muestra (a 125°C durante 10 minutos) previo a la lectura TL de la muestra.

3.4.8 Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (fading).

Ésta propiedad del material, al igual que la descrita en la sección anterior, se evaluó por duplicado con las pastillas de concentración 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol%. Éstas se sometieron a tratamiento de borrado de 350°C durante 30 minutos y se irradiaron a 20 Gy. Posteriormente se dio tratamiento térmico de blanqueo de

125°C por 10 minutos y las muestras se almacenaron en oscuridad durante diferentes intervalos de tiempo a temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$). Una vez transcurrido ese lapso de tiempo se realizaron las lecturas TL de las muestras. Se consideraron intervalos de tiempo desde 1 hora hasta 3 meses.

Capítulo 4. Resultados y discusión.

En éste capítulo se muestran y discuten los resultados experimentalmente obtenidos tanto de la caracterización estructural del material como de las mediciones de termoluminiscencia realizadas, considerando principalmente dos variables asociadas al material: el tratamiento de sinterizado y la concentración de dopante.

Posteriormente se muestran los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades de termoluminiscencia del material en forma de polvo y en pastillas utilizando el tratamiento de sinterizado seleccionado como óptimo.

4.1 Caracterización del material mediante DRX.

Una vez que se dio tratamiento de sinterizado a las muestras de diferentes concentraciones, se procedió a la caracterización por difracción de rayos X en polvos de las diferentes preparaciones del material para identificar las fases presentes así como para calcular los parámetros de interés como por ejemplo la proporción de fases, FWHM y distancias interplanares.

Las fases identificadas fueron las siguientes: como fase principal, el fluoruro de calcio (PDF 00-035-0816) cuyas reflexiones principales son las observadas en 28.2°, 47.0° y 55.8°. En la mayoría de los casos también se encontró la fase de carbonato de calcio (PDF 00-005-0586, reflexiones principales en 29.4°, 39.4° y 43.1°) que fue utilizado como reactivo en la síntesis. En la Figura 4.1 se muestra el difractograma de la muestra de concentración 0.05 mol% y sinterizado de 400°C, en ella se observaron con mayor intensidad las reflexiones de CaCO₃. Utilizando el software DIFFRA.EVA, se realizó el cálculo semi-cuantitativo⁹ de la proporción relativa de ambas fases siendo 90.1% de fluoruro de calcio y el restante de carbonato de calcio. La muestra que presentó en segundo lugar la mayor cantidad

⁹ Utilizando el método RIR (*reference intensity ratios*) con los valores I_0/I referidos al corindón.

de CaCO_3 fue la preparación de 0.5 mol% sinterizada a 400°C con el 5.1%; el resto de las muestras contienen menos del 3%.

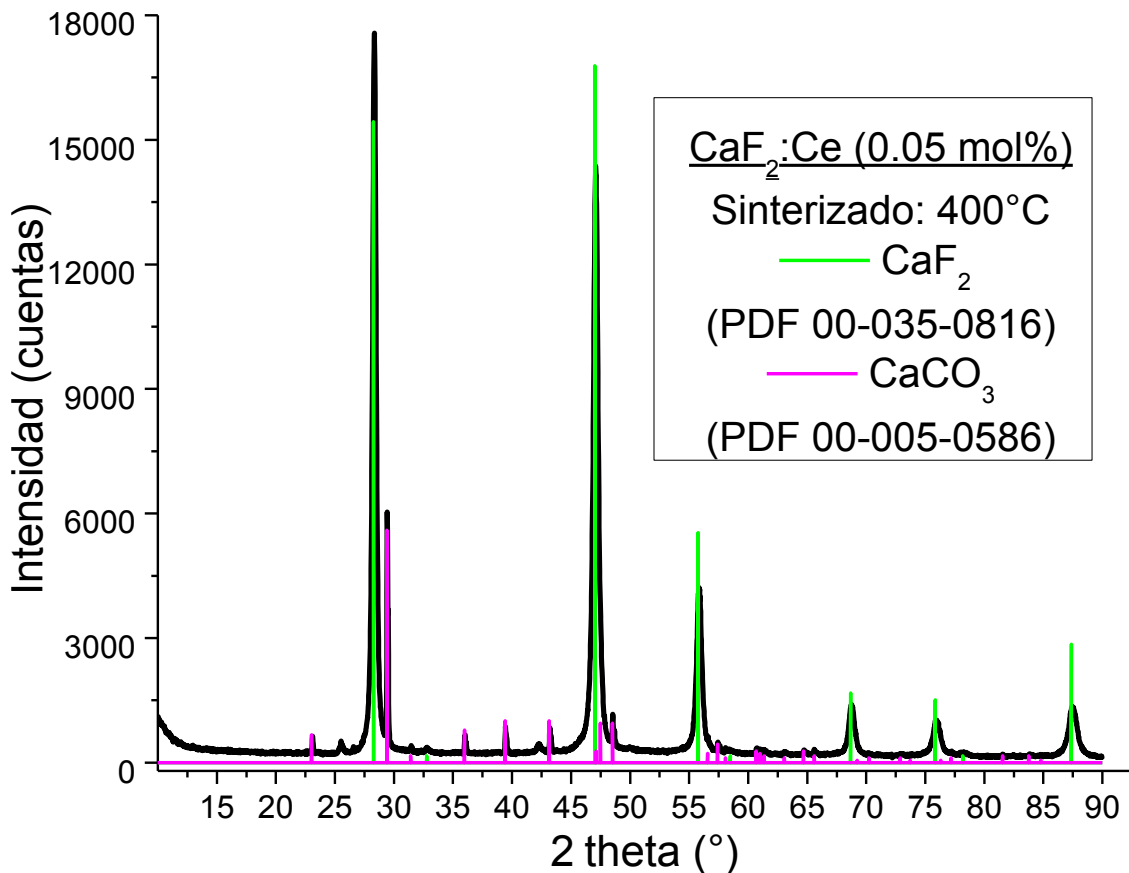


Figura 4.1. Difractograma de la muestra de concentración 0.05 mol% sinterizada a 400°C ; se indican las reflexiones de las fases identificadas de acuerdo con su respectiva tarjeta PDF.

Debido a la dificultad de obtener los difractogramas de todas las preparaciones (diferentes concentraciones y sinterizados) éstos se obtuvieron para una serie de muestras de la misma concentración (0.3 mol%) y con diferentes tratamientos de sinterizado. Se realizó también una segunda serie en la cual se varió la concentración de dopante, manteniendo el tratamiento de sinterizado constante.

En la Figura 4.2 se muestra una serie de difractogramas de muestras de concentración 0.3 mol% con los diferentes tratamientos de sinterizado. Se observa que en todos los casos la posición de las reflexiones es la misma variando sólo la intensidad de éstas. A manera de comparación y como criterio meramente

cualitativo de la cristalinidad de las muestras, se graficó la intensidad de las principales reflexiones de la fase de fluorita en función de la temperatura de sinterizado (Figura 4.2.b); la intensidad es mayor para las temperaturas de sinterizado más altas. También se observa que la diferencia entre los tratamientos de 700°C y 900°C no es muy grande, por lo que realizar un sinterizado a mayores temperaturas no modificaría sensiblemente la cristalinidad de la muestras. Mientras que en el caso de la muestra sin sinterizar y la sinterizada a 500°C la diferencia en intensidades sí es considerable, lo que indica la fuerte influencia de los tratamientos térmicos en la estructura del material.

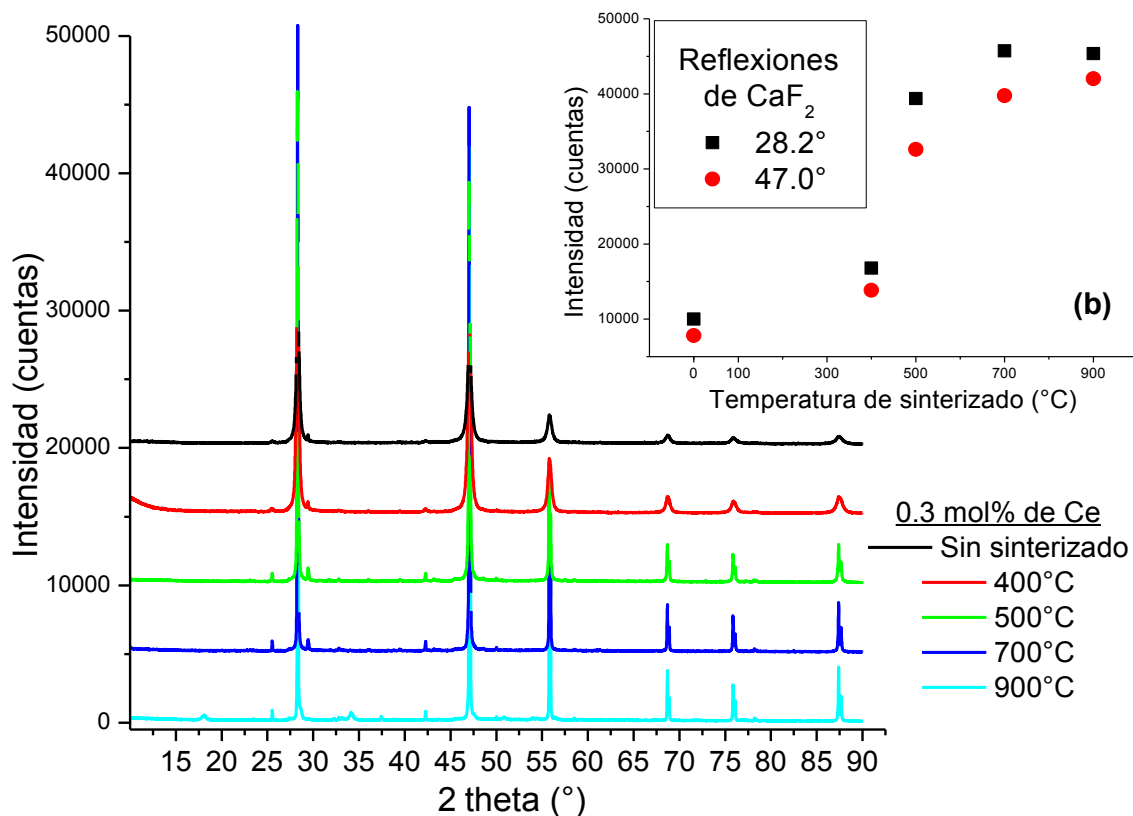


Figura 4.2. Difractogramas de una serie de muestras de concentración 0.3 mol% con diferentes tratamientos de sinterizado. (b) Intensidad de las reflexiones principales de la fase de fluorita con distintos tratamiento de sinterizado.

Adicionalmente, puede observarse el ensanchamiento de los picos conforme es menor la temperatura de sinterizado lo cual está relacionado con el grado cristalino de la muestra. El ancho del pico depende de diferentes factores relacionados con la morfología y microestructura del material, entre los que se encuentran: dislocaciones, apilamiento de fallas, coherencia de planos, micro

esfuerzos, fronteras y sub-fronteras de grano, heterogeneidades químicas y tamaño de los cristalitos. La presencia de alguna o varias de estas imperfecciones puede provocar también desplazamiento, asimetría y ensanchamiento anisotrópico del pico, así como modificar la forma de éste [Singh, 2005]. En los difractogramas mostrados en la Figura 4.2, puede observarse el ensanchamiento de los picos conforme es menor la temperatura de sinterizado. Al hacer una ampliación del pico más intenso de la fase de fluorita (Figura 4.3), puede observarse también que la forma de los picos es diferente para las muestras sinterizadas a 500°C, 700°C y 900°C, respecto con la que recibió un tratamiento de 400°C y la que no fue sinterizada; esto sugiere una marcada diferencia en la morfología obtenida con diferentes tratamiento de sinterizado. Sin embargo, con los resultados de DRX no es posible establecer qué tipo de imperfecciones se presentan en cada caso, por lo que es necesario un estudio más detallado al respecto.

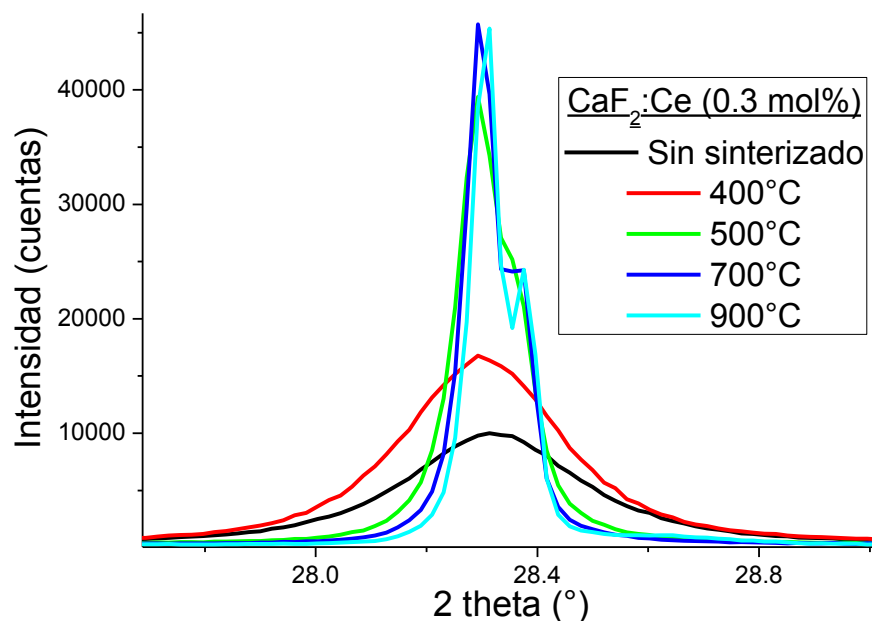


Figura 4.3. Pico más intenso de la fase de CaF₂ para muestras con distintos tratamientos de sinterizado.

Por otro lado, se observa la ausencia de la fase de calcita en la muestra sinterizada a 900°C, pues éste carbonato se descompone a temperaturas mayores a 825°C (dependiendo de la cantidad de otras fases presentes) para formar CaO [Singh y Singh, 2007]. Éste podría ser un tratamiento térmico adecuado para disminuir la cantidad de reactivos remanentes de la reacción.

En una segunda serie de difractogramas se estudió el efecto de la concentración de dopante en las fases presentes en las muestras (Figura 4.4). En primer lugar se observa que el perfil de los difractogramas es básicamente el mismo para todas las concentraciones, salvo por la cantidad de carbonato de calcio presente. Asimismo, la intensidad de las reflexiones principales de la fluorita (Figura 4.4.b) no varía considerablemente con la concentración de cerio. En ésta serie de difractogramas se incluyó una preparación de fluoruro de calcio sin dopante (obtenido por el mismo método de síntesis) con la finalidad de observar si existía algún desplazamiento en las reflexiones de la fase de CaF_2 por efecto de la presencia de Ce.

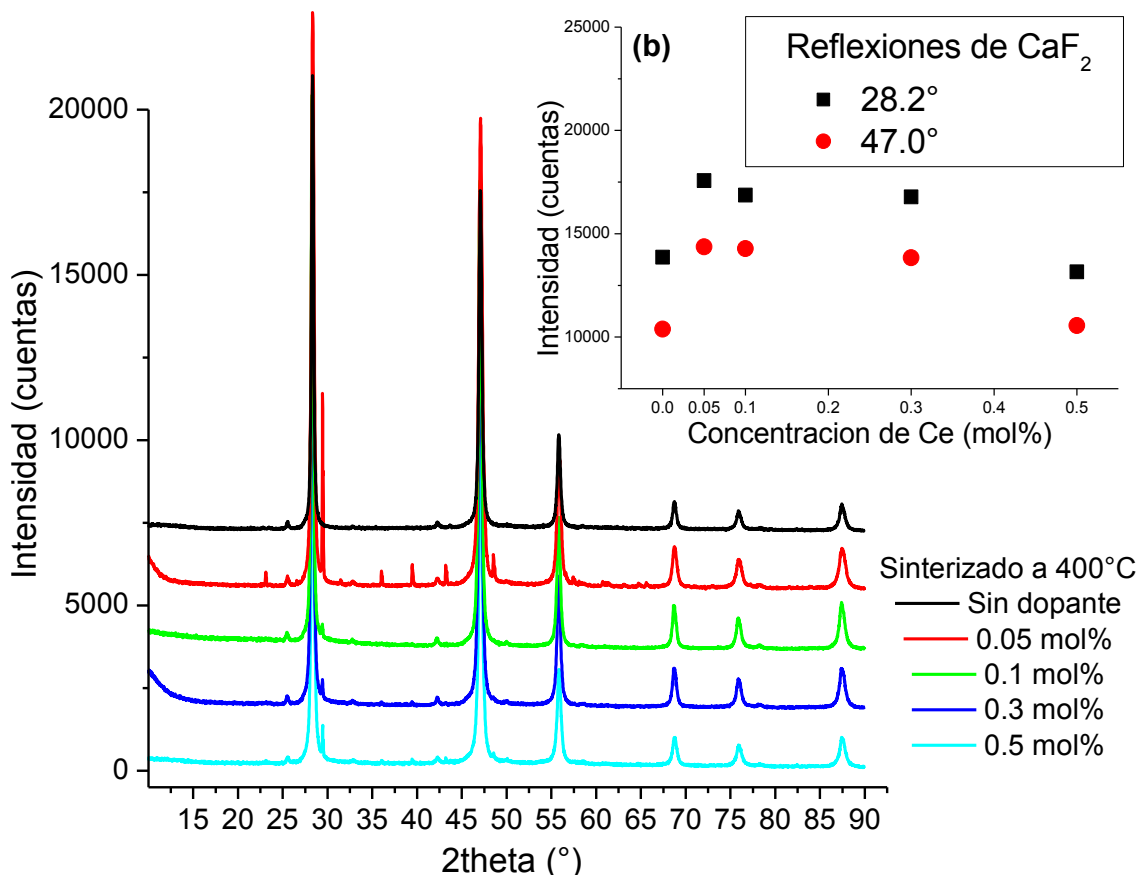


Figura 4.4 Difractogramas de una serie de muestras sinterizadas a 400°C con distintas concentraciones de dopante. (b) Intensidad de las reflexiones principales de la fase de fluorita respecto a la concentración de dopante.

La Figura 4.5 muestra la ampliación de la reflexión principal de la fluorita (situada en 28.2°); la forma del pico es similar para las diferentes concentraciones y es posible observar un ligero desplazamiento de la posición en 2θ de las

muestras dopadas respecto a la muestra sin dopar, y ya que no se observa una fase adicional que contenga cerio, puede sugerirse que éste se encuentre de manera intersticial o sustitucional en la red de fluoruro de calcio. Asimismo, se observa un ensanchamiento del pico y aumento en la intensidad de éste, sin embargo no hay una tendencia clara relacionada con la concentración del dopante.

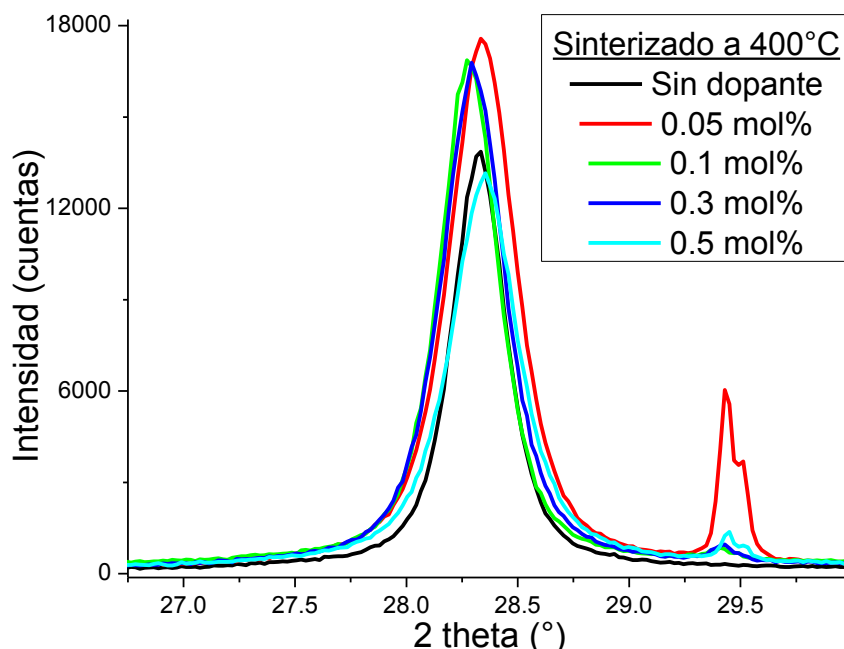


Figura 4.5. Comparación de la reflexión más intensa de la fase de fluorita (en 28.2°) entre muestras con diferentes concentraciones de dopante.

Adicionalmente, en todos los difractogramas se observa que la reflexión situada en 28.2° resulta ser la de mayor intensidad ($I_{relativa}=1$) y la de 29.4° la segunda; como se mostró en la Figura 4.1 donde se realizó la identificación de fases, la tarjeta PDF-00-035-0816 del CaF_2 señala la reflexión de 29.4° como la de máxima intensidad. En principio, ésta diferencia en la intensidad de las reflexiones podría brindar información de la ocupación de los sitios del dopante en la red, sin embargo, tal comportamiento también se observó en la muestra de CaF_2 puro. Considerando que la obtención de los difractogramas se realizó en todos los casos en las mismas condiciones (especificaciones del equipo y preparación de las muestras, tamaño de partícula controlado) se puede sugerir que la muestra se encuentra texturizada con una orientación preferencial en la dirección (111) que

corresponde al plano de la reflexión en 28.2° , lo cual puede deberse al método de síntesis y la manera en que se cristalizó el polvo policristalino.

4.2 Selección del tratamiento de sinterizado.

Un tratamiento de sinterizado consiste en la compactación y densificación de un material (usualmente polvos cerámicos o metálicos) por tratamiento térmico a temperaturas menores a la de fusión. Durante el sinterizado tienen lugar dos fenómenos: el crecimiento de grano y la disminución de los tamaños de poro. Así, la microestructura final del material depende de la interacción de ambos fenómenos. Por tanto, se espera que con diferentes protocolos de sinterizado (tiempo y temperatura) la morfología del material sea diferente en cada caso, como lo sugieren los resultados de DRX comentados en la sección anterior.

Se sabe que la forma de la curva de brillo de un material termoluminiscente depende, entre otros factores (tales como el tipo de red cristalina, composición química, presencia y concentración de impurezas) de la microestructura que éste posea [McKeever et al., 1995; McKinley, 1981]; mientras que los tratamientos térmicos pre-irradiación modifican la intensidad TL y la temperatura a la que se observan los picos en la curva de brillo [Furetta, 2003; Yüksel et al., 2010]. La elección correcta de estos tratamientos es de suma importancia para lograr una buena sensibilidad del material y mediciones reproducibles.

Para observar la variación en la forma de las curvas de brillo con cada tratamiento de sinterizado, se obtuvieron lecturas de TL preliminares de las diferentes preparaciones (ver Tabla 2.1) utilizando en todos los casos el mismo tratamiento térmico pre-irradiación (400°C durante 30 minutos) y una dosis de prueba de 1 Gy, sin ningún tratamiento térmico post-irradiación.

En la Figura 4.6.a puede observarse que las muestras sin tratamiento de sinterizado prácticamente no presentan picos en su curva de brillo, mientras que en las curvas de las muestras sinterizadas pueden observarse picos tanto a baja

como alta temperatura. Éste hecho enfatiza la importancia de los tratamientos térmicos para generar vacancias y mejorar la respuesta TL.

La serie de curvas mostradas en las Figura 4.6.(b-e) muestra dos tendencias: la primera es que conforme más baja es la temperatura de sinterizado, más baja es la temperatura a la que se observan los picos en la curva de brillo; en segundo lugar se observa que la intensidad TL (en la mayoría de los casos) es mayor conforme aumenta la temperatura de sinterizado. Es decir, una mayor temperatura de sinterizado provoca mayor cantidad de vacancias que permitirán atrapar electrones libres generados durante la irradiación y al estimularlos con calor generan mejor emisión TL.

El tratamiento de sinterizado a 400°C permite obtener curvas de brillo con picos bien formados aunque la temperatura a la que se encuentran es relativamente baja y la intensidad TL es también menor en comparación con los picos observados a temperaturas de sinterizado más altas. Aún con ambos inconvenientes, éstas curvas ya son adecuadas para estudiar las propiedades dosimétricas del CaF₂:Ce, considerando en especial la concentración 0.1 mol% que resulta ser muy intensa en su emisión termoluminiscente. Este resultado coincide con lo reportado por diferentes autores [e.g. Brahme *et al.*, 2009; Maghrabi y Arafah, 2003] para el material en forma de monocristal, donde se ha encontrado que la concentración óptima de cerio es 0.1 mol%.

En el caso de las muestras sinterizadas a 500°C es posible observar un pico con máximo cercano a 380°C para las concentraciones más bajas (0.05, 0.1 y 0.2 mol%), sin embargo para visualizarlo completo es preciso llevar a cabo la lectura a temperaturas mayores a 500°C, lo cual resulta de poca practicidad considerando el intervalo de calentamiento que poseen los lectores TL convencionales. Las concentraciones 0.3 y 0.4 mol% exhiben un pico bien formado en aproximadamente 510°C, que pese a ser muy estable no es de utilidad dosimétrica por la razón antes mencionada.

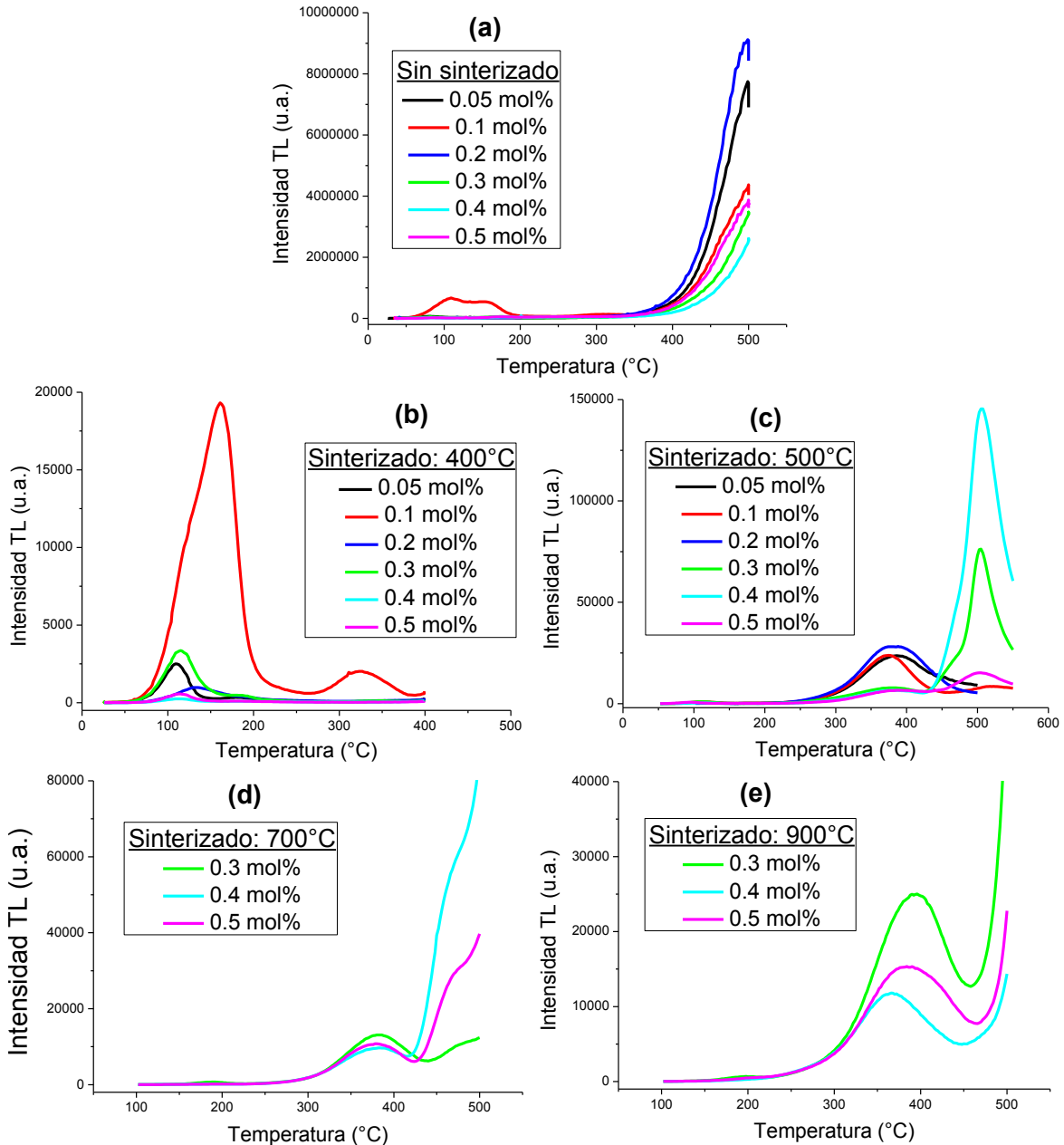


Figura 4.6. Curvas de brillo de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ a 1 Gy, con diferentes tratamientos de sinterizado y concentraciones de dopante.

Las curvas de brillo obtenidas para los sinterizados de 700°C y 900°C son similares entre sí, tanto en su forma como en intensidad de los picos, lo cual es congruente con lo observado en las DRX, donde la intensidad de las reflexiones y la forma del pico es muy similar en ambos casos. Asimismo, los picos observados son muy estables, pues se sitúan a temperaturas superiores a 300°C, sin

embargo, estos no caen totalmente a la línea base del resto de la curva y la mayor contribución a la respuesta TL es la que se encuentra después de éste pico.

Como se mencionó anteriormente, es posible modificar la temperatura de los picos en la curva de brillo mediante tratamientos térmicos pre-irradiación. Considerando que uno de los requerimientos de un material dosimétrico es que éste sea altamente cristalino, se obtuvieron las curvas de brillo de algunas de las muestras sinterizadas a 500, 700 y 900°C variando la temperatura de borrado (éste fue durante 30 minutos y se utilizó una dosis de 1 Gy), con la finalidad de ver el efecto de tales tratamientos en la posición de los picos.

En la Figura 4.7 se muestra una serie de muestras de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ sinterizadas a 500°C con tratamientos de borrado de 350 y 400°C; el borrado a 350°C permite la formación de un pico de baja temperatura situado alrededor de 100°C para las concentraciones de 0.1 y 0.3 mol%. La posición de los picos de alta temperatura observados en las concentraciones 0.3 y 0.5 mol% no se ven afectadas por el tratamiento de borrado, sin embargo, sí tiene un efecto en la intensidad TL.

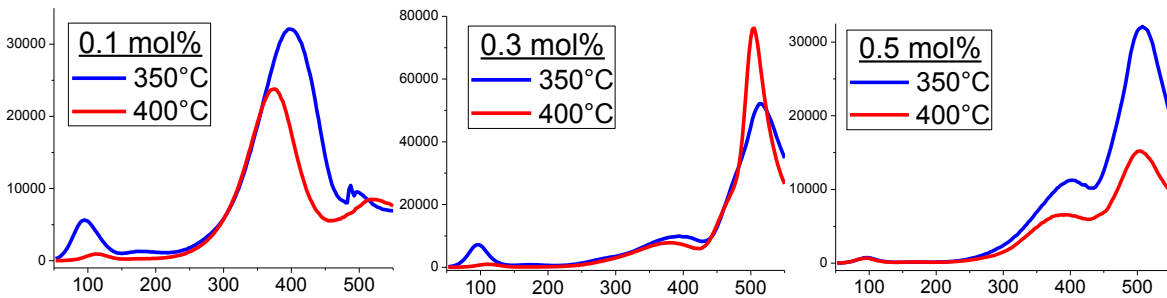


Figura 4.7. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 500°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación.

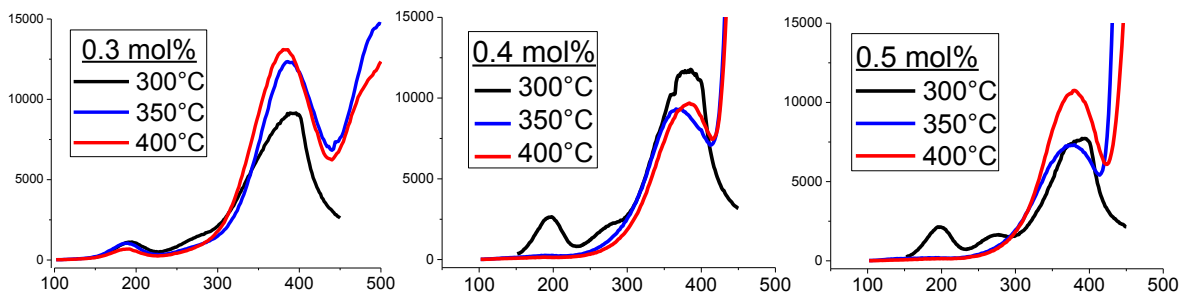


Figura 4.8. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 700°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación (300, 350, 400°C).

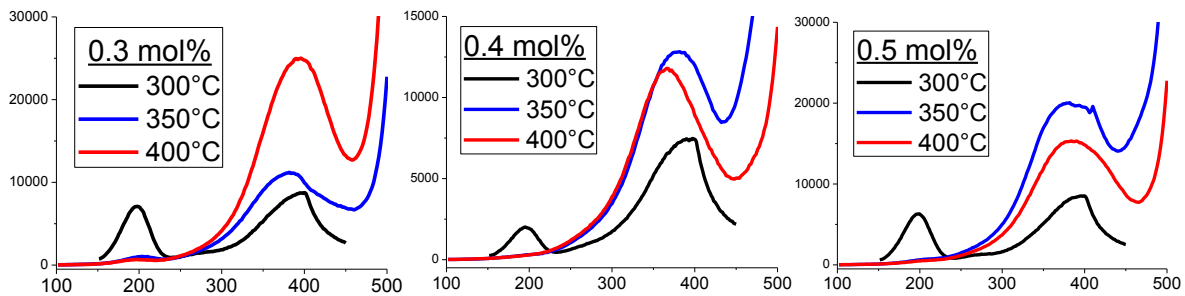


Figura 4.9. Curvas de brillo de las muestras sinterizadas a 900°C utilizando distintas temperaturas de tratamiento térmico pre-irradiación.

Las muestras sinterizadas a 700 y 900°C (Figura 4.8 y Figura 4.9, respectivamente) recibieron tratamientos pre-irradiación de 300, 350 y 450°C. En ambos sinterizados, la posición de los picos tampoco varió sensiblemente con la temperatura de borrado pero sí la intensidad TL de éstos, aunque no parece haber una tendencia clara de intensidad TL – temperatura de borrado. Por otro lado, de manera similar a las muestras sinterizadas a 500°C, en las figuras Figura 4.8 y Figura 4.9 se observa que un tratamiento de borrado a temperaturas menores (en este caso 300°C) permite la formación de un pico a temperatura más baja, pero ya bastante estable para fines de dosimetría, pues su máximo se sitúa alrededor de 200°C. No obstante, éstas curvas de brillo obtenidas con un borrado de 300°C presentan la desventaja de que la mayor contribución a la respuesta TL proviene del pico de alta temperatura, el cual no se define completamente y en la mayoría de los casos no es simétrico, lo que podría provocar poca reproducibilidad de las mediciones que se realicen y es difícil predecir su comportamiento a dosis mayores.

Las series de curvas de brillo mostradas en las figuras Figura 4.7, Figura 4.8 y Figura 4.9 muestran que los tratamientos de borrado a temperaturas más altas logran formar una distribución homogénea de trampas profundas por lo que los picos se observan a mayores temperaturas, mientras que las temperaturas de borrado más bajas logran una distribución de trampas más cercanas a la banda de conducción, y en forma general, no modifican sensiblemente la posición de los picos.

Con base en los resultados mostrados en ésta sección, se eligió el tratamiento de sinterizado de 400°C como el óptimo para el estudio de las propiedades dosimétricas del material. Aunque con éste tratamiento no se obtienen las fases más cristalinas, se obtienen curvas de brillo más adecuadas para fines de dosimetría. Asimismo, éste tratamiento fue utilizado como protocolo de sinterizado para las pastillas del material TL embebido en teflón.

En las secciones posteriores se muestran los resultados de las pruebas realizadas para estudiar las propiedades dosimétricas del material sinterizado a 400°C tanto en forma de polvo como de pastillas. Las muestras fueron irradiadas con gammas de ^{60}Co en el irradiador Gammacell-200 del ICN, UNAM.

4.3 Separación de las pastillas por lotes.

Para disminuir en la medida de lo posible los errores en las mediciones TL debido al procedimiento de fabricación de las pastillas (diferencia en masa o proporción de material TL), se homogeneizó por lotes las pastillas de cada preparación. Para ello, se obtuvieron las lecturas TL de cada una de las pastillas de las diferentes concentraciones; éstas fueron sometidas al mismo tratamiento de borrado e irradiadas a la misma dosis (300°C por 30 minutos y 6 Gy). Se construyó un histograma de frecuencias con los datos de respuesta TL para cada concentración de dopante, los cuales se muestran en la Figura 4.10.

En la Tabla 4.1 se enlistan los intervalos de respuesta TL de las diferentes concentraciones, así como el promedio y desviación estándar de los datos obtenidos. Es posible observar una gran dispersión de los datos, así como los rangos de respuesta TL son considerablemente amplios (en la mayoría de los casos el máximo del intervalo es 50% más grande que el valor mínimo), por lo que se asignó cada clase del histograma como un lote, de manera que la respuesta TL de cada pastilla no difiera en más del 10% de la respuesta TL de otra pastilla del mismo lote.

Para estudiar las características dosimétricas del material, se seleccionaron los segundos lotes de mayor intensidad en su respuesta TL (Lotes 05F, 1F, 2F y 3E) para hacer la comparación entre cada concentración de dopante.

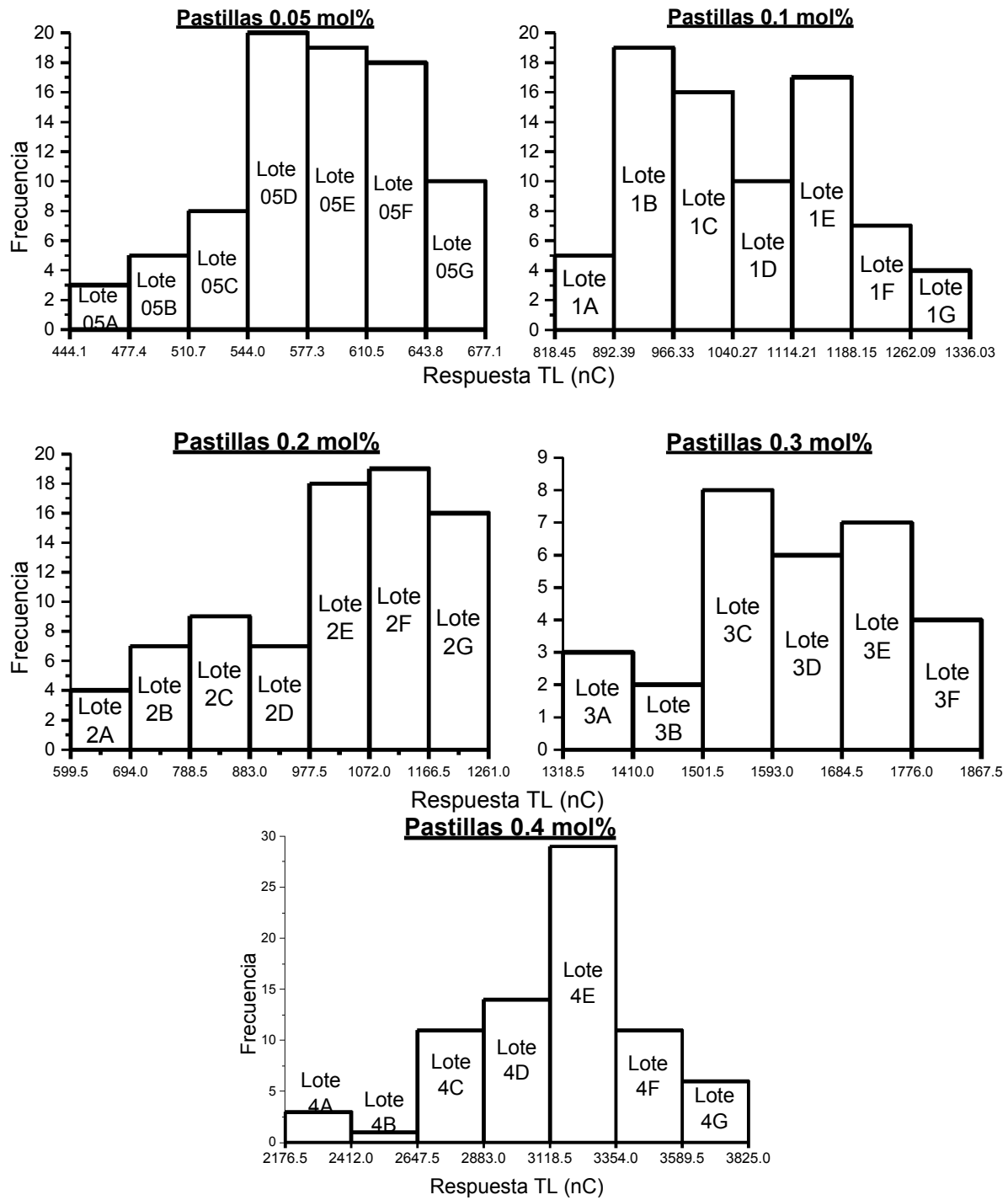


Figura 4.10. Histogramas de la respuesta TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ con diferentes concentraciones de dopante.

Concentración [mol%]	Intervalo de respuesta TL [nC]	Media [nC]	Desviación estándar [nC]	Coefficiente de variación
0.05	444.05 - 677.15	584.80	50.75	8.68%
0.1	818.45 - 1336.03	1048.82	125.42	11.96%
0.2	599.5 - 1261	1009.09	174.06	17.25%
0.3	1318.5 - 1867.5	1606.22	129.46	8.06%
0.4	2176.5 - 3825	3159.47	328.50	10.40%

Tabla 4.1. Intervalos y parámetros estadísticos de la respuesta TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$

4.4 Respuesta TL en función del tratamiento de borrado.

La elección del tratamiento térmico de borrado de un fósforo TL es de suma importancia con el objetivo de obtener la mejor emisión TL del material. Así, al seleccionar el protocolo de borrado se deben considerar los siguientes aspectos: que éste sea capaz de eliminar cualquier efecto de irradiaciones previas; que produzca el menor fondo intrínseco y la mayor sensibilidad; y que se obtenga la mayor reproducibilidad de las señales TL [Furetta, 2003]. En éste apartado se muestra en primer lugar los resultados obtenidos al aplicar diferentes tratamientos al material en forma de polvo policristalino y posteriormente se muestran los resultados para las pastillas.

4.4.1 Elección del tratamiento de borrado: Polvos.

En primer lugar, se observó el efecto de la temperatura de borrado en la respuesta TL de cada concentración. En la Figura 4.11 se observa que las temperaturas a las que se obtiene la respuesta TL más alta son las siguientes: 100°C para la concentración 0.3 mol%, 200°C para 0.4 y 0.5 mol%, 300°C para las concentraciones 0.05 y 0.2 mol% y 400°C para 0.1 mol%. Sin embargo, al observar las curvas de brillo correspondientes (Figura 4.12) es posible apreciar que el mayor aporte a la respuesta TL proviene del incremento en la intensidad TL

a temperaturas más altas y no de un pico bien definido en la curva de brillo, por lo que la magnitud en la respuesta TL, en este caso, no es un buen criterio para elegir la temperatura óptima de borrado.

En cuanto a la forma de las curvas de brillo, la mayoría de las concentraciones muestran el mismo perfil en su estructura: un pico principal cuyo máximo se sitúa alrededor de 115°C y un segundo pico con máximo cercano a 180°C. La preparación de 0.1 mol% resulta un poco distinta a las demás pues en ella el pico principal tiene máximo en aproximadamente a 160°C y el pico situado a 115°C (observado en las demás concentraciones como el principal) se presenta como un “hombro” a la izquierda del pico más intenso; adicionalmente se observa la formación de un tercer pico de alta temperatura con máximo cercano a 325°C.

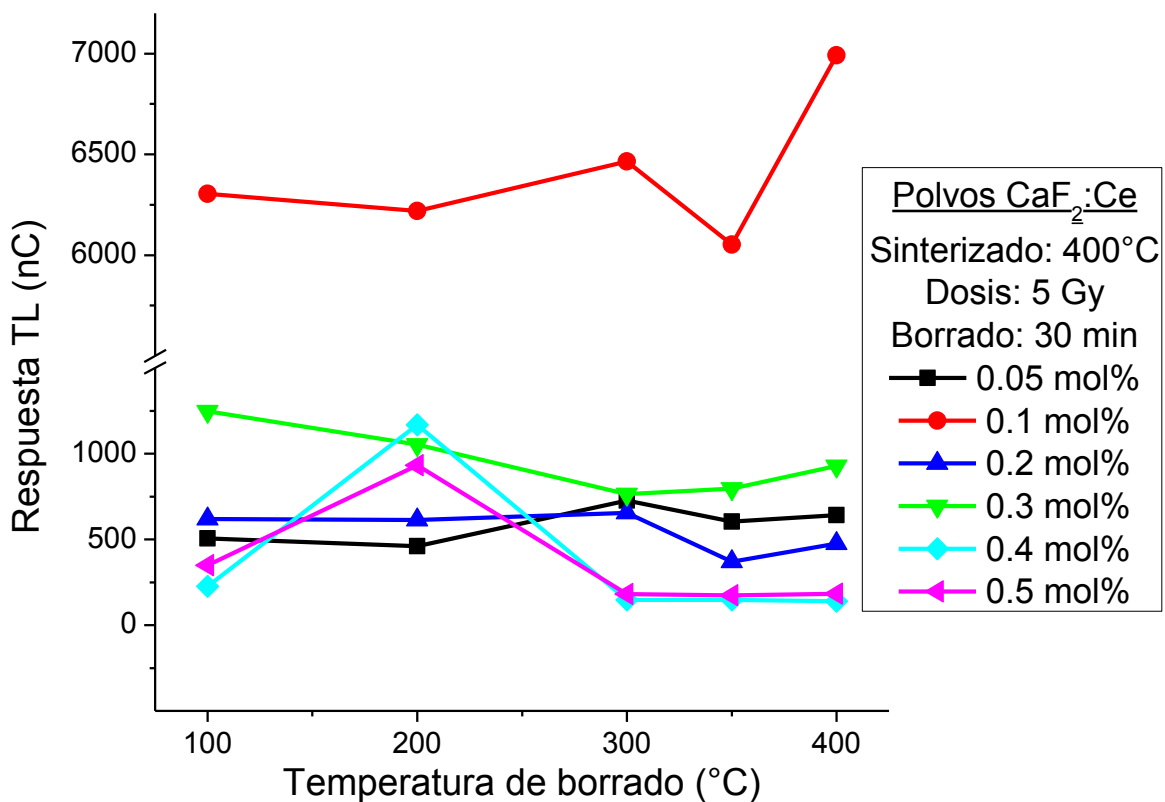


Figura 4.11. Respuesta TL de los polvos sinterizados a 400°C en función de la temperatura de borrado.

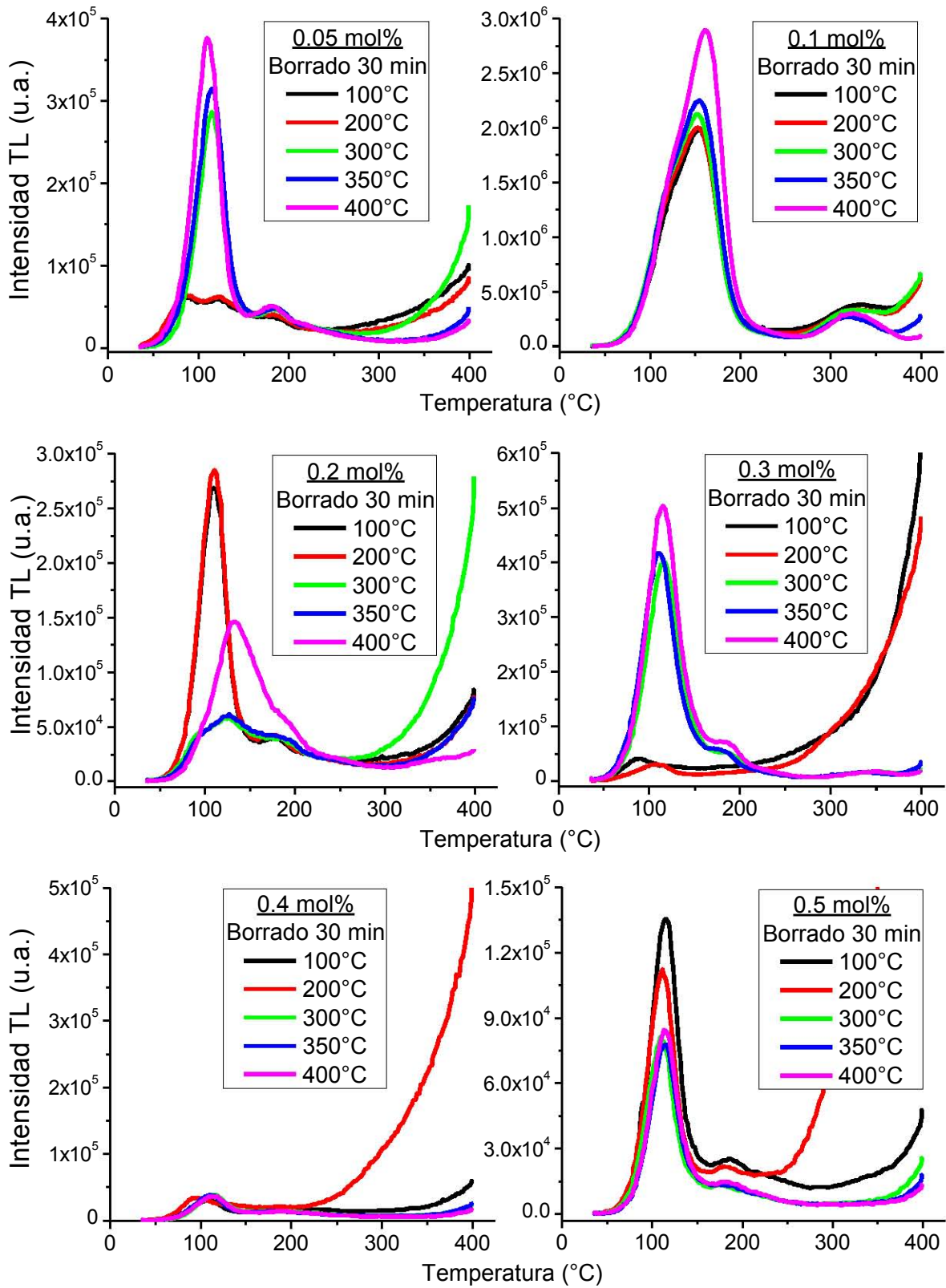


Figura 4.12. Efecto de la temperatura de borrado en la curva de brillo e intensidad TL de los polvos de CaF₂:Ce sinterizados a 400°C y expuestos a 5 Gy.

Al observar las curvas de brillo de todas las concentraciones puede observarse, de forma general, que a menores temperaturas de borrado mayor es la contribución a la respuesta TL al final de la curva. En el caso de las concentraciones 0.05, 0.1 y 0.3 mol% el tratamiento a 400°C produce la mayor intensidad en el pico principal además de no mostrar el súbito incremento de la señal TL al final de curva de brillo. Por otro lado, las preparaciones de 0.2 y 0.5 mol% son similares entre sí, ya que la intensidad del pico principal es mayor para las temperaturas de borrado más bajas.

Con la finalidad de homogeneizar el protocolo de borrado para todas las concentraciones, se elige 300°C como temperatura de borrado para los polvos ya que con éste tratamiento la mayoría de las concentraciones muestran una curva de brillo adecuada para estudiar sus características dosimétricas, además de ser una temperatura no tan elevada que por un lado evite la contribución del infrarrojo en la respuesta TL como consecuencia de la alta temperatura y por otro lado sea suficiente para eliminar las posibles señales de irradiaciones previas (pues como se observa, los picos principales se sitúan entre 50 y 250°C).

4.4.2 Elección del tratamiento de borrado: Pastillas.

En el material en forma de pastillas se observa para todas las concentraciones el mismo perfil en la curva de brillo: un pico principal que comienza aproximadamente en 80°C y termina en 200°C, y un conjunto de picos de menor intensidad situados a alta temperatura (entre 270 y 400°C). Asimismo se observa que la intensidad TL se incrementa al aumentar la concentración de dopante. De manera general, el efecto del tratamiento de borrado es que las temperaturas más altas incrementan la intensidad TL y definen mejor el conjunto de picos de alta temperatura.

Es importante considerar, como se mencionó anteriormente, que el tratamiento de borrado óptimo debe generar la mayor repetibilidad de los resultados; éste experimento se realizó por triplicado para cada temperatura de

borrado y como una medida de la repetibilidad se graficó el coeficiente de variación (% de desviación estándar) en función de la temperatura de borrado (Figura 4.13.b).

Al considerar la forma de las curvas de brillo y la magnitud de la respuesta TL podemos identificar dos tendencias entre las diferentes concentraciones. En primer lugar, observamos las concentraciones 0.05 y 0.1 mol% que muestran la mayor intensidad TL con una temperatura de borrado baja de 100°C, se observa que este tratamiento incrementa la contribución del segundo conjunto de picos, es decir, genera una distribución homogénea de trampas más profundas. A temperaturas de borrado más altas se observa que la respuesta TL no varía considerablemente, sin embargo en las figuras Figura 4.14.a y Figura 4.14.b se observa que la temperatura de borrado sí tiene un efecto en la curva de brillo y es justamente en la forma e intensidad del segundo conjunto de picos, mientras que el primer pico no varía considerablemente. La dispersión en la respuesta TL de ambas concentraciones también muestra una tendencia similar: en el intervalo de 200 a 350°C es muy similar aun cuando la intensidad TL del segundo conjunto de picos sí varía de forma notable y crece con el tratamiento de 400°C pues a esta temperatura crece también la intensidad del primer pico.

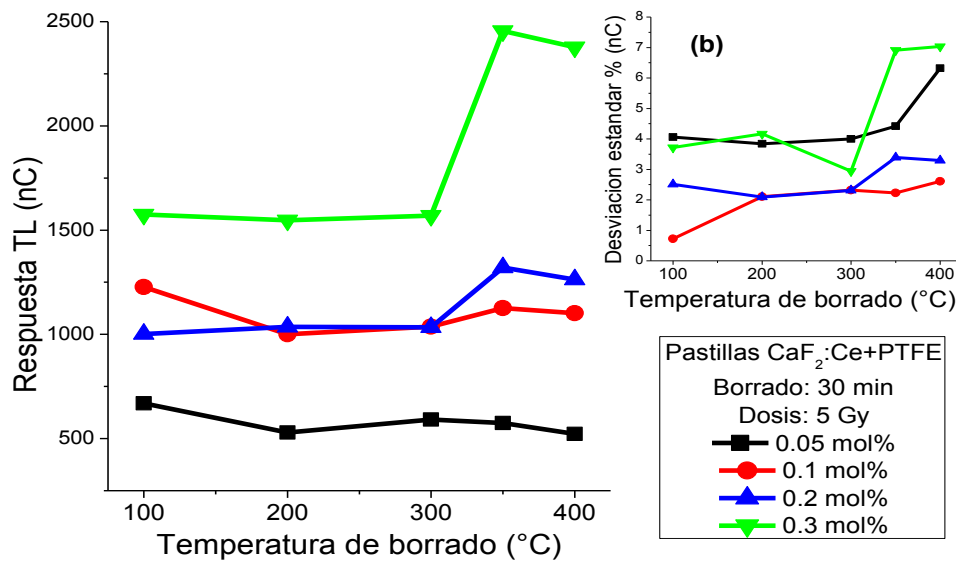


Figura 4.13. Respuesta TL de los pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ sinterizadas a 400°C en función de la temperatura de borrado.

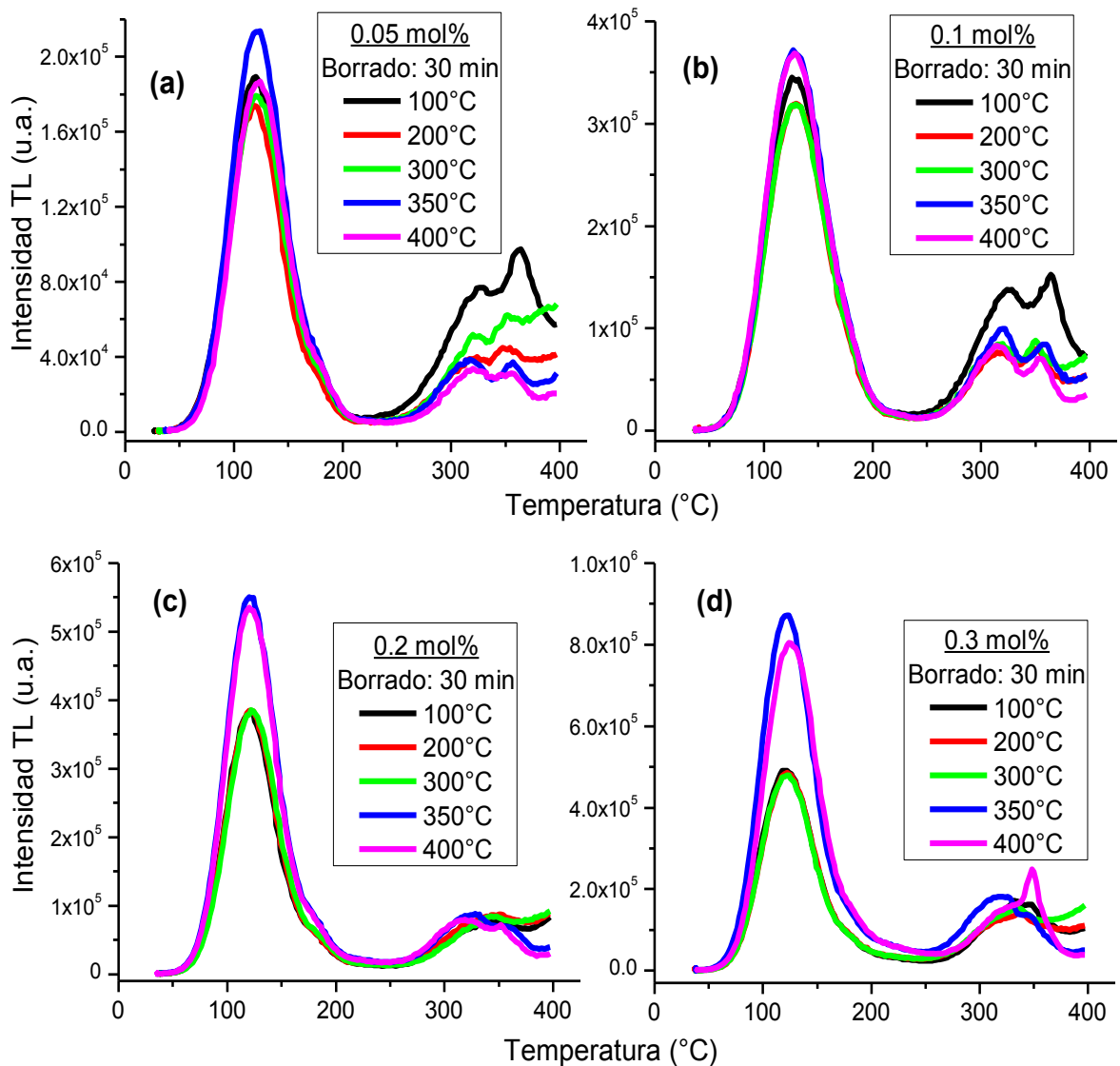


Figura 4.14. Efecto de la temperatura de borrado en la curva de brillo e intensidad TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ sinterizadas a 400°C.

Por otro lado, las pastillas de concentración 0.2 y 0.3 mol% muestran un aumento considerable en su respuesta TL al aplicar tratamientos de borrado a temperaturas superiores a 300°C, por debajo de ésta temperatura la respuesta TL prácticamente no varía con el tratamiento de borrado. En ambos casos, la mayor intensidad TL se logra con el borrado de 350°C. En las respectivas curvas de brillo (Figura 4.14.c y Figura 4.14.d) es posible observar que el segundo conjunto de picos prácticamente no se modifica con el tratamiento de borrado mientras que sí influye en la intensidad del primer pico. Con los tratamientos de 100, 200 y 300°C

no se observa diferencia en la intensidad del pico 1 y la dispersión es también similar. El gran incremento en la intensidad TL con el borrado de 350 y 400°C en el primer pico genera también un gran incremento en la dispersión, es decir, al incrementar la intensidad TL del pico 1 disminuye la repetibilidad de las mediciones TL.

Con base en las observaciones anteriores puede decirse que cuando la mayor contribución a la respuesta TL se encuentra en los picos de mayor temperatura la dispersión en las mediciones TL es menor. Esto se debe a que los tratamientos de borrado a temperaturas más altas generan una mayor cantidad de trampas cercanas a la banda de valencia por lo que la intensidad TL del primer pico (situado a menor temperatura) aumenta, sin embargo éstas trampas son térmicamente menos estables y su señal TL puede decaer incluso sin calentar la muestra, lo que da lugar a la variación observada en la respuesta TL.

Estas observaciones coinciden con los resultados de diversos autores [e.g. Kharita *et al.*; Driscoll *et al.*, 1986; Hsu y Li, 1990] quienes reportan un rápido decaimiento de la señal TL a mayores temperaturas de borrado en diferentes materiales basados en fluoruro de calcio.

Así, con el propósito de tener un tratamiento de borrado con el que se obtenga una curva de brillo con picos bien definidos además permita una buena sensibilidad y repetibilidad en las mediciones, se eligió el tratamiento de 350°C, el cual se utilizó como protocolo de borrado para el material en forma de pastilla en los experimentos posteriores.

4.5 Blanqueo térmico.

Una vez que se ha seleccionado el tratamiento de borrado adecuado para el material (polvo y pastillas, respectivamente) que permite obtener una curva de brillo adecuada y una buena sensibilidad, es preciso definir un tratamiento térmico post-irradiación. En nuestro material en particular, esto es necesario debido a que el pico principal no se encuentra a muy alta temperatura (la temperatura de

intensidad máxima, T_M , se encuentra por debajo de 150°C). El blanqueo térmico consistió en calentar una muestra previamente irradiada a una temperatura T menor a la que se observa el máximo del pico, enfriarla rápidamente y obtener su lectura TL; el procedimiento se repite sucesivamente incrementando la temperatura de blanqueo (se realizó en pasos de 25°C) hasta borrar por completo la curva de brillo.

Este tratamiento permite vaciar las trampas responsables de la emisión TL en cada temperatura y así se van borrando secciones de la curva conforme se aumenta la temperatura de blanqueo. Por un lado, ésta prueba es útil para determinar un tratamiento térmico post-irradiación que nos permita obtener una curva de brillo con picos más estables (es decir a mayor temperatura) que sean menos susceptibles al decaimiento térmico (*fading*). También, permite estudiar la estructura de la curva de brillo pues es posible observar los picos que la componen de manera separada. La separación de los picos es de gran utilidad en el estudio del fenómeno TL pues con ello se obtiene una mejor estimación de los parámetros relativos a la cinética del proceso, como por ejemplo la energía de activación [Furetta, 2003; McKeever, 1985].

El blanqueo térmico se llevó a cabo para polvos de todas las concentraciones de dopante observándose de manera general el mismo comportamiento. Dado que las curvas de brillo son muy similares de una concentración a otra, se muestra el blanqueo térmico de la muestra 0.3 mol% en la Figura 4.15.a, como representativa del resto de las preparaciones.

Es posible observar que la curva de brillo se compone de 3 picos: el pico de baja temperatura situado entre 60°C y 140°C (pico 1); un segundo pico entre 130°C y 210°C y un tercero que comienza alrededor de 200°C . En el intervalo de $330\text{-}360^\circ\text{C}$ se observa que incrementa la señal TL, sin embargo no se nota la formación de un pico definido. Es necesario brindar un calentamiento de 125°C para desvanecer el pico 1, y así obtener una curva con el máximo del pico 2 en 185°C . El pico 2 se borra al calentar la muestra por encima de 200°C , mientras que el calentamiento a temperaturas mayores produce una señal TL similar al

fondo de la muestra, solo que considerablemente más intensa, lo que puede deberse a la formación de un pico de muy alta temperatura, situación que debe investigarse todavía.

En la Figura 4.15.a se muestra además, como gráfico con ejes en color azul, la variación de la respuesta TL en cada tratamiento de blanqueo. La disminución de la respuesta TL es prácticamente lineal hasta el blanqueo de 125°C, lo que sugiere que hasta ésta temperatura es estable el pico 1, posteriormente se observa una disminución en la pendiente entre 125° y 200°C (pico 2) y a mayores temperaturas de blanqueo la respuesta TL prácticamente no varía por lo que se asume se ha borrado la curva por completo.

Un comportamiento ligeramente distinto se observó en la muestra de concentración 0.1 mol% (ver Figura 4.15.b); en este caso el primer pico queda envuelto por el pico de mayor intensidad, y el pico 1 queda como un hombro a la derecha del pico 2; así, sin blanqueo térmico, el máximo de éste pico principal se sitúa en 160°C (mayor temperatura en comparación con el resto de la concentraciones), asimismo se observa con mayor definición el arreglo de picos situado arriba de 300°C.

Por otro lado, ésta muestra presentó la siguiente particularidad en el comportamiento del pico 1 y 2: el tratamiento durante 10 minutos a 25°C genera una disminución en la intensidad de la curva, esto se debe a la rápida pérdida de señal TL en los primeros minutos después de la irradiación más que a un vaciado de las trampas por el tratamiento de blanqueo, pues 25°C es prácticamente la temperatura ambiente. Sin embargo, al proporcionar un calentamiento de entre 50 a 100°C se desvanece el hombro a la izquierda del pico principal pero aumenta la intensidad TL del segundo pico, esto puede sugerir que existe una transferencia de cargas del pico 1 al pico 2 donde posiblemente se re-atrapan las cargas estimuladas por la temperatura. Al proporcionar un blanqueo de 125°C se desvanece por completo la contribución del pico 1 y se obtiene un pico principal con máximo en 167°C, mientras que para borrar completamente el pico 2 es necesario aplicar un calentamiento de 200°C.

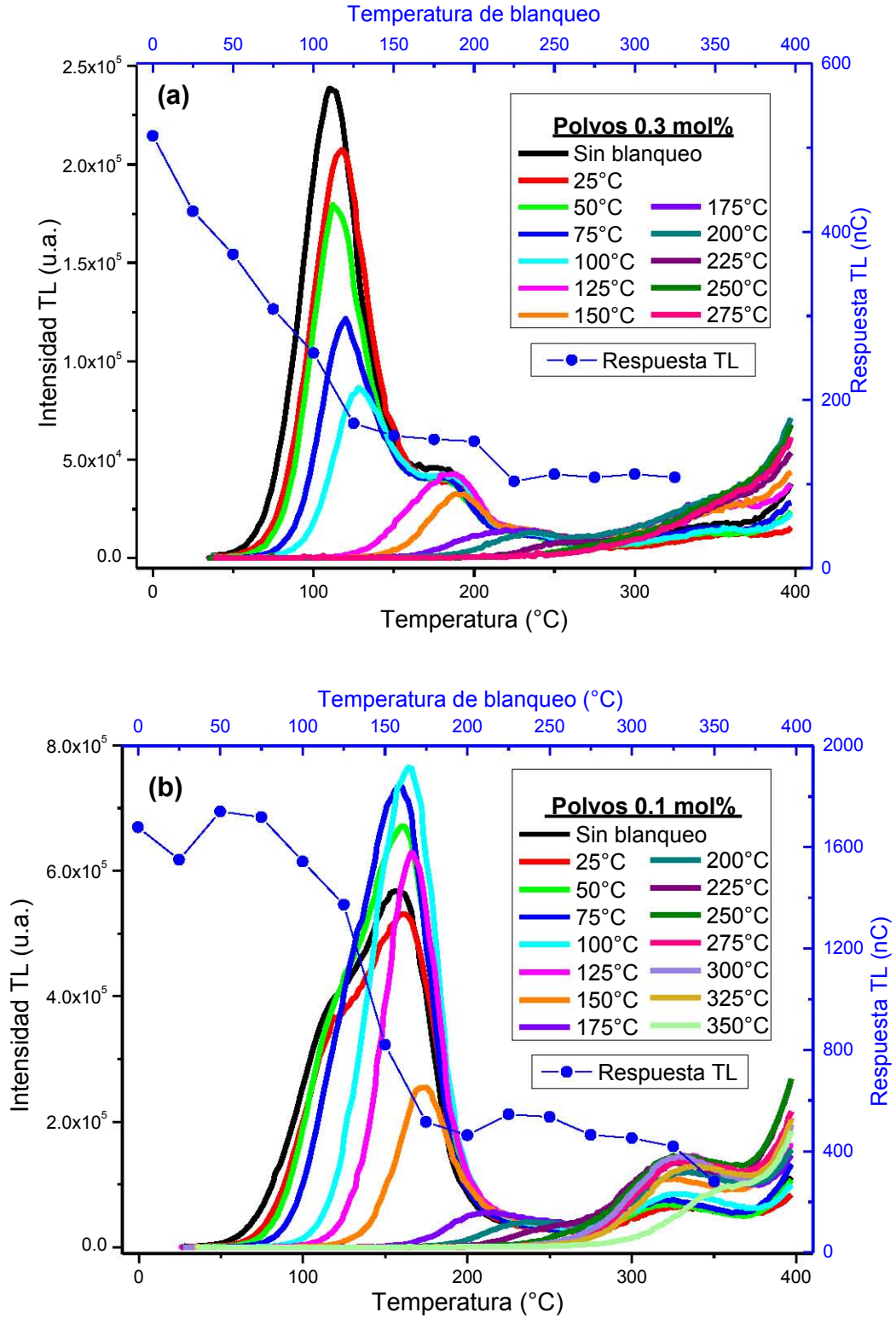


Figura 4.15. Blanqueo térmico del polvo policristalino de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ expuesto a 5 Gy. Se muestra la disminución de la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo. (a) Concentración 0.3 mol% y (b) concentración 0.1 mol%.

La disminución de la respuesta TL conforme aumenta la temperatura de blanqueo no es lineal como en el caso del resto de las concentraciones, pues se mantiene sin grandes variaciones hasta 100°C, al calentar por arriba de 125°C la disminución en la respuesta TL es muy rápida y a temperaturas mayores a 200°C la respuesta TL no varía significativamente pues la emisión TL se debe a las trampas más profundas que requieren de mayor temperatura para ser liberadas.

Se realizó también el blanqueo térmico del material en forma de pastillas con diferentes concentraciones de dopante; el comportamiento es similar al ya descrito para los polvos policristalinos. Las diferencias observadas fueron que en las pastillas la curva de brillo sin blanquear exhibe un pico principal que comienza en aproximadamente 60°C y termina hasta 200°C, conforme se realizó el blanqueo es posible observar que éste envuelve a los picos 1, 2 y 3. El material en forma de pastillas permite definir el conjunto de picos de alta temperatura los cuales son desvanecidos por completo con un blanqueo de 375°C, como se observa en la Figura 4.16.a (blanqueo térmico de las pastillas de concentración 0.3 mol%). Asimismo, las particularidades descritas para la muestra 0.1 mol% en polvo fueron también observadas en el material en forma de pastilla (Figura 4.16.b).

Considerando la magnitud de la respuesta TL y la temperatura en que se observó la emisión TL máxima, se eligió como tratamiento post-irradiación el calentamiento a 125°C durante 10 minutos tanto para el material en polvo como pastillas. Con este protocolo se obtiene la curva de brillo sin la contribución del pico 1 (60-140°C) y se observan los máximos del ahora pico principal (pico 2) (entre 130-210°C) a temperaturas superiores a 160°C manteniendo una intensidad TL mayor en relación a los picos de alta temperatura.

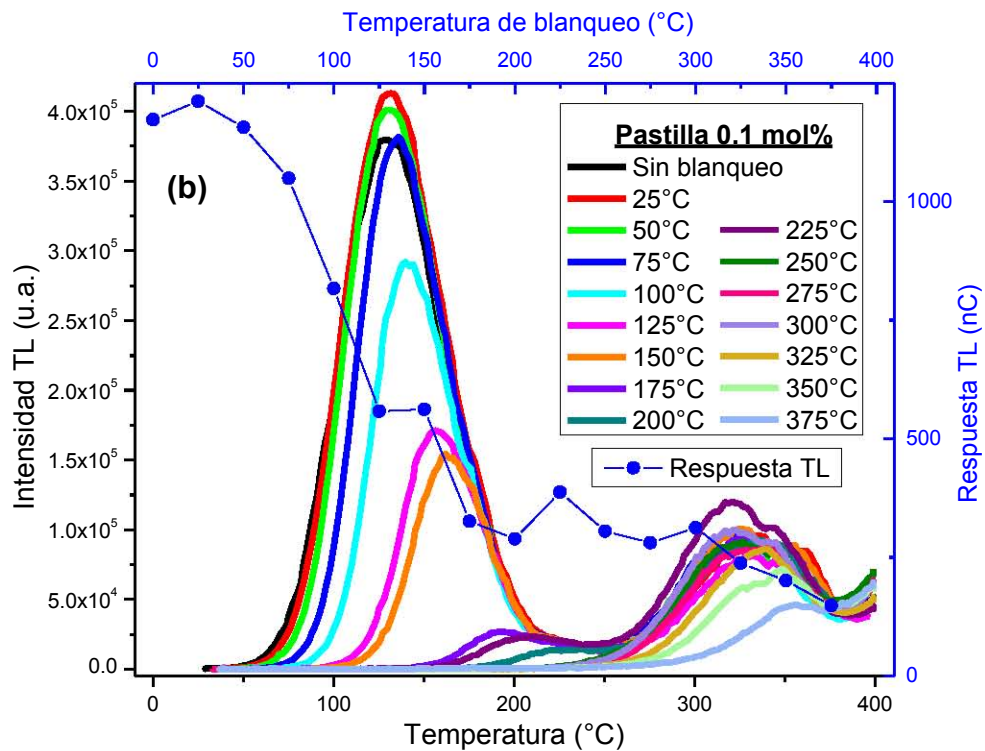
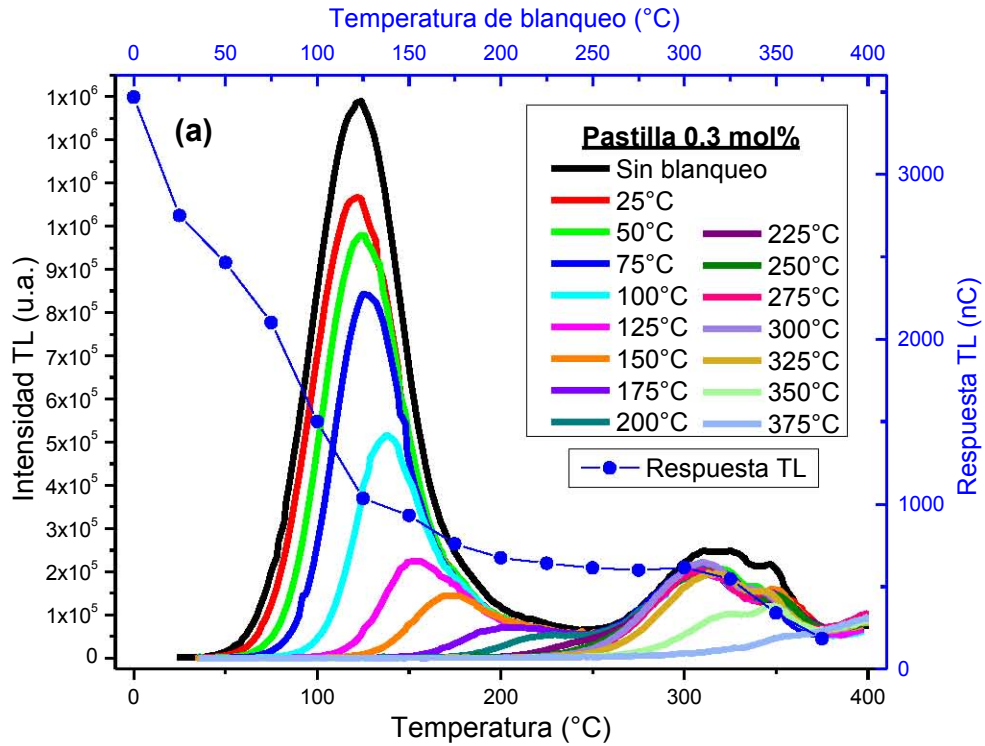


Figura 4.16. Blanqueo térmico de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ expuestas a 5 Gy. Se muestra la disminución de la respuesta TL en función de la temperatura de blanqueo. (a) Concentración 0.3 mol% y (b) concentración 0.1 mol%.

En éste punto, resulta conveniente hacer notar las diferencias y similitudes entre el polvo policristalino y las pastillas del material TL embebido en PTFE.

En primer lugar, se muestran las curvas de brillo obtenidas a dosis de 5 Gy con el tratamiento de borrado elegido respectivamente para los polvos y las pastillas sin realizar ningún tratamiento térmico post-irradiación (Figura 4.17). En ambos casos, polvos y pastillas, la intensidad máxima del pico principal se observa alrededor de 120°C, salvo para la concentración 0.1 mol% que en el caso de los polvos se sitúa en 159°C y en la pastilla en 132°C. Al aplicar el tratamiento térmico de blanqueo (Figura 4.18) obtenemos ahora curvas de brillo en donde los máximos de los picos TL se observan a temperaturas alrededor de los 165°C en el caso de los polvos y a 155°C en las pastillas.

La respuesta TL en función de la concentración de dopante (Figura 4.19), mostró una tendencia diferente para los polvos y las pastillas: en el primer caso, la magnitud de la respuesta TL es mayor para las menores concentraciones de Ce mientras que en las pastillas la respuesta TL aumenta con la concentración.

La diferencia en el comportamiento puede ser atribuida a que cuando se conforman y sinterizan las pastillas se logra obtener un material en el cual se disminuye la porosidad y se cierran fronteras de grano. Es decir, se obtiene un material de morfología más homogénea con lo que se disminuye la contribución de los defectos en dos dimensiones al fenómeno termoluminiscente, así, ahora el comportamiento TL del material depende en mayor medida de los defectos puntuales generados en la red cristalina por la presencia de dopante, por lo que se espera que al aumentar la concentración de éste aumente también la concentración de defectos y consecuentemente la eficiencia en la emisión TL.

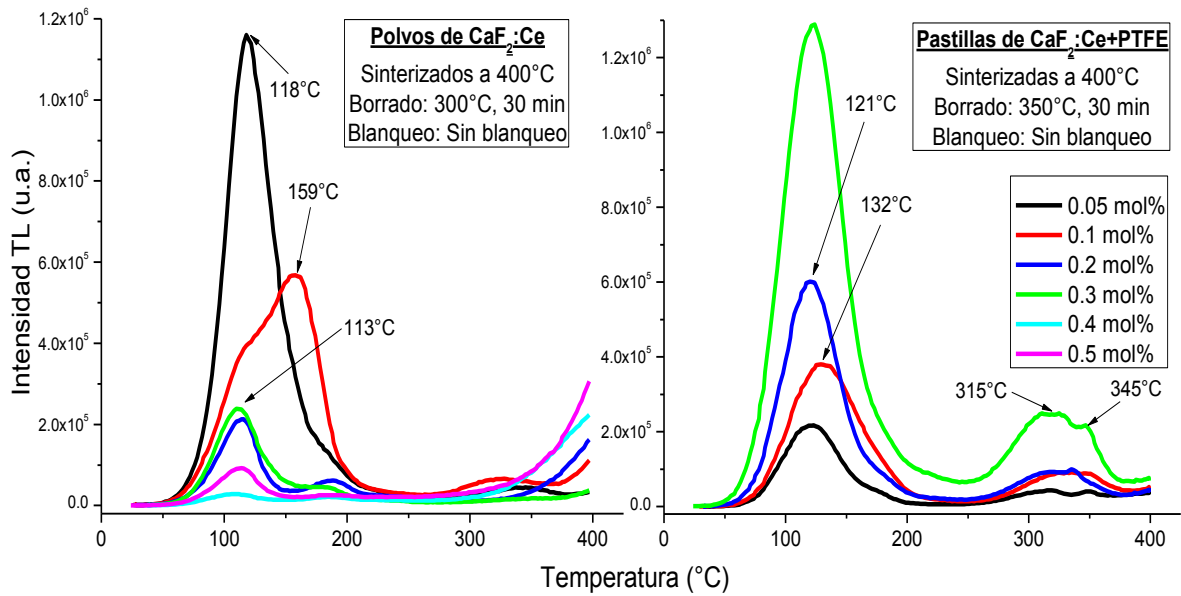


Figura 4.17. Curvas de brillo de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ obtenidas a 5 Gy sin tratamiento térmico post-irradiación. (a) Polvos y (b) Pastillas.

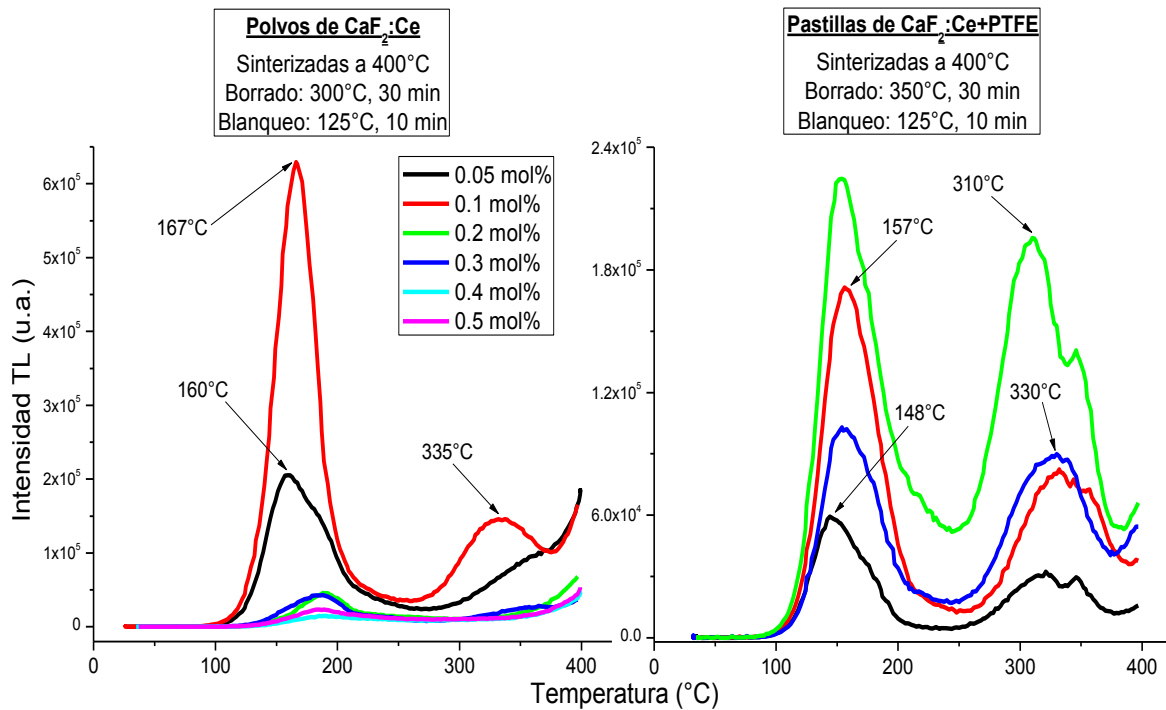


Figura 4.18. Curvas de brillo de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ obtenidas a 5 Gy con tratamiento térmico post-irradiación. (a) Polvos y (b) Pastillas.

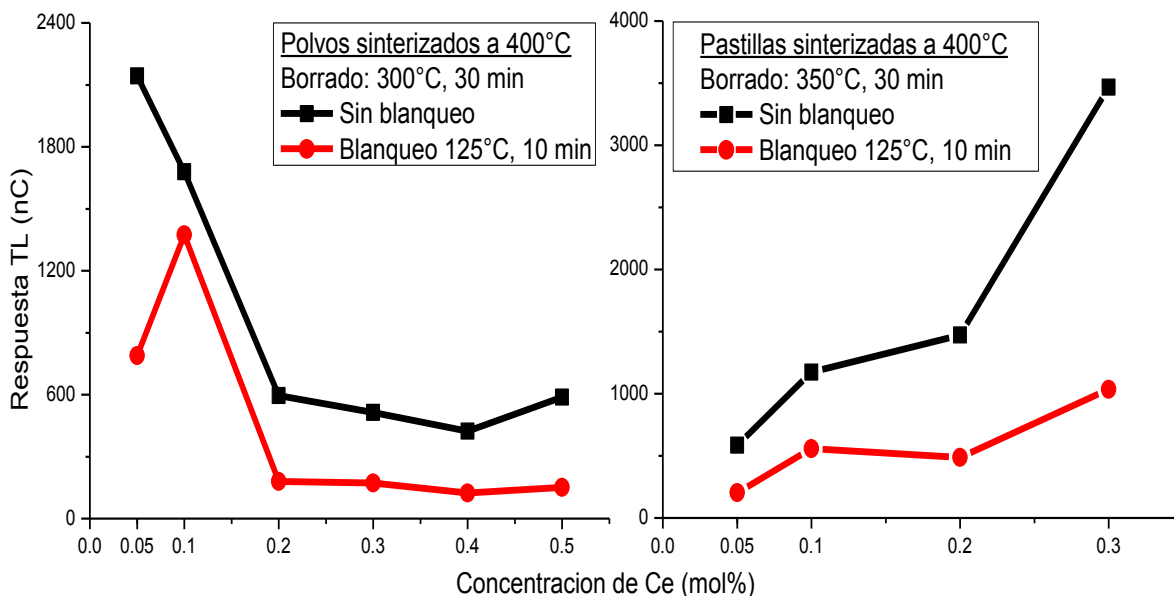


Figura 4.19. Variación de la respuesta TL en función de la concentración de dopante para (a) polvos de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, (b) pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$.

Al aplicar el tratamiento térmico post-irradiación se produce una disminución de más del 50% en la magnitud de la respuesta TL en el material en polvo; en las pastillas ésta disminución es mayor para las concentraciones 0.2 y 0.3 mol% donde es del 70%. Nuevamente en ambos casos la concentración 0.1 mol% es la excepción pues en polvo, es la preparación que muestra mayor intensidad mientras que en el caso de las pastillas supera en intensidad a la preparación 0.2 mol%; esto es consecuencia de que la temperatura a la que se observa el máximo sea mayor que a las demás concentraciones aún sin aplicar un blanqueo térmico.

El perfil de las curvas de brillo mostradas en la Figura 4.18 será el que se estudie en las pruebas posteriores, pues en ellas se aplicaron los tratamientos de borrado y sinterizado seleccionados. Resulta de interés notar que al dar un tratamiento de blanqueo en las pastillas la intensidad del pico principal y del pico de alta temperatura son similares en magnitud a una dosis de 5 Gy (dosis utilizada en esta prueba); el efecto de la dosis en éstos se observará en la prueba de dosis-respuesta.

4.6 Respuesta TL en función de la dosis.

La dosimetría de la radiación posee una gran cantidad de aplicaciones entre las que podemos nombrar: dosimetría personal, ambiental, radiológica, en radioterapia, en irradiación de alimentos, entre otras. Cada una de estas aplicaciones utiliza un intervalo de dosis que puede ser desde bajas dosis (del orden de mGy) hasta muy altas dosis (del orden de kGy). Conocer el intervalo en el que la respuesta TL de un material es lineal resulta de gran importancia para proponerse como candidato en algún campo de aplicación de la dosimetría.

En este trabajo, se evaluó la respuesta TL del material en forma de polvo policristalino en el intervalo de dosis de 0.5 a 60 Gy (figura 4.20.a). Considerando la forma e intensidad de las curvas de brillo obtenidas en el blanqueo térmico, en ésta prueba se utilizaron los polvos de concentración 0.05, 0.1 y 0.3 mol%; asimismo, así como los tratamientos de borrado y post-irradiación anteriormente definidos: 300°C durante 30 minutos y 125°C durante 10 minutos, respectivamente.

Debido a que el uso del material en forma de polvo está sujeto a posibles pérdidas de masa durante su manipulación, en éste experimento se registró el peso de cada muestra después de obtener su lectura TL en cada irradiación. Con el fin de reducir los errores por pérdida de masa, los resultados mostrados en la figura 4.20 se reportan como el cociente de la respuesta TL entre la masa de la muestra.

El intervalo de dosis en que el material policristalino muestra respuesta lineal fue de 1 a 50 Gy, a dosis mayores se presenta un comportamiento sublineal. El ajuste lineal de la respuesta TL para éste intervalo de dosis se muestra en la figura 4.20.b. En todos los casos los valores de R^2 son muy cercanos a la unidad, el mejor ajuste se observó con la muestra 0.1 mol% ($R^2=0.9966$), seguida de la preparación 0.3 mol% ($R^2=0.9964$) y finalmente la muestra 0.05 mol% ($R^2=0.9878$). En cuanto a sensibilidad, en orden decreciente, se observó que:

$$0.1 \text{ mol\%} > 0.05 \text{ mol\%} > 0.3 \text{ mol\%}.$$

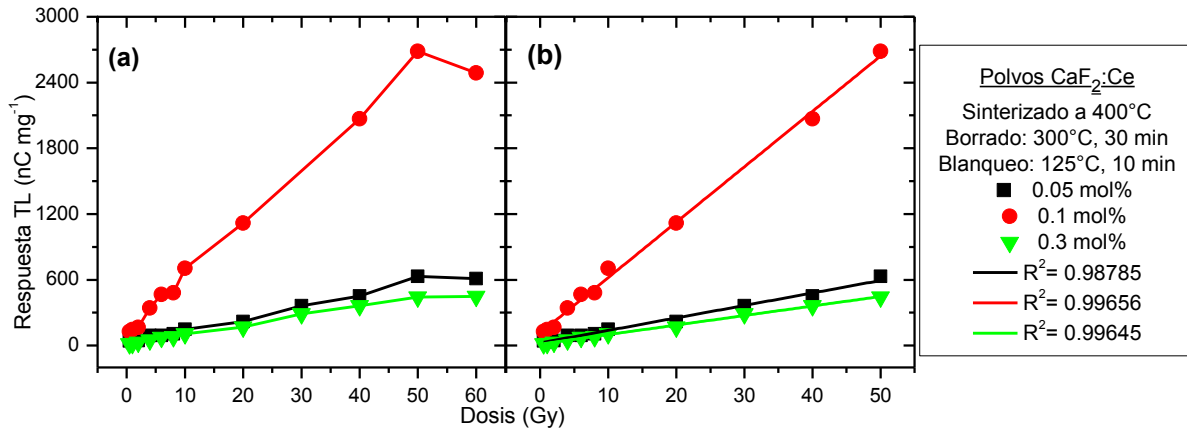


Figura 4.20. Respuesta TL en función de la dosis de los polvos policristalinos de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$. (a) Intervalo de dosis de estudio, (b) Intervalo de linealidad.

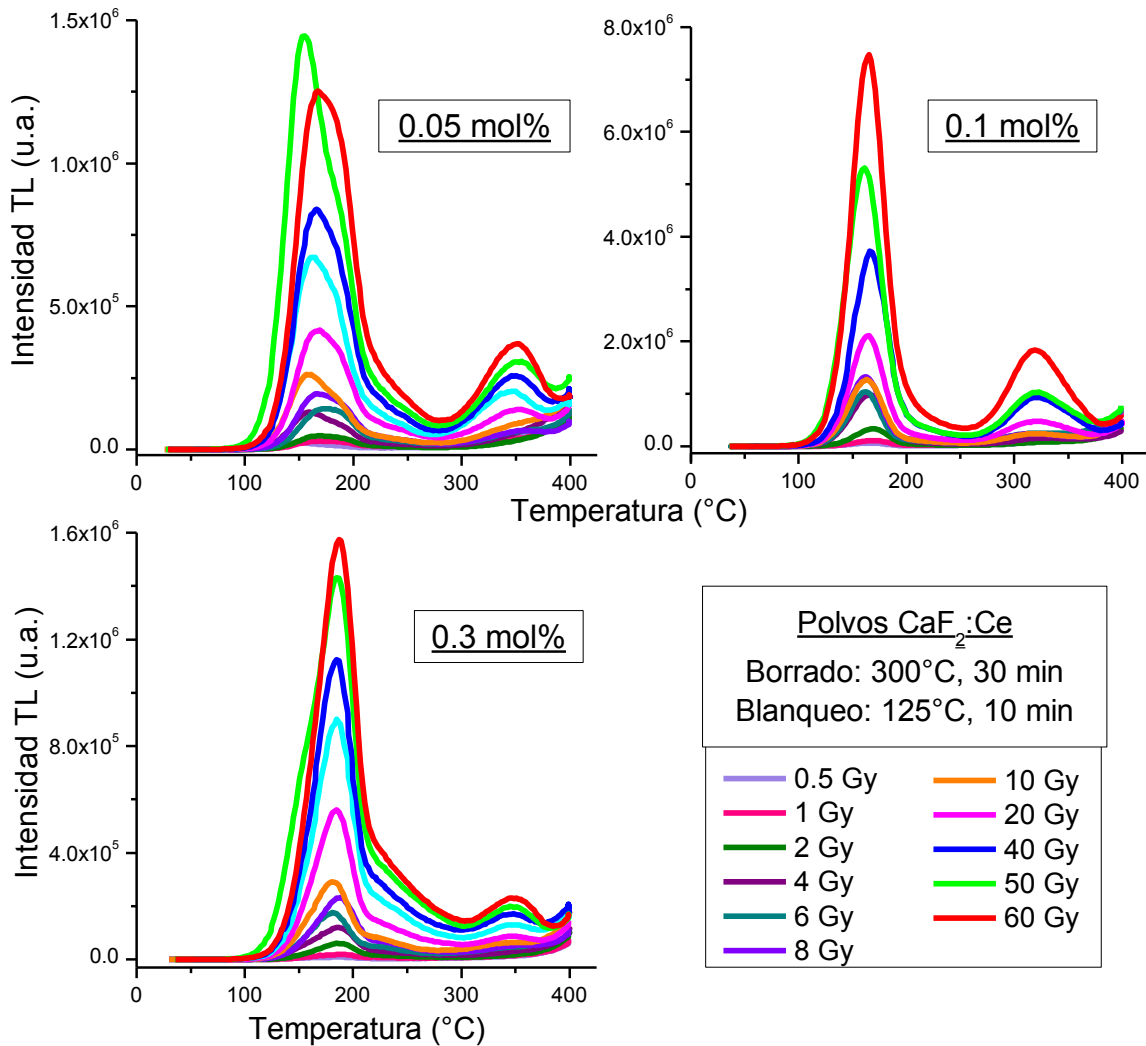


Figura 4.21. Curvas de brillo a diferentes dosis de los polvos con diferente concentración de dopante.

En la Figura 4.21 se muestran las curvas de brillo de las 3 concentraciones; se observa que la intensidad del pico principal (pico 2) aumenta conforme a la dosis y la posición de su máximo varía ligeramente. Por otro lado, se observa también que el conjunto de picos de alta temperatura incrementa y adquiere forma definida al aumentar la dosis, en este caso, la posición de su máximo prácticamente no varía de una dosis a otra.

Se estudió también la respuesta TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ de concentraciones 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol% en el intervalo de 0.5 a 250 Gy (figura 4.22) utilizando los tratamientos térmicos elegidos para las pastillas: borrado de 350°C por 30 minutos y blanqueo térmico de 125°C durante 10 minutos.

La región lineal se encontró en el intervalo de 1 a 60 Gy, posteriormente se pierde la linealidad y se llega a saturación en 150 Gy. El intervalo de linealidad se muestra en la figura 4.22.b así como las correspondientes regresiones lineales para cada concentración de dopante. La muestra que presentó mejor ajuste lineal fue la concentración 0.1 mol con coeficiente de correlación igual a 0.9979, en segundo lugar la muestra 0.2 mol% ($R^2=0.9974$), seguida de 0.3 mol% ($R^2=0.9969$) y finalmente la muestra 0.05 mol% ($R^2=0.9968$). En las pastillas, las diferentes concentraciones mostraron un orden distinto en la sensibilidad en comparación con los polvos, éste fue:

$$0.3 \text{ mol\%} > 0.1 \text{ mol\%} > 0.2 \text{ mol\%} > 0.05 \text{ mol\%}$$

El comportamiento de los picos al incrementar la dosis fue diferente al observado en los polvos: el conjunto de picos situados a alta temperatura aumentan en intensidad conforme a la dosis, se observa entonces que se trata de dos picos, uno con máximo alrededor de 315°C (pico 4) y otro en 345°C (pico 5). En el intervalo de 0.5 a 60 Gy (lineal) tanto el pico 2 como los picos 4 y 5 crecen en intensidad a la misma razón conforme aumenta la dosis. A dosis de 85 y 120 Gy el pico 2 no aumenta considerablemente en intensidad pero sí lo hacen los picos 4 y 5. El pico 2 se satura a 155 Gy, es decir, a dosis mayores a ésta ya no aumenta en intensidad mientras que los picos 4 y 5 sí.

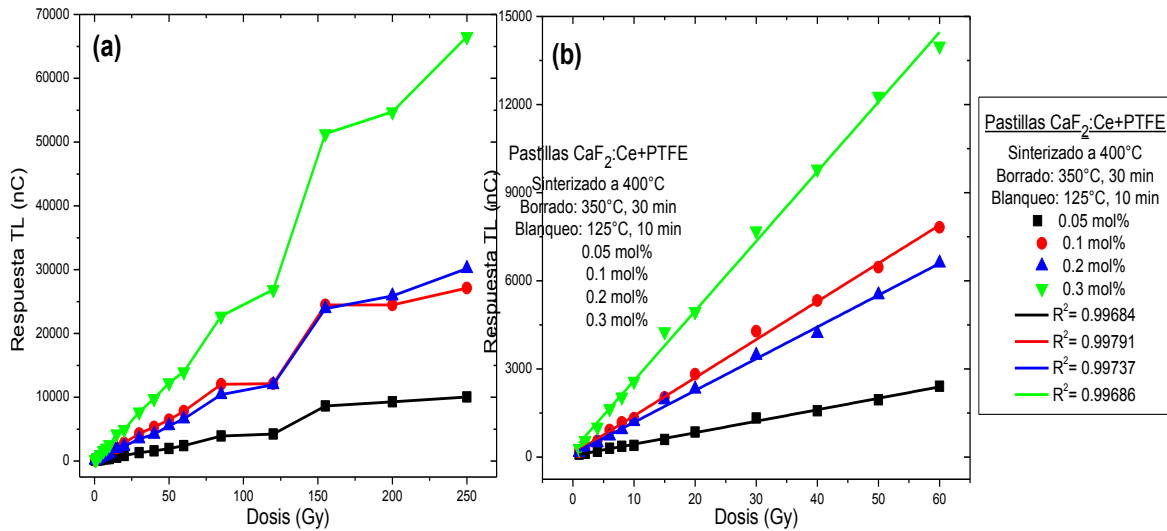


Figura 4.22. Respuesta TL en función de la dosis de las pastillas de CaF₂:Ce+PTFE. (a) Intervalo de dosis de estudio, (b) Intervalo de linealidad.

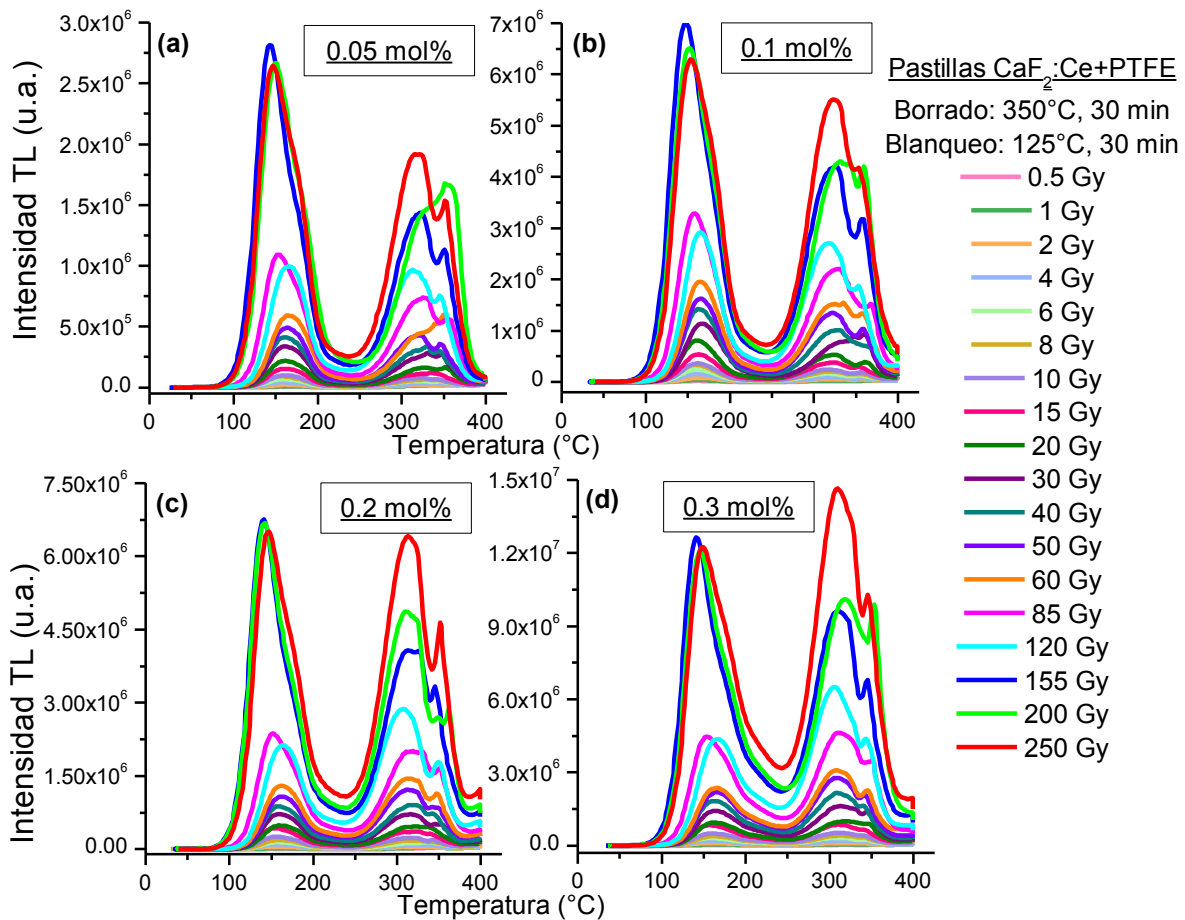


Figura 4.23. Curvas de brillo a diferentes dosis de las pastillas de CaF₂:Ce+PTFE.

Resulta de interés estudiar más a fondo los picos 4 y 5, pues como se observa en la Figura 4.22.b a dosis superiores a 150 Gy parece haber una aparente recuperación de la linealidad, que es donde la respuesta TL comienza a depender principalmente de la contribución de éstos dos picos. En ésta prueba la dosis máxima fue de 250 Gy y no se observa saturación en ellos, por lo que se necesita un estudio más detallado utilizando mayores dosis.

4.7 Reproducibilidad.

Una de las características importantes a evaluar en un material TL para fines de dosimetría es la reproducibilidad de las mediciones TL que se realizan con éste. Para evaluar esta característica, se sometió el material a 10 ciclos sucesivos de borrado-irradiación-blanqueo-lectura y se observó la variación de las respuestas TL obtenidas.

Para contrastar la reproducibilidad entre el material en polvo y en pastilla se utilizó la muestra policristalina de concentración 0.3 mol% y pastillas de concentración 0.1 mol%, pues su respuesta TL se encuentra en un intervalo similar para la dosis de prueba de 6 Gy. En el caso de las pastillas, cada ciclo se evaluó por triplicado, es decir, se utilizaron tres pastillas identificadas como A, B y C.

En la Figura 4.24 se muestran los resultados de respuesta TL del polvo en cada ciclo de lectura del policristalino de concentración 0.3 mol%, mientras que en la Figura 4.25 se presentan los resultados obtenidos para el material en pastilla con PTFE; en ésta gráfica se muestra el promedio de las lecturas TL de las tres pastillas para cada ciclo y el error estándar asociado a cada punto.

Tanto en polvo como en pastillas, el material presenta variaciones importantes en su respuesta TL de un ciclo a otro. Sin embargo, en el caso de los polvos la dispersión es mayor (%CV=16.8%) en comparación con las pastillas (%CV=11.39). En las figuras Figura 4.24 y Figura 4.25 se muestran la tendencia de la respuesta TL conforme se realizan las lecturas; en el caso de los polvos ésta

tiende a disminuir lo cual puede deberse a pérdida de masa durante la manipulación de las muestras o bien a cambios en la morfología del material (formación de agregados de polvo y/o absorción de humedad) tras el uso continuo, así como al tamaño de grano que puede provocar auto-absorción. Por otro lado, las pastillas mostraron la tendencia contraria: la respuesta TL incrementa tras realizar varios ciclos. Este comportamiento enfatiza la importancia del historial térmico del material, en nuestro caso el $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ depende fuertemente de los tratamientos térmicos previamente, lo que ocasiona la sensibilización del material aproximadamente después de 7 veces de uso.

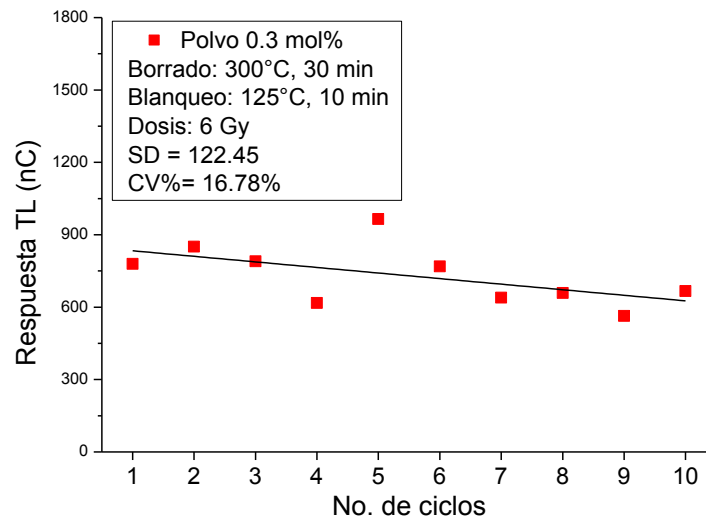


Figura 4.24. Reproducibilidad de la respuesta TL del $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ policristalino.

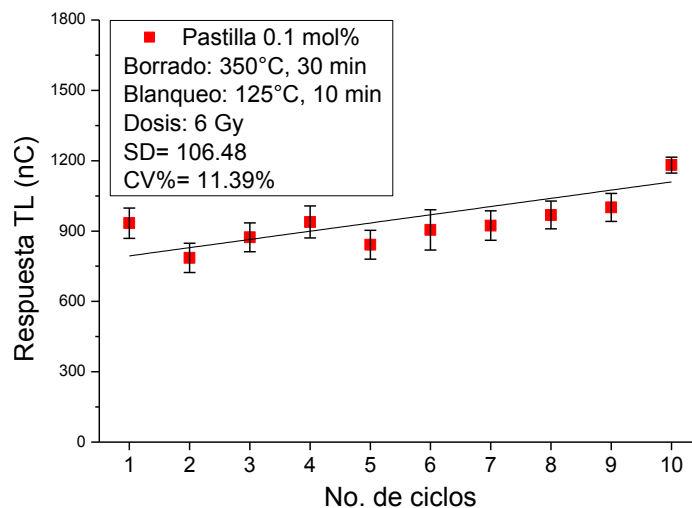


Figura 4.25. Reproducibilidad de la respuesta TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$.

Para dar una idea más clara de los datos, la prueba de repetibilidad se realizó por triplicado para las pastillas con la finalidad entender mejor el comportamiento del material embebido en teflón, pues esta presentación es más común para su uso como dosímetro.

Para considerar un sistema TL como reproducible cada dosímetro incluido en la prueba debe cumplir [Furetta, 2003]:

$$CV_i \leq 5\% \quad (36)$$

Este coeficiente de variación CV_i está dado por:

$$CV_i = \frac{\sigma_i}{m_i} \quad (37)$$

Donde σ_i y m_i son la desviación estándar y el promedio de los valores, en este caso, de la respuesta TL en los 10 ciclos de lectura para el dosímetro i . A continuación se presenta la variación en la respuesta TL para cada pastilla utilizada.

Respuesta TL [nC]			
Ciclo	Pastilla A	Pastilla B	Pastilla C
1	1061.461	860.415	878.491
2	909.341	713.555	733.609
3	994.213	793.988	832.580
4	1072.691	848.758	894.222
5	964.164	774.655	785.739
6	769.697	880.261	1064.180
7	867.000	854.674	1048.382
8	909.350	908.761	1086.940
9	945.490	937.721	1120.279
10	1155.039	1139.799	1248.883
m_i	964.845	871.259	969.331
σ_i	111.651	115.032	167.291
%CV_i	11.572	13.203	17.258

Tabla 4.2. Resultados de la prueba de reproducibilidad del sistema TL utilizando pastillas de $CaF_2:Ce+PTFE$ de concentración 0.1 mol% irradiadas a 6 Gy.

Como se observa en la Tabla 4.2, para ninguna de las pastillas utilizadas en la prueba se cumple con la condición impuesta en la ecuación (36), aunque los valores obtenidos cercanos a 12% del coeficiente CV_i son altos lo que indica que este material todavía se puede mejorar.

4.8 Respuesta TL en función de la razón de calentamiento.

La razón o tasa de calentamiento, β , es una variable que puede y debe controlarse durante una medición TL, más aún si de dosimetría se trata. En la literatura existe una gran cantidad de trabajos acerca de la influencia de la razón de calentamiento en la respuesta de los materiales dosimétricos termoluminiscentes. Trabajos como los de Gorbics *et al.* (1969), Taylor y Lilley (1982) y Kitis *et al.* (1993) señalan que la respuesta TL integrada y la intensidad TL del pico en la curva de brillo son afectados por la velocidad de calentamiento y por consiguiente los cambios en esta variable pueden tener relevancia en la determinación de parámetros cinéticos tales como la profundidad de la trampa, E , y el factor de frecuencia, s . Por otro lado, también se ha mostrado que en algunos fósforos termoluminiscentes la respuesta TL no se ve influenciada por la velocidad de calentamiento [e.g. Abtahi *et al.*, 1986; Pradhan *et al.*, 1996]. Aunque el tema aún sigue siendo objeto de discusión, es claro que tal influencia es diferente de material a material por lo que debe ser evaluada en cada caso particular.

En aplicaciones de dosimetría de la radiación resulta de suma importancia conocer si existe influencia de la razón de calentamiento en la respuesta TL del material determinado [Cruz-Zaragoza *et al.*, 2010] puesto que la dosis absorbida por un medio, en la mayor parte de los casos, es estimada a partir de su dependencia con la respuesta TL integrada o con la intensidad TL de un pico de brillo de interés (pico dosimétrico). En caso de existir tal dependencia, es necesario considerarla para evitar errores la estimación de la dosis.

Para evaluar esta característica del material, se obtuvieron las curvas de brillo de las muestras de diferentes concentraciones utilizando en cada ocasión

diferente razón de calentamiento. Se realizaron dos series de esta prueba: en la primera, las curvas de brillo se obtuvieron inmediatamente después de la irradiación, es decir, sin brindar ningún tratamiento térmico post-irradiación; y la segunda, usando un blanqueo térmico de 125°C durante 10 minutos en el horno.

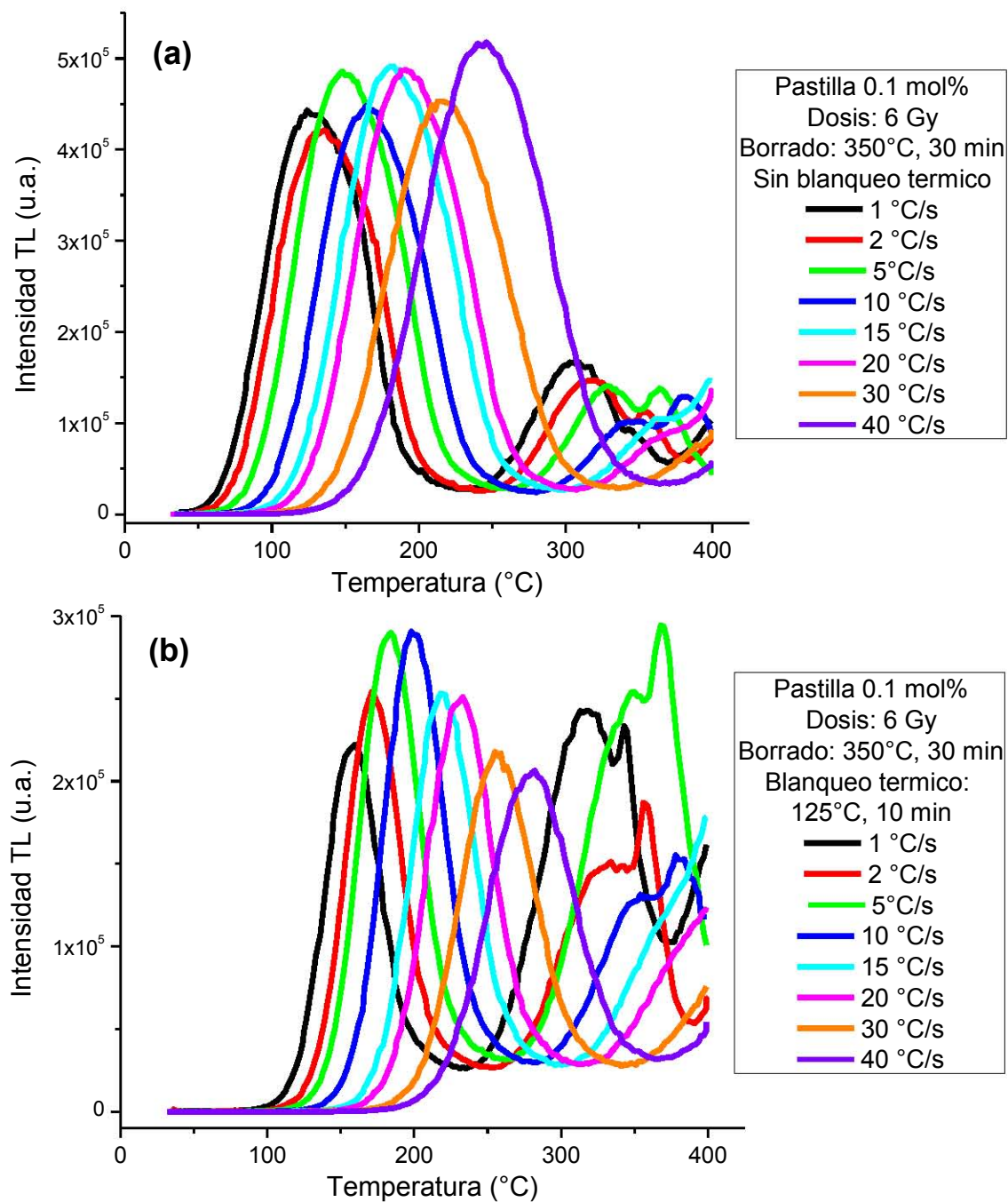


Figura 4.26. Curvas de brillo de las pastillas 0.1mol% obtenidas a diferentes tasas de calentamiento. (a) Curvas sin blanqueo térmico y (b) Curvas con blanqueo térmico de 125°C por 10 minutos.

De forma general, todas las concentraciones muestran la misma tendencia en su comportamiento, por lo que en la Figura 4.26 se presentan las curvas de brillo de la muestra 0.1 mol% como representativas del resto de las muestras.

En la Figura 4.27 se presenta la variación de la temperatura de los picos de brillo con la razón de calentamiento. Como se esperaba [Kitis *et al.*, 1993] la temperatura del pico se desplaza hacia temperaturas mayores conforme aumenta la razón de calentamiento; ésta tendencia se observa para ambos picos y tanto para las curvas obtenidas sin blanqueo térmico como con blanqueo, aunque se observa que para el pico 2, la razón con la que cambia T_M es mayor con el blanqueo térmico, mientras que para el pico 4 ésta razón es muy similar para ambos casos. El máximo del pico 4 deja de ser observable cuando la velocidad de calentamiento es igual o mayor a 20°C s^{-1} , a excepción de la muestra 0.3 mol% en que aún éste se observa cuando $\beta=30^\circ\text{C s}^{-1}$.

La respuesta integrada TL en función de la tasa de calentamiento se muestra en la Figura 4.28. En las curvas sin blanqueo térmico se observa un incremento de la respuesta TL al incrementar la razón de calentamiento mientras que sin blanqueo térmico la respuesta TL tiende a disminuir conforme aumenta β . En ambos casos ésta variación es más pronunciada conforme aumenta la concentración de dopante. La tendencia observada en el segundo caso (sin blanqueo térmico) es congruente con la teoría TL: conforme aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de que ocurran transiciones no radiativas que compiten con las transiciones radiativas por lo que la eficiencia luminiscente disminuye y se observa una disminución en la respuesta TL (efecto conocido como *thermal quenching*). El desplazamiento de los picos a temperaturas mayores debido al aumento de la razón de calentamiento incrementa la contribución de las transiciones no radiativas [Gorbics *et al.*, 1969, Kitis *et al.*, 1993]. Sin embargo, éste mismo desplazamiento a temperaturas mayores nos hace “perder” la información referente al pico 4 por lo que es de esperarse tal variación en la respuesta TL.

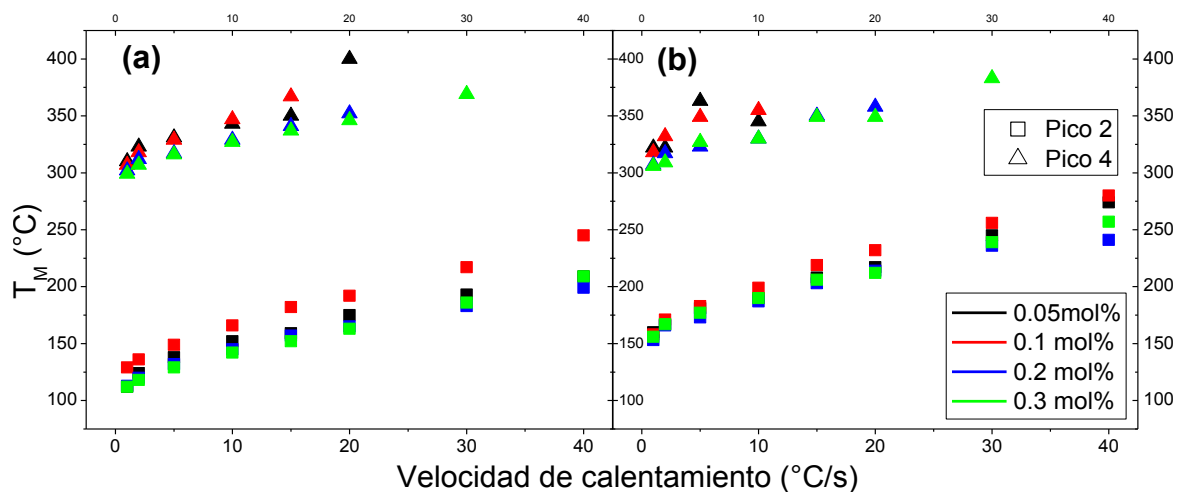


Figura 4.27. Incremento de la temperatura de intensidad máxima, T_M , de los picos de brillo al aumentar β . (a) Sin blanqueo térmico, (b) Con blanqueo térmico de 125°C por 10 min.

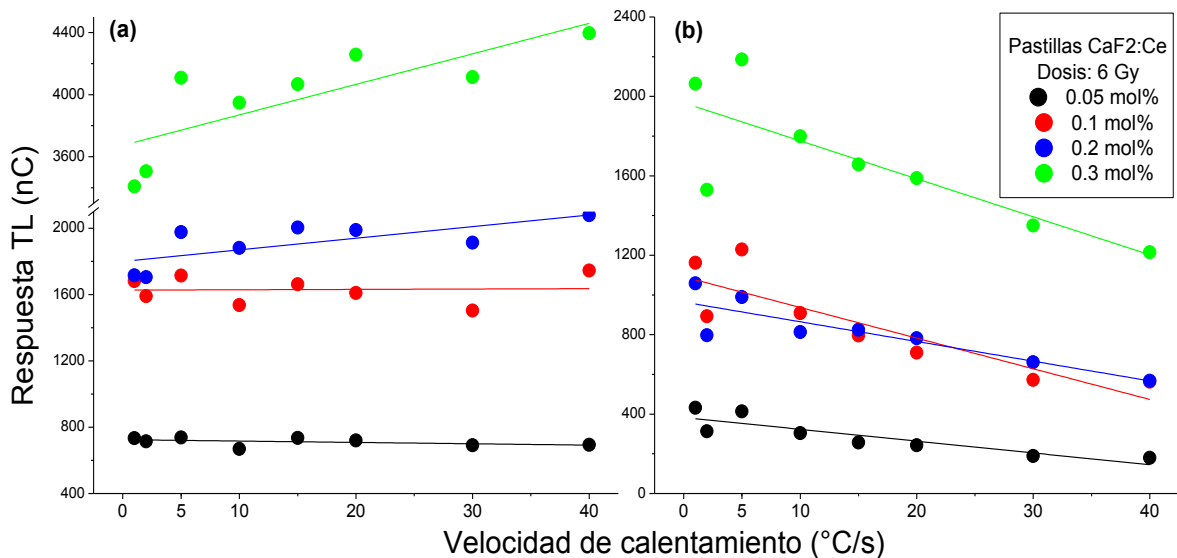


Figura 4.28. Respuesta TL en función de β . (a) Muestras sin blanqueo térmico, (b) con blanqueo térmico de 125°C por 10 minutos.

Con la finalidad de observar mejor el efecto de la razón de calentamiento en la curva de brillo, conviene prestar atención a parámetros que brindan información de cómo cambia la forma del pico de brillo, es decir, su altura (intensidad máxima TL, I_M) y ancho (FWHM¹⁰).

¹⁰ Ancho a la mitad del máximo, *full width at half maxima*.

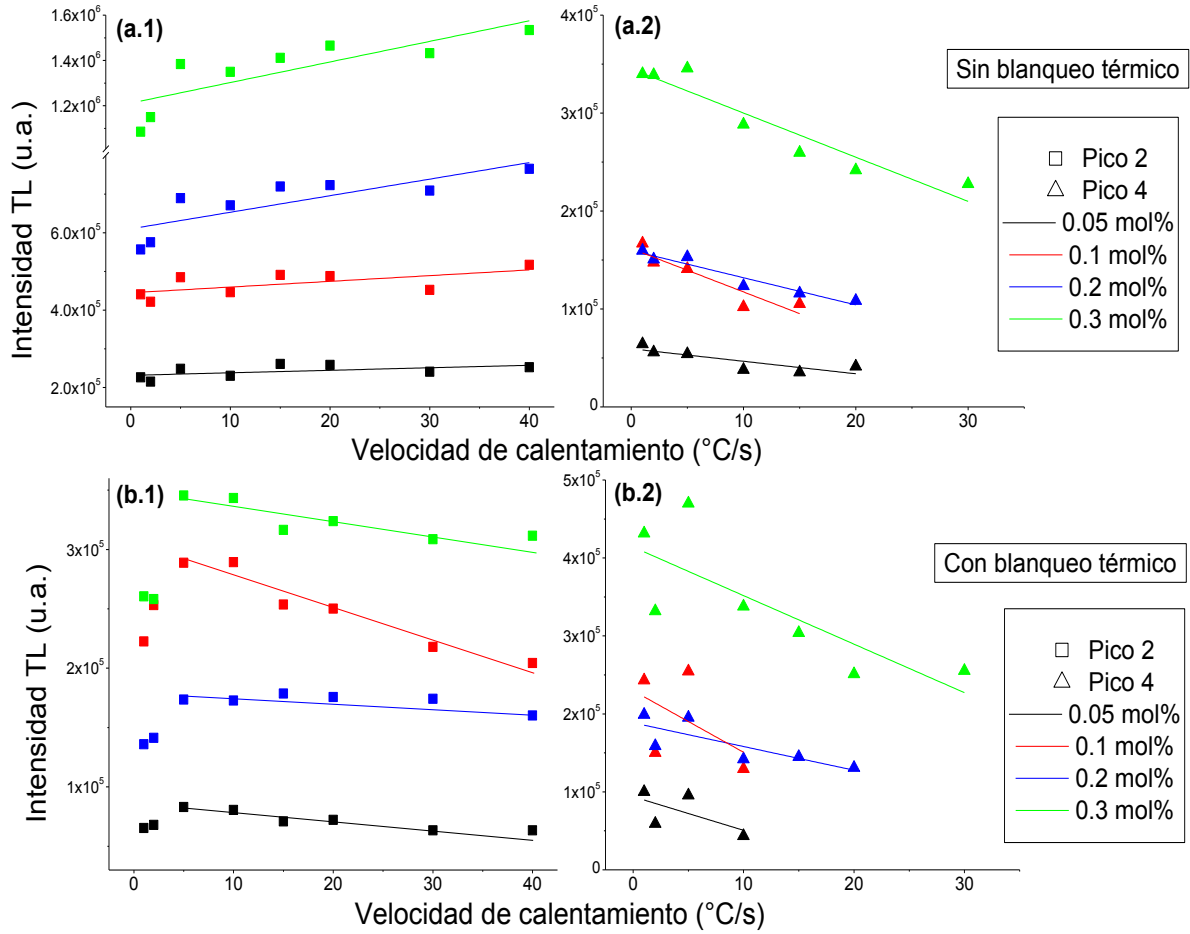


Figura 4.29. Intensidad TL de los picos de brillo a diferentes razones de calentamiento. (a) Sin blanqueo térmico, (b) Con blanqueo térmico de 125°C durante 10 min.

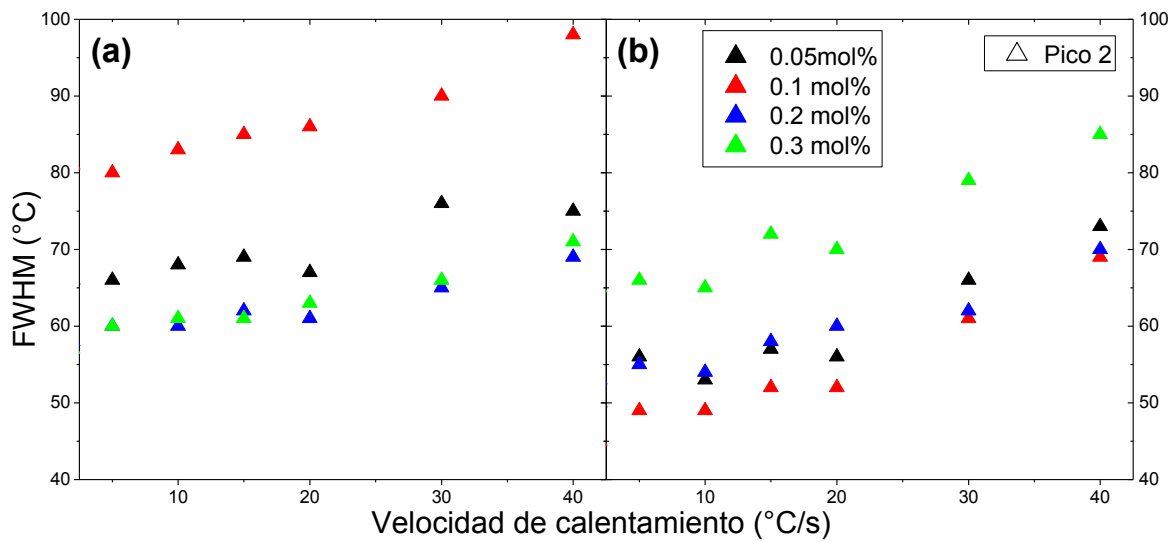


Figura 4.30. Variación del ancho FWHM del pico en función de la razón de calentamiento.

La Figura 4.29 muestra la variación de la intensidad TL de los picos 2 y 4 en función de la velocidad de calentamiento. El pico 2 en las lecturas sin blanqueo térmico (Figura 4.29.a.1) incrementa en intensidad conforme aumenta β . Con blanqueo térmico (Figura 4.29.b.1), a razones de calentamiento de 1 y 2°C s⁻¹ se observan los menores valores de I_M , a 5°C s⁻¹ se alcanza el valor máximo de intensidad y ésta posteriormente disminuye conforme aumenta β . Como se observa en las Figura 4.29.a.2 y b.2, la intensidad del pico 4 con y sin blanqueo en ambos casos disminuye al aumentar la tasa de calentamiento. Éste comportamiento “anómalo” del pico 2 en las curvas sin blanqueo térmico puede deberse a procesos complejos de recombinación de dipolos y agregados involucrados durante la adquisición de la lectura TL [Cruz-Zaragoza *et al.*, 2011; Ogundare *et al.*, 2005]. El hecho de que tal comportamiento no se observe al brindar un tratamiento de blanqueo sugiere la presencia de defectos que contribuyen a la primera parte de la curva, es decir, a más bajas temperaturas; al brindar un calentamiento a la muestra previo a la lectura, éstos defectos se recombinan (o en el caso de tratarse de cúmulos éstos se disgregan) y ya no participan en la emisión luminiscente que se registra durante la obtención de la curva de brillo. Para precisar la naturaleza de los defectos involucrados en el fenómeno TL es necesario llevar a cabo otro tipo de mediciones y realizar estudios más a profundidad.

Por otro lado, es posible observar el ensanchamiento del pico de brillo al incrementar la tasa de calentamiento (ver Figura 4.30). A tasas de calentamiento bajas esta variación no es muy grande, sin embargo a razones de calentamiento de 30 y 40°C s⁻¹ el efecto ya es considerable: en el caso de la concentración 0.1 mol% el incremento del ancho del pico es de 59% y 24%, con y sin blanqueo térmico, respectivamente.

4.9 Desvanecimiento de la señal TL en el tiempo (fading).

Se conoce como *fading* al decaimiento de la señal TL de un fósforo TL (que ha sido expuesto a la radiación ionizante) debido a la liberación no intencionada

de los electrones atrapados en diferentes niveles durante el proceso de ionización. La energía necesaria para liberar éstos electrones puede ser adquirida mediante estimulación térmica o estimulación luminosa con cierta longitud de onda. Asimismo, dependiendo de la naturaleza del material TL, en el proceso de *fading* pueden estar involucrados procesos más complejos como los de transferencia de carga, auto-dosis (*self-dose*), entre otros. En aquellos materiales TL que presentan picos de brillo a baja temperaturas, se espera un alto desvanecimiento de la señal TL debido a las trampas pocos profundas susceptibles de ser despobladas incluso a temperatura ambiente, como es el caso del material estudiado en el presente trabajo.

Para evaluar la magnitud del desvanecimiento en la señal TL se utilizaron pastillas de los lotes E (concentraciones 0.05, 0.1 y 0.2 mol%) y D (0.3mol%). Las mediciones se hicieron por duplicado; el tratamiento de borrado fue de 350°C durante 30 minutos y se utilizó una dosis de 20 Gy. Con la finalidad de disminuir el *fading* del material, se brindó tratamiento térmico post-irradiación y posteriormente las muestras se almacenaron en oscuridad y temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante un cierto tiempo t , se utilizaron lapsos de tiempo de entre 0 horas y 3 meses.

Las muestras estudiadas presentaron todas la misma tendencia por lo que en la Figura 4.31 se muestran sólo las curvas de brillo de las pastillas de concentración 0.1 y 0.3 mol%. Se observa que de forma general con el paso del tiempo disminuye la intensidad de los picos 2 y 4, sin embargo, se observaron datos (por ejemplo 6 horas, 10 días y 30 días) en los que la intensidad TL aumentó incluso a valores mayores al tiempo de referencia cero, con éste aumento en la intensidad TL de alguno de los picos, se observó también un incremento en la respuesta integrada TL, tal comportamiento de algunos materiales, incluido el CaF₂, se encuentra reportado en la literatura [e.g. McKeever *et al.*, 1995] y se le conoce como *fading anómalo*. En algunas mediciones se observó también que al disminuir la intensidad del pico 2 aumentó la intensidad del pico 4, lo que sugiere un proceso de transferencia de carga, por lo que es preciso

realizar otras pruebas para estudiar más en detalle tal comportamiento que resulta interesante.

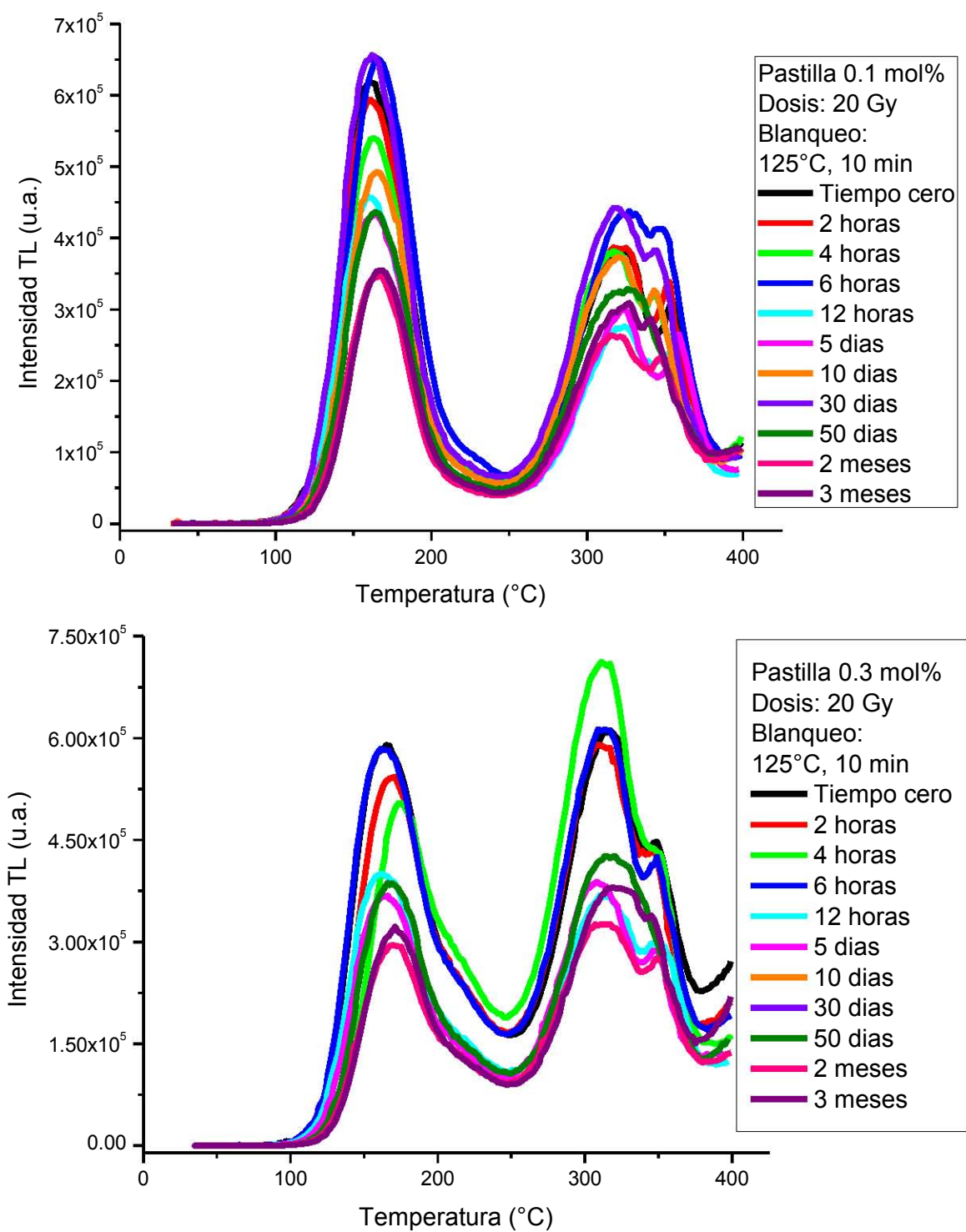


Figura 4.31. Curvas de brillo de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ a diferentes tiempos de almacenamiento en oscuridad y a temperatura ambiente.

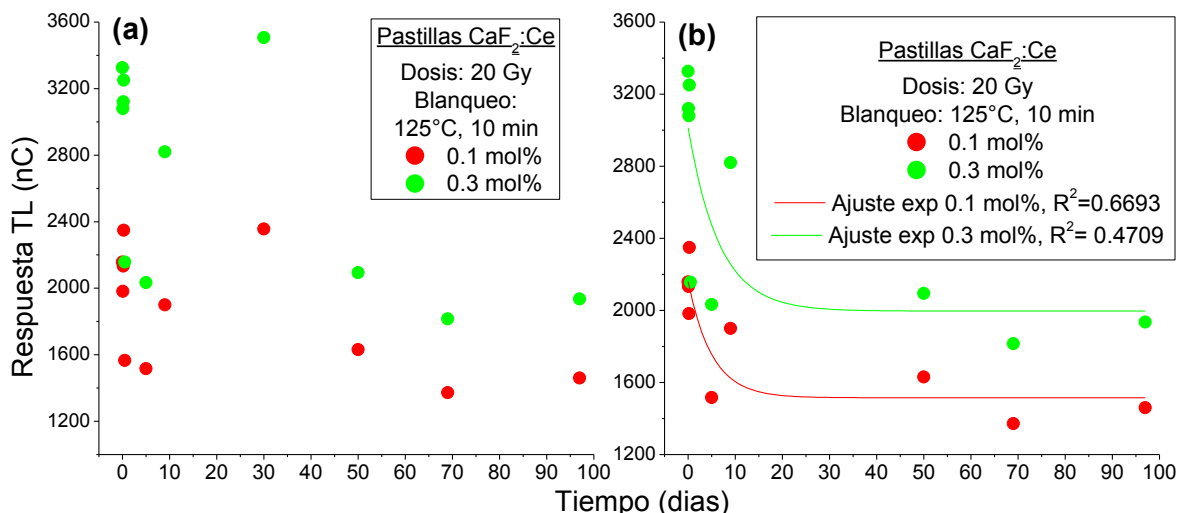


Figura 4.32. Decaimiento de la señal TL en función del tiempo. (a) Resultados experimentales, (b) Ajuste exponencial de los datos experimentales.

En la Figura 4.32.a se muestran los datos experimentalmente obtenidos de la respuesta TL en función del tiempo. Se realizó un ajuste exponencial utilizando sólo los datos experimentales que brindarán una mejor curva (Figura 4.32.b), aún así, debido a la dispersión de los datos los valores de R^2 fueron de 0.6693 y 0.4709, respectivamente. La forma de la curva obtenida está descrita por la siguiente ecuación:

$$y = y_0 + A_0 e^{-x/t} \quad (38)$$

En la Tabla 4.3 se resumen los parámetros de la ecuación (38) correspondientes a las curvas obtenidas en el ajuste exponencial.

Muestra	y_0	A	t
0.1 mol%	1515.30	643.51	5.07
0.3 mol%	1996.18	1017.22	6.59

Tabla 4.3. Parámetros del ajuste exponencial de la respuesta TL en función del tiempo.

Por otro lado, se observó que la disminución en la intensidad TL es más rápida al aumentar la concentración de dopante. En la Tabla 4.4 se muestra el porcentaje de disminución en la respuesta TL de las 4 concentraciones analizadas.

Disminución de la respuesta TL (%)				
Tiempo	0.05 mol%	0.1 mol%	0.2 mol%	0.3 mol%
0 horas	0.0	0.0	0.0	0.0
2 horas	3.1	1.5	3.7	5.0
4 horas	11.5	7.3	5.3	7.1
12 horas	<u>32.3</u>	<u>27.3</u>	<u>33.2</u>	<u>36.4</u>
5 días	34.4	28.1	42.0	39.3
50 días	22.3	24.2	36.1	35.8
2 meses	35.8	35.8	41.4	46.4
3 meses	21.9	32.5	42.7	40.9

Tabla 4.4. Disminución porcentual de la respuesta TL en el tiempo.

La mayor disminución en la respuesta TL se observa durante las primeras 12 horas siendo aproximadamente del 30%, transcurrido este lapso de tiempo la razón con que se desvanece la señal disminuye al punto en que al cabo de 50 días puede decirse que la respuesta TL permanece constante, sin embargo para asegurar esto es necesario realizar pruebas a mayores plazos de tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que el *fading* en este material es considerablemente alto aún en comparación con otros fósforos TL basados en CaF_2 que exhiben un fuerte decaimiento en su señal TL: el $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (TLD-200) presenta una disminución del 25% durante el primer mes sin ningún tratamiento térmico post-irradiación [Binder y Cameron, 1969]; el $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300) presenta una disminución del 40% en los primeros 25 días [Furetta y Lee, 1983] y el $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ de 15% en las primeras dos semanas. Se ha reportado para éstos tres materiales que el decaimiento del 10% se observa durante las primeras 24 horas.

En comparación con el $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ nanoestructurado el *fading* del material estudiado en este trabajo es también es alto, pues el primero muestra una pérdida de 14% de la señal TL durante los primeros treinta días y después de este tiempo el *fading* es prácticamente despreciable [Zahedifar *et al.*, 2013].

4.1 Cálculo de parámetros cinéticos: Energía de activación y factor de frecuencia.

La curva de brillo obtenida durante un experimento de termoluminiscencia es la representación de la intensidad luminiscente emitida por el material en función del aumento en la temperatura; la posición, forma e intensidad de cada uno de los picos de brillo está asociada a varios parámetros cinéticos TL. Con la finalidad de estudiar el fenómeno de termoluminiscencia, es necesario calcular algunos de éstos parámetros cinéticos, principalmente la energía de activación (E) o profundidad de la trampa, y el factor de frecuencia (s).

El análisis de la estructura de las curvas de brillo puede hacerse teóricamente o experimentalmente. Existe gran variedad de métodos que utilizan los datos obtenidos de un experimento de termoluminiscencia, entre ellos encontramos aquellos basados en el decaimiento de la fosforescencia, diferentes velocidades de calentamiento, forma de la curva de brillo, métodos basados en el área debajo la curva de brillo, método de levantamiento inicial (*Initial Rise Method*), entre otros (Furetta, 2003).

En éste trabajo, el cálculo de E y s se llevó a cabo utilizando el método de levantamiento inicial, el cual fue inicialmente propuesto por Garlick y Gibson [Garlick y Gibson, 1948] que es aplicable para cinética de cualquier orden y se basa en el análisis del intervalo de baja temperatura del pico de brillo; en éste intervalo la cantidad de electrones atrapados puede asumirse como constante y su dependencia con la temperatura puede considerarse despreciable como una primera aproximación del cálculo.

Considerando el caso de cinética de primer orden, la intensidad TL en función de la temperatura está descrita por la ecuación de Randall-Wilkins (ver sección 2.4.2.2.):

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad (39)$$

A una temperatura $T_C \leq T_M$ (donde T_C corresponde a la temperatura en que la intensidad I_C es aproximadamente el 15% del valor de la intensidad máxima), el primer término exponencial de la ecuación anterior incrementa mientras que el segundo término permanece con un valor cercano a la unidad. A temperatura donde $T > T_C$ el segundo término disminuye y la competencia entre ambos términos resulta en el máximo de la intensidad T_L . Con ésta suposición, mientras el segundo término permanece con valor de 1, la emisión termoluminiscente puede ser descrita por:

$$I_{TL} = s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (40)$$

De esta manera, al graficar el logaritmo de la intensidad T_L contra el inverso de la temperatura (dada en Kelvin) se obtiene una línea recta de pendiente $-E_t/k$, y de ahí el valor de la energía de activación puede ser evaluado.

Al integrar la ecuación (39) e igualándola a cero, se obtiene:

$$\frac{\beta E}{k T_M^2} = s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (41)$$

Una vez calculado el valor de E para el pico T_L de interés, es posible calcular el factor de frecuencia s utilizando la ecuación (6) considerando la temperatura de intensidad T_L máxima del pico de brillo en estudio, k es la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV K^{-1}) y β es la razón de calentamiento igual a $2^\circ C s^{-1}$.

Para calcular los parámetros cinéticos se utilizaron las curvas obtenidas en el experimento de blanqueo térmico en el cual es posible observar de manera diferenciada los picos que componen la curva de brillo (Figura 4.16). Para evaluar E y s del pico 1 se utilizó como referencia la curva sin blanqueo térmico, con blanqueo térmico de $50^\circ C$ y $75^\circ C$. Asimismo se evaluó el pico 2 utilizando la curva de blanqueo de $125^\circ C$, mientras que para evaluar el pico 4 se utilizaron las curvas de blanqueo de $250^\circ C$ y $300^\circ C$ (en el caso de la muestra de concentración 0.3 mol% se utilizaron las curvas con blanqueo térmico de $275^\circ C$ y $300^\circ C$).

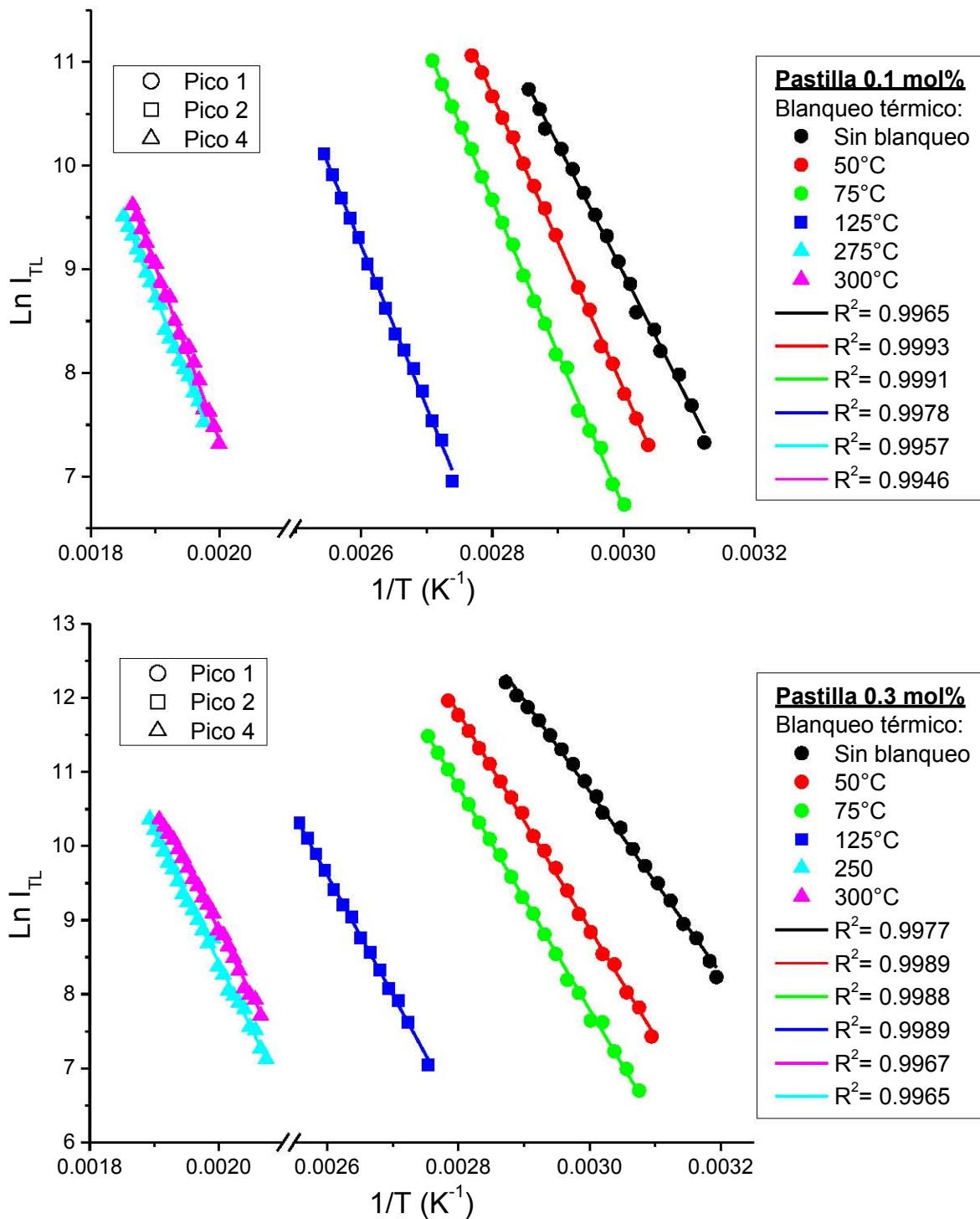


Figura 4.33. Determinación de la energía de activación de los picos de brillo observados en el blanqueo térmico utilizando el método de levantamiento inicial

Muestra	T _{blanqueo} [°C]	Pico	T _{Máx} [°C]	E [eV]	s [s ⁻¹]
0.3 mol%	0	1	123	1.06	6.43 x10 ¹⁴
	50	1	124	1.26	2.17 x10 ¹⁷
	75	1	126	1.29	5.43 x10 ¹⁷
	125	2	153	1.39	7.32 x10 ¹⁷
	250	4	312	1.52	1.80 x10 ¹⁴
	300	4	310	1.47	7.11 x10 ¹³
0.1 mol%	0	1	130	1.07	5.53 x10 ¹⁴
	50	1	131	1.22	4.21 x10 ¹⁶
	75	1	134	1.27	1.45 x10 ¹⁷
	125	2	156	1.34	1.44 x10 ¹⁷
	250	4	323	1.23	2.51 x10 ¹¹
	300	4	322	1.46	2.87 x10 ¹³

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos de las pastillas de concentración 0.1 y 0.3 mol% calculados de las curvas de brillo obtenidas del análisis de blanqueo térmico.

En la figura 4.33 se presentan los gráficos de Ln (I_{TL}) contra 1/T, con cada recta obtenida se realizó una regresión lineal para conocer el valor de la pendiente y consecuentemente la energía de activación del pico en cuestión. En la Tabla 4.5 se resumen los parámetros cinéticos calculados de las muestras de concentración 0.1 mol% y 0.3 mol%.

Como se observa en la tabla 4.5, la energía de activación se incrementa conforme el pico se observa a mayor temperatura, estos resultados son de esperarse considerando que las trampas más profundas requieren de una mayor energía de activación y éstas son las responsables de los picos de mayor temperatura. Los valores de energía de activación calculados para los picos 1, 2 y 4 (1.2, 1.4 y 1.5 eV, respectivamente) son similares a los reportados por Maghrabi y Arafah [Maghrabi y Arafah, 2003] para una muestra de CaF₂ dopada con 0.1 mol% de cerio. Asimismo, se observa que los valores de factor de frecuencia poseen valores más altos a lo esperado para sólidos cristalinos (entre 10¹³ a 10¹⁵ s⁻¹), sin embargo, ésta situación ha sido reportada para el material nanoestructurado [Zahedifar et al., 2013].

Adicionalmente, se utilizaron las curvas de brillo obtenidas en la prueba de *fading* para corroborar el valor de los parámetros cinéticos del pico 2 (figura 4.34).

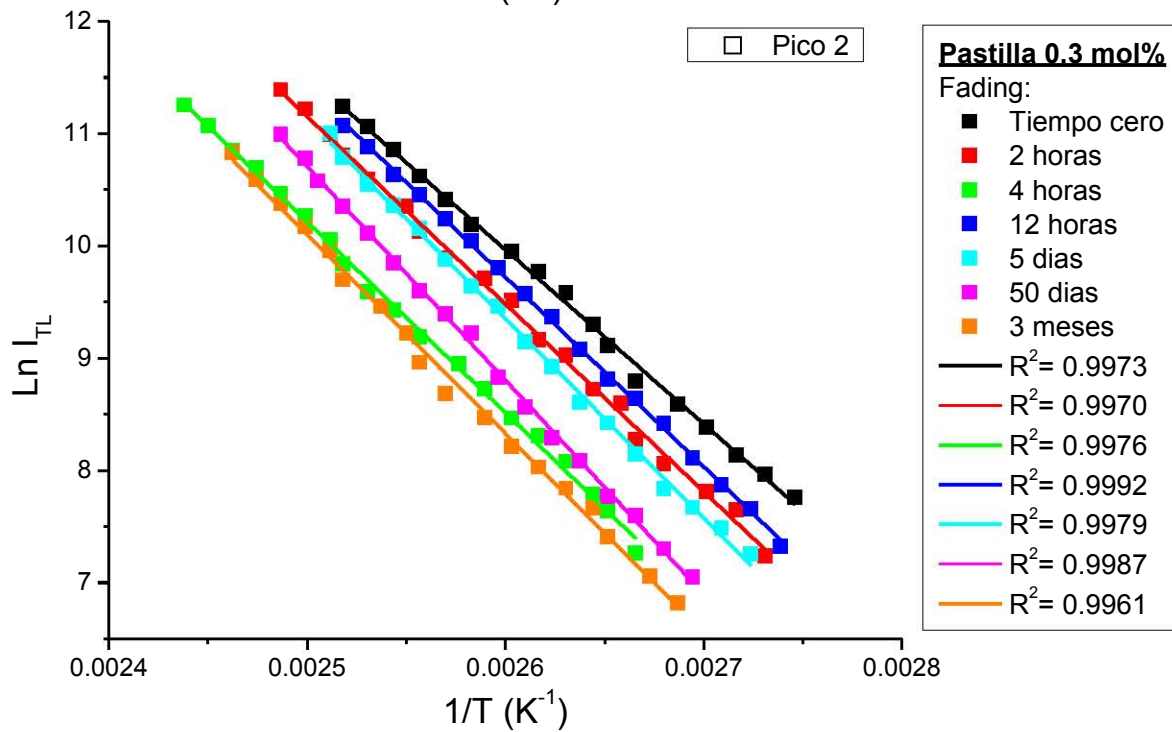
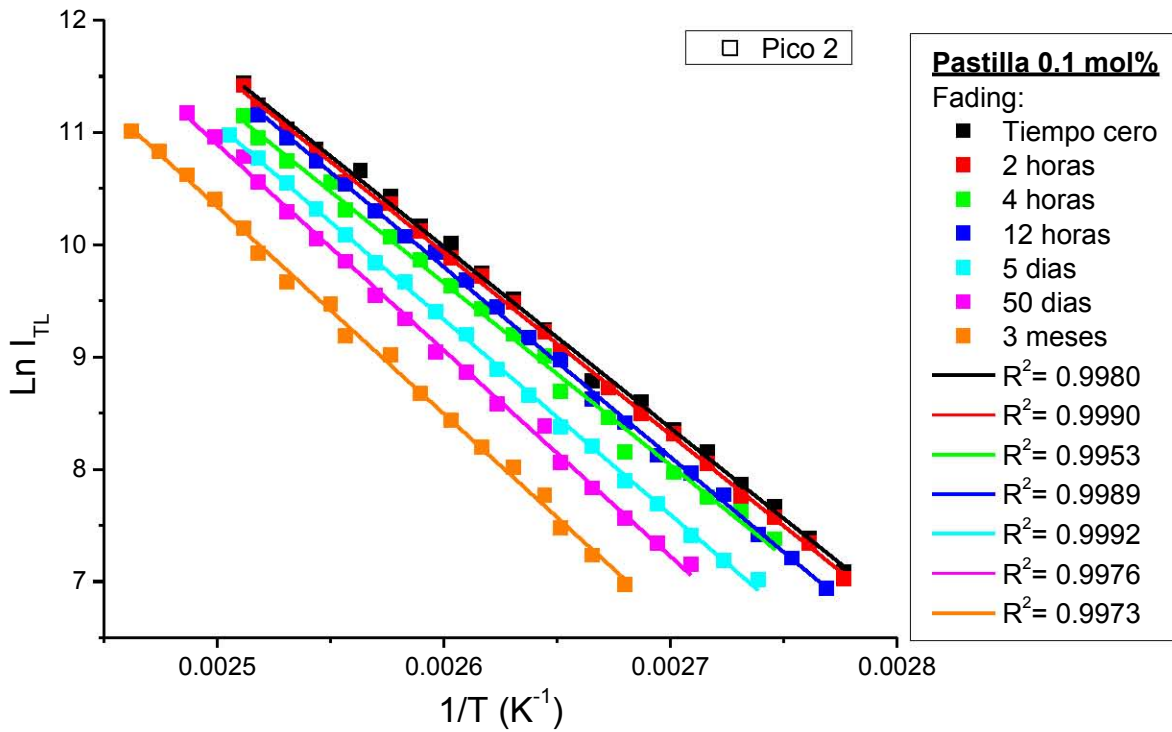


Figura 4.34. Determinación de la energía de activación del pico 2 por el método de levantamiento inicial utilizando los datos de la prueba de fading, a diferentes tiempos de almacenamiento y a temperatura ambiente.

Muestra	Tiempo	Pico	$T_{M\acute{a}x}$ [°C]	E [eV]	s [s^{-1}]
0.3 mol%	0 horas	2	164	1.34	5.90×10^{16}
	2 horas	2	168	1.44	6.56×10^{17}
	4 horas	2	174	1.47	8.07×10^{17}
	12 horas	2	162	1.45	1.73×10^{18}
	5 días	2	164	1.53	1.14×10^{19}
	50 días	2	167	1.64	1.70×10^{20}
	3 meses	2	170	1.53	6.01×10^{18}
0.1 mol%	0 horas	2	160	1.39	3.66×10^{17}
	2 horas	2	162	1.40	3.72×10^{17}
	4 horas	2	162	1.40	3.95×10^{17}
	12 horas	2	160	1.46	2.37×10^{18}
	5 días	2	163	1.50	5.26×10^{18}
	50 días	2	164	1.58	4.63×10^{19}
	3 meses	2	167	1.59	4.29×10^{19}

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de las pastillas de concentración 0.1 y 0.3 mol% calculados de las curvas de brillo obtenidas del análisis fading.

Debido a que al cabo de 3 meses el pico 2 no se desvaneció por completo, no se utilizaron tales datos para calcular los parámetros del pico 4. En la Figura 4.34 se muestran los gráficos de $\ln(I_{TL})$ contra $1/T$ obtenidos con las curvas de la prueba de fading.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de E y s calculados a diferentes tiempos de almacenamiento (0 horas hasta 3 meses). Se observa que la energía de activación calculada para tiempos cortos de decaimiento es muy cercana a la calculada para el pico 2 con los datos de blanqueo térmico. La variación en las energías de activación y el desplazamiento de T_M hacia valores ligeramente mayores, sugiere que la curva de brillo se compone de picos TL traslapados que también deben estudiarse más a detalle.

Capítulo 5. Conclusiones.

Se logró sintetizar el CaF_2 impurificado con iones de Ce a distintas concentraciones y distintos tratamientos de sinterizados ($400\text{-}900^\circ\text{C}$). Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX) mostrando una fuerte influencia de los tratamientos térmicos en el grado cristalino del material, a mayor temperatura de sinterizado mayor fueron la intensidad de las reflexiones del difractograma de los picos asociados a la fluorita.

Se analizó también por DRX el efecto de la distinta concentración de dopante Ce (0.05, 0.1, 0.3, 0.5 mol%) en las fases presentes en las muestras. Se observó que el perfil de los difractogramas es esencialmente el mismo para todas las concentraciones, salvo por la cantidad de carbonato de calcio presente. Sin embargo, la mejor concentración por su intensidad fueron las de 0.05 y 0.1 mol%. La elección tanto del tratamiento de sinterizado y el tratamiento térmico adecuados fueron muy importantes en este material para lograr buena sensibilidad ante la radiación gamma y lograr medidas TL reproducibles.

Se prepararon muestras del CaF_2 tanto en forma de polvo como en pastillas prensadas. Para las medidas termoluminiscentes (TL) de muestras en polvo, primero se definió el protocolo de tratamiento térmico a las muestras. Se realizaron tratamientos térmicos pre-irradiación a distintas temperatura ($100\text{-}400^\circ\text{C}$) del CaF_2 dopado con Ce a concentraciones distintas (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol%) y las muestras fueron irradiada a una dosis de prueba de 1 Gy con gammas de ^{60}Co . Para las concentraciones 0.05, 0.1 y 0.3 mol% el tratamiento a 400°C produce la mayor intensidad en el pico TL principal, mientras que las preparaciones de 0.2 y 0.5 mol% son similares entre sí. Con la finalidad de homogeneizar el protocolo de borrado para todas las concentraciones, se eligió 300°C como temperatura de borrado para los polvos pues las curvas de brillo son adecuadas para estudiar sus características dosimétricas, y además fue suficiente para eliminar las posibles señales de irradiaciones previas.

Para las muestras $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ sinterizadas a 400°C en forma de pastillas, se dieron el tratamiento térmico de 100 a 400°C , obteniéndose la mayor emisión TL a 350°C y 400°C y además las curvas de brillo mejor definidas en sus picos TL. Se eligió 350°C como el tratamiento térmico de borrado en el protocolo adecuado para evitar también dañar al teflón de las muestras. Con ese tratamiento térmico se logró generar las vacancias suficientes para obtener la mejor intensidad y resolución de los picos TL.

Se realizó el blanqueo térmico entre 25 a 350°C de las muestras con el fin de buscar que el pico formado en 125°C se recorriera hacia mayor temperatura y evitar un alto fading de las muestras. Se observó que la curva de brillo se compone de 3 picos: el pico de baja temperatura situado entre 60°C y 140°C (pico 1); un segundo pico entre 130°C y 210°C y un tercero que comienza alrededor de 200°C . En el intervalo de $330\text{-}360^\circ\text{C}$ se observa que incrementa la señal TL, sin embargo no se observa la formación de un pico definido. Fue necesario brindar un calentamiento de 125°C para desvanecer el pico 1, y obtener una curva con el máximo del pico 2 en 185°C más estable y de menor fading para las medidas TL.

Considerando la magnitud de la respuesta TL y la temperatura máxima de emisión TL, se eligió como tratamiento post-irradiación el calentamiento a 125°C durante 10 minutos tanto para el material en polvo como pastillas. Con este protocolo se obtuvieron curvas de brillo sin la contribución del pico 1 ($60\text{-}140^\circ\text{C}$) y se observaron los máximos del ahora pico principal (pico 2) a temperaturas superiores a 160°C manteniendo una intensidad TL mayor en relación a los picos de alta temperatura.

La respuesta TL en función de la concentración de dopante, mostró una tendencia diferente para los polvos y las pastillas: en el primer caso, la magnitud de la respuesta TL es mayor para las menores concentraciones de Ce mientras que en las pastillas la respuesta TL aumenta con la concentración, atribuida al sinterizado de las pastillas donde se logra un material con disminución de la porosidad y se cierran fronteras de grano. Es decir, se obtiene un material de morfología más homogénea con lo que se disminuye la contribución de los

defectos en dos dimensiones al fenómeno termoluminiscente, por lo que ahora el comportamiento TL del material depende en mayor medida de los defectos puntuales generados en la red cristalina por la presencia de dopante, en consecuencia se espera que al aumentar la concentración de éste aumente también la concentración de defectos y consecuentemente la eficiencia en la emisión TL.

Para las medidas de dosis-respuesta TL del material en forma de polvo policristalino dopado con Ce (0.05, 0.1 y 0.3 mol%); con los tratamientos de borrado y post-irradiación anteriormente definidos: 300°C durante 30 minutos y 125°C durante 10 minutos, respectivamente, mostraron respuesta lineal entre 0.5 a 50 Gy, a dosis mayores presentó un comportamiento sublineal. El mejor ajuste lineal se observó con la muestra 0.1 mol% ($R^2=0.996$), seguida de la preparación 0.3 mol% ($R^2=0.9964$) y finalmente la muestra 0.05 mol% ($R^2=0.987$), y la mejor sensibilidad TL fueron de las muestras impurificadas a 0.1 mol%.

La respuesta TL de las pastillas de $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{PTFE}$ con concentraciones de Ce a 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mol% fue lineal entre 0.5-60 Gy y le sigue una región de inicio de saturación aparente en 150 Gy, aunque a mayor dosis se observó un aumento en la respuesta el cual es atribuido al aumento de los picos 4 y 5 de mayor temperatura, los cuales se continuarán estudiando. Para estas medidas TL se siguió el protocolo de tratamientos térmicos elegidos de borrado de 350°C por 30 minutos y blanqueo térmico de 125°C durante 10 minutos.

Se evaluó la reproducibilidad de las señales TL del $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ a concentración de 0.3 mol% en forma de polvo, y pastillas de concentración 0.1 mol%. En el caso de los polvos la dispersión es mayor ($\%CV_i = 16.8\%$) en comparación con las pastillas ($\%CV_i = 11.39$). El material en pastillas mostró siempre ligero aumento de la respuesta TL tras realizar varios ciclos de irradiación y lectura. Ello es debido a la sensibilización que presenta el material ante el tratamiento térmico previo y la irradiación sucesiva. De acuerdo a la aceptación internacional, el coeficiente de variación Cv_i debiera ser menor o igual a 5%, con este material se obtuvo del orden del 11.5%, lo cual puede ser un buen material

preparado en nuestro laboratorio, pero se puede mejorar todavía su preparación para lograr un mejor coeficiente de variación.

Se evaluó el material ante distintas razones de calentamiento (1 a 40°C/s) con blanqueo térmico previo de 125°C durante 10 min para buscar el mejor comportamiento. Se observó desplazamiento de los máximos TL hacia mayor temperatura con disminución ligera de las intensidades TL y variaciones del ancho FWHM del pico que puede indicar la existencia de traslapes de picos TL. Cuando las muestras no fueron blanqueadas previamente el material los máximos TL se desplazan hacia mayor temperatura pero sus intensidades TL permanecen casi iguales en promedio. A la razón de 5 y 10 °C/s se observó una buena intensidad TL del pico máximo, que inicialmente a 2°C/s estaba en 152°C, y se desplazó a 182°C. Este hecho puede ser considerado para fines de dosimetría porque es un pico estable de alta temperatura.

Otra característica evaluada e importante del material fue el desvanecimiento de las señales TL en el tiempo, también llamado fading. Las muestras en pastillas a concentraciones 0.05, 0.1 y 0.2 mol% y 0.3mol% recibieron el tratamiento de borrado de 350°C durante 30 minutos y se utilizó una dosis de 20 Gy y almacenadas en obscuridad a temperatura ambiente, aproximadamente 20°C. Todas las muestras de concentraciones distintas presentaron la misma tendencia. Durante las primeras 12h se presentó la mayor disminución en la respuesta TL de aproximadamente 30%, después se desvanecen lentamente las señales TL y al cabo de 50 días la respuesta TL permanece casi constante sin pérdida apreciable. Este resultado muestra que el material CaF₂:Ce es un buen dosímetro para la radiación gamma.

Se evaluaron también los parámetros cinéticos de las curvas de brillo del material, tanto de las curvas obtenidas con el blanqueo térmico y con las de fading, buscando los valores de la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s). Se usó el método de levantamiento inicial considerando aproximadamente 10 o 15% de los datos iniciales de las curvas. Se consideró el primer máximo de la curva TL llamado pico 1, el cual se usó como referencia la

curva sin blanqueo térmico, con blanqueo térmico de 50°C y 75°C, respectivamente. Asimismo se evaluó el pico 2 utilizando la curva con blanqueo de 125°C, mientras que para evaluar el pico 4 se utilizaron las curvas de blanqueo de 250°C y 300°C, en el caso de la muestra de concentración 0.3 mol% se utilizaron las curvas con blanqueo térmico de 275°C y 300°C. Los resultados muestran que la energía de activación aumenta conforme el pico se desplaza a mayor temperatura. Estos resultados son de esperarse debido a que las trampas más profundas requieren de una mayor energía de activación y éstas son las responsables de las emisiones hacia mayor temperatura. Los valores de energía de activación calculados para los picos 1, 2 y 4 (1.2, 1.4 y 1.5 eV, respectivamente) son muy similares a los reportados en la literatura científica. También se observó que los valores de factor de frecuencia poseen valores más altos a lo esperado para sólidos cristalinos (entre 10^{13} a 10^{15} s⁻¹), sin embargo, este comportamiento también se ha encontrado y reportado para el CaF₂ nanoestructurado.

Bibliografía.

1. Abtahi, A., Braunlich, P., Haugan, T. (1986) Investigations of Thermoluminescence Efficiencies on High Laser Heating. *Radiation Protection Dosimetry* **17**, 313–316.
2. Adirovitch, E. I. (1956) La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallin. *Journal de Physique et le Radium* **17**, 705-707.
3. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J. (2008) *Shriver & Atkins, Química Inorgánica*. (4ª ed.). México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.
4. Azorín J., (1990) *Luminescence Dosimetry. Theory and applications*. México: Ediciones Técnico Científicas.
5. Azorín, J. (2014) Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview. *Applied Radiation and Isotopes* **83**, 187-191.
6. Balogun, F., Ojo, J., Fasasi, M., Hussein, L. (1999) TL Response of a natural fluorite. *Radiation Measurements* **30**, 759-736.
7. Bezuidenhout, D.F. (1991) “Calcium Fluoride (CaF₂)” *Handbook of optical constants of solids II*. San Diego CA: Academic Press.
8. Binder, W., Cameron, J.R. (1969) Dosimetric properties of CaF₂:Dy. *Health Physics* **17**, 613–618.
9. Binder, W., Disterhoft, S., Cameron, J. (1968) Proc. 2nd Int. Conf. on Luminescence Dosimetry. Gatlinburg ed J A Auxier et al. Tennessee: USAEC and Oak Ridge National Laboratory) p43.
10. Borchardt-Ott, W. (2008) *Crystallography. An introduction*. (3ª ed.). Berlín: Springer-Verlag.
11. Bos, A.J.J. (2007) Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements* **41**, S45-S56.

12. Brahme, N., Bisen, D.P., Kher, R.S. (2009) Mechanoluminescence and thermoluminescence in γ -irradiated rare earth doped CaF_2 crystals. *Physics Procedia* **2**, 431-440.
13. Bräunlich, P. (1979) Basic principles. In: *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*. Berlín: Springer-Verlag.
14. Callister, W.D. (1995) *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
15. Catlow, C.R.A. (1973) Defect clusters in doped fluorite crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, L64-L70.
16. Catlow, C.R.A. (1976) The defect properties of anion-excess alkaline-earth fluorides: I. Low defect concentrations. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9**, 1845-1857.
17. Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V., Corish, J. (1989) Defect structure of doped CaF_2 at high temperatures. *Physical Review B* **39** (3), 1897-1907.
18. Cazorla, C., Errandonea, D. (2013) High-Pressure, High-Temperature Phase Diagram of Calcium Fluoride from Classical Atomistic Simulations. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 11292-11301.
19. Chen, R., McKeever, S.W.S. (1997) *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. London: World Scientific Publishing.
20. Chougankar, M.P., Bhatt, B.C. (2004) Blue light stimulated luminescence in calcium fluoride, its characteristics and implications in radiation dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* **112** (2), 311-321.
21. Corish, J., Catlow, C.R.A., Jacobs, P.W.M. (1982) Defect aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimers. *Physical Review B* **25** (10), 6425-6438.
22. Cotton, F. A., Wilkinson, G. (1972) *Advanced inorganic chemistry*. (3^a ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
23. Cox, P.A. (1987) *The electronic structure and chemistry of solids*. New York: Oxford University Press.

24. Cruz-Zaragoza E., Chernov V., Meléndrez R., Barboza-Flores M. (2009) Gamma-radiation effects on NaCl:Cu crystals. *Physica Status Solidi A* **206** (7), 1425-1428.
25. Cruz-Zaragoza, E. (1998) *Efectos de la radiación ionizante en cristales con potencial dosimétrico*. México: UNAM, Facultad de Química. Tesis de Maestría en Ciencias Nucleares.
26. Cruz-Zaragoza, E., Gastélum, S., Quispe, R. (2010) Heating rate effects on TL characteristics of hot filament CVD diamond film. *Physica Status Solidi A* **227** (9), 2114-2118.
27. Cruz-Zaragoza, E., González, P., Azorín, J. (2011) Heating rate effect on the thermoluminescence glow curves of LiF:Mg, Cu, P+PTFE phosphor. *Applied Radiation and Isotopes* **69**, 1369-1373.
28. Curie. D. (1963) *Luminescence in Crystals*. London: Mathuen & CO LTD.
29. Dirección General de Desarrollo Minero. (2013) *Perfil de Mercado de la Fluorita*. México: Secretaría de Economía.
30. Driscoll, C., Barthe, J., Oberhofer, M. (1986) Annealing procedures for commonly used radiothermoluminescent materials. *Radiation Protection Dosimetry* **14** (1), 17-32.
31. Fedorov, P., Luginina, A., Kuznetsov, S. (2011) Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* **132**, 1012-1039.
32. Fujihara, S., Sato, H. (2011) Synthesis and luminescent properties of rare-earth-doped CeO₂-CaF₂ solid solutions via chemical solution routes. *Journal of Fluorine Chemistry* **132**, 1095-1101.
33. Furetta C. (1998) Thermoluminescence. *La Rivista del Nuovo Cimento* **21** (4), 2.
34. Furetta, C. (2003) *Handbook of thermoluminescence*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
35. Furetta, C., Lee, Y.K. (1983) Annealing and fading properties of CaF₂:Tm (TLD-300). *Radiation Protection Dosimetry* **5**, 57-63.

36. Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. (1948) The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Royal Society of London A* **60**, 574-590.
37. Ginther, R., Russell, D. (1957) The thermoluminescence of CaF₂:Mn. *Journal of the Electrochemical Society* **104** (6), 365-369.
38. González, P., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E. (2010) Heating rate effects on thermoluminescence of BaSO₄:Eu+PTFE prepared at ININ-Mexico. *Modern Physics Letters B* **24** (8), 717-726.
39. Gorbics, S. G., Nash, A. E., Attix, F. H. (1969) Thermal Quenching of Luminescent Dosimetry Phosphors. *In: Proc. Second Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Gatlinburg, Tennessee*, 587-608.
40. Haering, R. R., Adams, E. N. (1960) Theory and applications of TSC in photoconductors. *Physical Review* **117**, 451-454.
41. Halperin, A., Braner, A. A. (1960) Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review* **117**, 408-415.
42. Hayes, W., Stoneham, A.M. (1985) *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
43. Hsu, P.C., Li, S.H. (1990) Influence of high temperature annealing on TL response of CaF₂:Tm. *Radiation Protection Dosimetry* **33** (1/4), 189-191.
44. Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L. (2001) *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. (4^a ed.). México: Oxford University Press.
45. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2010). *La minería en México 2010*. Serie estadísticas sectoriales Número 24. México: INEGI.
46. Izyumov, A., Plaskin, G. (2013) *Cerium. Molecular structure, technological applications and health effects*. New York: Nova Science Publishers, Inc.
47. Jacobson, L., Kucera, C., James, T. (2010) Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles. *Materials* **3**, 2053-2068.
48. Jassemnejad, B., McKeever, S.W.S. (1987a) Dipole-relaxation parameters for Ce³⁺- F_{int}⁻ complexes in CaF₂:Ce and CaF₂:Ce, Mn. *Physical Review B* **36** (18), 9769-9775.

49. Jassemnejad, B., McKeever, S.W.S. (1987b) Photo-reversible charge transfer processes and thermoluminescence in $\text{CaF}_2:\text{Ce}$. *Journal of Physics D:Applied Physics* **20**, 323–328.
50. Jassemnejad, B., McKeever, S.W.S., Abbundi, R. (1986) Optical Absorption and thermoluminescence in calcium fluoride doped with manganese and cerium. *Radiation Protection Dosimetry* **17**, 469-473.
51. Kharita, M.H., Stokes, R., Durrani, S.A. (1995) TL and PTTL in natural fluorite previously irradiated with gamma rays and heavy ions. *Radiation Measurements* **24** (4), 469–472.
52. Kitis, G., Spiropulu, M., Papadopoulos, J. (1993) Heating Rate Effects on the TL Glow Peaks of Three Thermoluminescence Phosphors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **73**, 367–372.
53. Kittel, C. (1965) *Introducción a la física del estado sólido*. Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
54. Kittel, C. (2005) *Introduction to Solid State Physics*. (8^a ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
55. Kleppe, A., Meißnert, P. (2000) Investigations on thermoluminescence and phosphorescence properties of rare earth doped calcium fluoride. *Radiation Protection Dosimetry* **88** (2), 157-164.
56. Klocek, P. (1991) *Handbook of Infrared Optical Materials*. New York: Marcel Dekker, 206–208, 231–235.
57. Lucas, A., Kapsar, B. (1977) Proc. 5th Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Sao Paulo ed A Scharmann (Giessen: Justus Liebig Universitat) p131.
58. MacRae, C., Wilson, N. (2008) Luminescence Database I- Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis* **14**, 184-204.
59. Maghrabi, M., Arafah, D. (2003) Sensitization of the thermoluminescence response of CaF_2 phosphors. *Physica Status Solidi A* **195** (2), 459-467.
60. Martin A., Harbison S.A. (1979). *An Introduction to Radiation Protection*. Second Edition. London: Chapman and Hall.

61. May, C. E., Partridge, J. A. (1964) Thermoluminescence kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *Journal of Chemical Physics* **40**, 1401-1409.
62. McClure, D.S., Kiss, Z. (1963) Survey of the spectra of the divalent rare-earth ions in cubic crystals. *Journal of Chemical Physics* **39** (12), 3251-3257.
63. McKeever, S.W.S, Moscovitch, M., Townsend, P. (1995) *TL Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Ashford: Nuclear Technology Publishing.
64. McKeever, S.W.S. (1985) *Thermoluminescence of solids*. Cambridge: Cambridge University Press.
65. McKeever, S.W.S., Chen, R. (1997) Luminescence Models. *Radiation Measurements* **27**, 625-661.
66. McKinley A.F. (1981) *Thermoluminescence Dosimetry. Medical Physics Handbook 5*. Bristol: Adam Hilger Ltd.
67. Mirwald, P.W., Kennedy, G.C. (1978) The phase relations of calcium fluoride (fluorite) to 60 kbars and 1800°C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **39**, 859-861.
68. Nakamura, S., Munemura, K., Somaiah, K., 1999. Comparative studies on the thermoluminescent properties of sintered pellets of natural and synthetic CaF₂ for UV dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* **85** (1-4), 313-316.
69. Navarrete M., Cabrera L. (1993) *Introducción al estudio de los radioisótopos*. Segunda Edición. México: UNAM.
70. Ogundare, F., Balogun, F., Hussain, L. (2005) Heating rate effects on the thermoluminescence of fluorite. *Radiation Measurements* **40**, 60-64.
71. Palik, E.D. (1991) *Handbook of optical constants of solids II*. San Diego CA: Academic Press.
72. Palmer, R.C., Balse, E.F., Poirier, V.A. (1965) A coprecipitation technique for the preparation of thermoluminescent manganese activated calcium fluoride (CaF₂:Mn) for use in radiation dosimetry. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* **16**, 737.
73. Pandey, C., Bhasin, J.K., Dhopte, S.M. (2009) Wet chemical preparation of nano-crystalline complex fluorides. *Materials Chemistry and Physics* **115**, 804-807.

74. Pandurangappa, C., Lakshminarasappa, B. (2013) Spectroscopic studies of γ -rayed $\text{CaF}_2\text{:Sr}$. *Journal of Luminescence* **138**, 61-64.
75. Pradhan, A. S. (1996) Thermal Quenching and Two Peak Method — Influence of Heating Rates in TLDs. *Radiation Protection Dosimetry*. **65**, 73–78.
76. Prokert, K., Sommer, M. (1998) A new hypersensitive thermoluminophor based on CaF_2 . *Radiation Protection Dosimetry* **78** (4), 249-256.
77. Randall, J. T., Wilkins, M. H. F. (1945a) Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London* **184**, 366-389.
78. Randall, J. T., Wilkins, M. H. F. (1945b) Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society of London* **184**, 390-407.
79. Rao, C. (1994) *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. New York: John Wiley & Sons.
80. Ribas, J. (2000) *Química de Coordinación*. Barcelona: Ediciones Omega, S.A.
81. Rohrer, G.S. (2004) *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
82. Ropp, R.C. (2003) *Solid State Chemistry*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.
83. Schayes, R., Brooke, C. Kozlowitz, I. (1965) Thermoluminescent properties of natural CaF_2 . *Proc. Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, Stanford ed F H Attix et al. Springfield: USAEC.
84. Sen, S., Bose, H. (1967) Energy transfer and sensitized luminescence of single crystals of $\text{CaF}_2\text{:}(\text{Ce}, \text{Mn})$ system. *Zeitt fur Physik* **201**, 368-377.
85. Singh, K.A. (2005) *Advanced X-ray Techniques in Research and Industry*. Amsterdam: IOS Press.
86. Singh, N.B., Singh, N.P. (2007) Formation of CaO from thermal decomposition of calcium carbonate in the presence of carboxylic acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **89** (1), 159-162.
87. Smith, W.F., Hashemi, J. (2006) *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. (4ª ed.). México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.

88. Soares de Souza, S., Blak, A.R. (1996) Dipole aggregation processes in calcium fluoride doped with lanthanide ions. *Radiation Protection Dosimetry* **65** 1-4, 131-134.
89. Sohrabi, M., Abbasiziar, F., Jafarizadeh, M. (1999) Dosimetric characteristics of natural calcium fluoride of Iran. *Radiation Protection Dosimetry* **84** (1-4), 277-280.
90. Stevenson, A.J., Serier-Brault, H., Gredin, P. (2011) Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics. *Journal of Fluorine Chemistry* **132**, 1165-1173.
91. Subramanian, U., Mukherjee, M. (1987) Thermoluminescence spectra and X-Ray luminescence spectra of CaF₂-Nd single crystals. *Journal of Materials Science* **22**, 473-477.
92. Sunta, C.M. (1979) Mechanism of phototransfer of thermoluminescence peaks in natural CaF₂. *Physica Status Solidi A* **53** (1), 127-135.
93. Sutton, D. (1975) *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Barcelona: Reverté.
94. Taylor, G. C., Liley, E. (1982) Rapid Readout Rate Studies of Thermoluminescence in LiF (TLD-100) Crystals:III. *Journal of Physics D: Applied Physics* **15**, 2053-2065.
95. Topaksu, M., Yazici, A. (2007) The thermoluminescence properties of natural CaF₂ after β -irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **264**, 293-301.
96. Tugay, H., Yegingil, Z., Dogan, T. (2009) The thermoluminescent properties of natural calcium fluoride for radiation dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267**, 3640-3651.
97. Ugemuge, N.S., Tajne, D.S., Dhopte, S.M. (2011) Preparation of CaF₂ based phosphors by solid state metathesis. *Physica B* **406**, 45-47.
98. Wang, F., Fan, X., Pi, D. (2005) Synthesis and luminescence behavior of Eu³⁺-doped CaF₂ nanoparticles. *Solid State Communications* **133**, 775-779.
99. Yüksel, M., Topaksu, M., Yazici, A. (2010) The effects of pre-irradiation heat treatment and heating rate on the thermoluminescence glow peaks of natural

CaF₂. *Radiation Effects & Defects in Solids: Incorporating Plasma Science & Plasma Technology* **165** (5), 396-402.

100. Zahedifar, M., Sadeghi, E., Mozdianfard, M. (2013) Synthesis, characteristics and thermoluminescent dosimetry features of gamma-irradiated Ce doped CaF₂ nanophosphor. *Applied Radiation and Isotopes* **78**, 125-131.
101. Zahedifar, M., Sadegui, E. (2012) Synthesis and dosimetric properties of the novel thermoluminescent CaF₂:Tm nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry* **81**, 1856-1861.
102. Zahedifar, M., Sadegui, E., Harooni, S. (2012) Thermoluminescence characteristics of the novel CaF₂:Dy nanoparticles prepared by using the hydrothermal method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **291**, 65-72.
103. Zahedifar, M., Sadegui, E., Mohebbi, Z. (2012) Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped CaF₂ nanoparticles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **274**, 162-166.

