UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE PROPIEDADES LUMINISCENTES EN LA SÍNTESIS DE FLUORURO DE MAGNESIO (MgF_2)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUIMICA

PRESENTA:

STEPHANY GUTIÉRREZ LEAL

CIUDAD UNIVERSITARIA

CDMX, 2024

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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. Gustavo Tavizón Alvarado**
VOCAL:	**M. en C. Jesús Contreras Tapia**
SECRETARIO:	**Dr. Jesús Román López**
1er. SUPLENTE:	**Dr. Vicente Esquivel Peña**
2° SUPLENTE:	**Dr. Alejandro Gutiérrez Sánchez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES UNAM. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE RADIACIONES Y RADIOQUÍMICA, EDIFICIO G, LABORATORIO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y LUMINISCENCIA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jesús Román López

SUSTENTANTE (S):

Stephany Gutiérrez Leal

VNIVERSIDAD NACIONAL AVTONOMA DE MEXICO

PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado Estudio de propiedades luminiscentes en la síntesis de fluoruro de magnesio (MgF_2) que presenté para obtener el título/grado de Licenciada en Química, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

Stephany

Stephany Gutiérrez Leal 14-06-24

(Nombre completo, firma y número de cuenta)

ÍNDICE

Página

Resumen……..8

Capítulo 1 Introducción……9

1.1 Justificación del proyecto……..12

1.2 Objetivos ……..……...13

1.2.1 Objetivo general ……..……..13

1.2.2 Objetivos particulares ……..13

1.3 Hipótesis ……..……14

Capítulo 2 Marco teórico……..……16

2.1 Estados de la materia ……..……..16

2.2 Tipos de sólidos ...……..……18

2.2.1 Sólidos amorfos y cristalinos ...……..18

2.2.2 Clasificación de sólidos por modelo de enlace ...……19

2.3 Arreglos cristalinos ..……..……20

2.4 Defectos en sólidos cristalinos ..……..24

2.4.1 Defectos intrínsecos ..……25

2.4.2 Defectos extrínsecos ..……26

2.4.3 Defectos expuestos por radiación ionizante ..……27

2.5 Radiación ……..……..29

2.5.1 Radiación ionizante ……30

2.5.2 Efectos de la radiación ionizante ……....32

2.6 Teoría de bandas ……..……34

2.7.1 Conductores ……..……..36

2.7.2 Semiconductores ……37

2.7.3 Aislantes ……..……38

2.7 Luminiscencia ……..……...39

2.8.1 Termoluminiscencia (TL) ……40

2.8 Dosimetría ……..……42

2.6.1 Características del dosímetro……42

2.9 Propiedades de MgF_2 ……..……..43

Capítulo 3 Desarrollo experimental……..……..45

3.1 Precursores y equipo de laboratorio ……...45

3.2 Síntesis de MgF_2 puro por el método de precipitación ……46

3.3 Análisis de caracterización morfológica y composición química ……50

3.3.1 Difracción de rayos X ……..……..50

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) ……51

3.3.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS) ……53

3.4 Análisis de propiedades luminiscentes (TL……54

Capítulo 4 Resultados y análisis……..……...56

4.1 Análisis de morfología ……..……56

4.1.1 Difracción de rayos x (DRX) ……..……...56

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) ……59

4.1.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS) y mapeo elemental…61

4.2 Análisis de propiedades termoluminiscentes ……..……..**63**

4.2.1 Síntesis del MgF_2 con los precursores NH_4F y $MgCl_2$ ……**63**

4.2.2 Relación estequiométrica de los precursores ……**66**

4.2.3 Temperatura de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2 …..**68**

4.2.4 Tiempo de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2 ……**69**

Capítulo 5 Conclusiones……...**71**

Bibliografía……**73**

Tabla de figuras

Figura 2.1 Representación molecular de un líquido……17

Figura 2.2 Representación molecular de un gas……18

Figura 2.3 Representación molecular de un sólido ……18

Figura 2.4 Representación molecular de un sólido cristalino, un sólido amorfo y un policristal. ……...19

Figura 2.5 Representación de la celda primitiva (P) ……..22

Figura 2.6 Representación de la celda centrada en el cuerpo (I) ……23

Figura 2.7 Representación de la celda centrada en las caras (F) ……...23

Figura 2.8 Representación de la celda centrada en las caras (C) ……..24

Figura 2.9 Representación de defectos intrínsecos a) defectos Schottky b) defectos Frenkel ……26

Figura 2.10 Representación de defectos extrínsecos a) sustituciones b) intersticios ……27

Figura 2.11 Representación de centros F en una estructura cristalina de MgF_2 .28

Figura 2.12 Escala en frecuencia, energía y longitud de onda del espectro electromagnético ……..30

Figura 2.13 Teoría de bandas representada a través de la formación de orbitales de enlace y antienlace ……35

Figura 2.14 Niveles de energía de un conductor representados por la teoría de bandas. ……..37

Figura 2.15 Niveles de energía de un semiconductor representados por la teoría de bandas. ……38

Figura 2.16 Niveles de energía de un aislante representados por la teoría de bandas. ……**38**

Figura 2.17 Representación del fenómeno de TL mediante el diagrama de teoría de bandas ……**41**

Figura 2.18 Representación gráfica de la estructura de MgF_2 ……**44**

Figura 3.1 Visualización del producto obtenido con precursores y NH4/MgCl2 antes y después de tratamiento térmico……**47**

Figura 3.2 Representación gráfica de la metodología experimental ……..**48**

Figura 3.3 Difractómetro de Rayos X en Policristales ……..**51**

Figura 3.4 Sputtering ……**52**

Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390LV …….**53**

Figura 3.6 Representación del equipo lexsygresearch – Fully Automated TL/OSL Reader……**54**

Figura 4.1 Patrón de difracción experimental del producto MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2$ y NH_4F en relación 1:2 ……**57**

Figura 4.2 Patrón de difracción experimental del producto MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2$ y NH_4F con relación,1:4, 5 y 7 en mol respectivamente ……**58**

Figura 4.3 Representación gráfica de la estructura de MgF_2 a partir de VESTA **59**

Figura 4.4 Análisis de MEB MgF_2 puro con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C con 10kV y una magnificación x2000 ……**61**

Figura 4.5 Análisis de MEB MgF_2 puro con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en

proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C con 5kV y una magnificación x3000 **……60**

Figura 4.6 Análisis 1 de EDS de producto MgF_2 con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C **……..62**

Figura 4.7 Análisis 2 de EDS de producto MgF_2 con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C **……..62**

Figura 4.8 Análisis 1 de mapeo elemental de la muestra MgF_2 con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C **.62**

Figura 4.9 Análisis 2 de mapeo elemental de la muestra MgF_2 con los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C **……63**

Figura 4.10 Señal TL de MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2.6H_2O$ y NH_4F **…65**

Figura 4.11 Comparación de curvas TL de MgF2 utilizando los precursores MgCl2•6H2O y NH4F con etanol (curva roja) y agua bidestilada (curva negra) **……..66**

Figura 4.12 Respuesta TL del MgF_2 utilizando los precursores $Mg\mathrm{Cl}_2\ y\ \mathrm{N}H_4F$ y variando la relación estequiométrica a 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 y 1:7 respectivamente **……..67**

Figura 4.13 Respuesta TL del MgF_2 utilizando los precursores $Mg\mathrm{Cl}_2\ y\ \mathrm{N}H_4F$ y variando la temperatura de tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C, respectivamente. **……..69**

Figura 4.14 Respuesta TL del MgF_2 puro utilizando los precursores $Mg\mathrm{Cl}_2\ y\ \mathrm{N}H_4F$ y variando el tiempo de tratamiento térmico a 2, 4 y 6 hrs, respectivamente **……70**

Resumen

Se sintetizó el fluoruro de magnesio (MgF_2) mediante el método de precipitación a través de los precursores $MgCl_2/NH_4F$ variando los parámetros de temperatura y tiempo de tratamiento térmico con la finalidad de optimizar la formación de defectos cristalinos en el sólido y propiciar una mayor intensidad de respuesta y especificidad en la curva termoluminiscente (TL) para su posible aplicación en el área de detectores pasivos de radiación ionizante. Se encontró que la mejor respuesta TL, es emitida por los polvos sintetizados con una relación 1:4 en mol, una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C durante un tiempo de 1 h, además que la opción de disolvente es crucial para la elaboración de cristal o cerámico, los cuales presentan propiedades TL diferentes. El material fue caracterizado mediante DRX, MEB y EDS, se observó una estructura cristalina tetragonal con celda centrada en el cuerpo, una homogénea morfología superficial y distribución elemental.

Capítulo 1 Introducción

Uno de los mayores problemas actuales en el mundo, es el efecto del cambio climático, pues ha demostrado tener consecuencias catastróficas directamente con todos los seres vivos que habitamos el planeta tierra; debido a esta y otras razones como el alta demanda de energía, el deseo de aumentar la seguridad energética y la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles los cuales van en ascenso en costo; el uso de energías contaminantes ha ido descendiendo rápidamente, dejando abiertas las puertas a nuevas áreas de oportunidad que involucran el uso de energías limpias. Si bien aún se mantiene el debate de si la energía nucleoeléctrica puede considerarse o no limpia, lo cierto es que resulta ser una gran opción con base en Government Policy: Low Carbon Technologies y World Energy Outlook, los cuales reportan que las nuevas centrales nucleares ayudarían al Reino Unido a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 80 %

de aquí a 2050, mientras que Francia tiene la cuarta tasa más baja de emisión de dióxido de carbono por PIB, entre los países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE), gracias a sus centrales nucleares. La energía nucleoeléctrica ha evitado la emisión de 56 gigatoneladas de CO_2 desde 1971, lo que equivale a alrededor de dos años de emisiones mundiales a las tasas actuales y podría aumentar al doble para el 2040 (Gaspar s/f)

Otros beneficios de la radiación ionizante radican, por ejemplo, en la medicina: los rayos X permiten obtener radiografías para diagnóstico, se utilizan compuestos químicos con isótopos radiactivos como trazadores (como el antimonio 124, el bromo 82, el yodo 125 y 131, el iridio 192, y el escandio 46); en el tratamiento de cáncer se disponen de equipos aceleradores de electrones. En la actualidad se dispone de radiofármacos terapéuticos para tratar el hipertiroidismo y el cáncer, también se utiliza en radioterapia rayos gamma para tratar este último. Los ingenieros emplean material radiactivo en las operaciones de registro de pozos petrolíferos y para medir la densidad de la humedad en los suelos. Los radiólogos industriales se valen de rayos X en el control de calidad para observar las estructuras internas de aparatos fabricados. (Cherry s/f)

Mientras que fuera de las aplicaciones medicinales o de industria, también se encuentra presente la radiación en materiales de uso común como los señalamientos luminiscentes de tritio, o los detectores de humo con americio; no olvidándonos de la radiación a la que estamos expuestos en nuestro día a día. No obstante, el costo humano, económico y ambiental del uso de la radiación ionizante puede ser bastante alto si no se tiene una clara manipulación y administración de

ésta, claro ejemplo de ello, fue el accidente de Tokaimura, Japón en 1999, durante un proceso de enriquecimiento de uranio en uno de los tanques de precipitación se juntó una cantidad de 16 kg de uranio enriquecido al 18%, el límite máximo de los tanques era de 2.4 kg, lo que generó una reacción en cadena. Los operadores de los tanques estuvieron expuestos a una dosis total de entre 1 y 12 Sv de radiación. Es aquí donde es importante recordar que la radiación ambiental es de 2.4 mSv/año y la NOM-229-SSA1-2002 indica que un personal ocupacionalmente expuesto (POE) puede recibir hasta 50 mSv/año. (Saravia 2013)

La exposición a la radiación siempre debe suponer la existencia de un beneficio al individuo o a la sociedad, considerando los posibles efectos de su uso. Un concepto fundamental en seguridad radiológica es el principio ALARA (As Low As Reasonably Achieveble), es decir que la exposición a la radiación debe ser tan baja como sea razonablemente posible. Esto con el fin de poder establecer medidas de seguridad y protección contra la exposición a la radiación ionizante.

El personal que trabaja directamente con una fuente de radiación debe evitar una exposición prolongada a la misma para no tener algún daño posible, aunado a esto, se utiliza la dosimetría personal como una forma de vigilancia continua de los trabajadores. En la dosimetría personal se evalúa la dosis recibida por fuentes externas y si es el caso, por ingestión o inhalación. Lo anterior se realiza con un dispositivo pasivo de radiación ionizante denominado dosímetro, el cual es de vital importancia, ya que indica, si la cantidad de dosis recibida se encuentra por debajo de los límites establecidos para evitar efectos determinísticos y disminuir efectos probabilísticos asociados con la exposición a la radiación ionizante.

El dosímetro comenzó a utilizarse desde el año de 1970, el cual consistió en un transistor de efecto de campo con poca sensibilidad, lo cual llevó a un grupo de científicos a exponer el nuevo proyecto llamado NEWRADSENS, en donde abrieron un campo de investigación para la creación de un dosímetro funcional, práctico y mucho más sensible; a partir de este punto han surgido ideas variadas sobre materiales que pueden funcionar para la detección de radiación ionizante como el LiF, CaF_2 o el Al_2O_3, poseyendo cada uno características específicas para cada área de la dosimetría, donde su efectividad es la adecuada, sin embargo, adquirir un dosímetro comercial resulta muy costoso, rondando entre los 14.60 y 12.29 dólares por unidad dependiendo del tipo de acuerdo con ARUTEC LATAM. Esto deja abierta la propuesta y desarrollo de nuevos materiales dosimétricos que sean igual o mayormente eficientes a los comerciales con la ventaja de un menor costo e impacto ambiental.

1.1 Justificación del proyecto

Como se mencionó con anterioridad, la demanda de energías limpias va en ascenso, lo cual involucra el uso de material radiactivo en centrales nucleoeléctricas, así como la utilización de fuentes y/o equipos generadores de radiación ionizante en el área de medicina, estos sectores mantienen un monitoreo y manejo adecuado de las mismas, aunado a esto, los trabajadores son cuidados con un sistema de dosimetría personal, por lo tanto, se propone el desarrollo de un detector pasivo de radiación ionizante (dosímetro) como una alternativa viable y satisfactoria para cubrir las necesidades de los sistemas de dosimetría utilizados en la industria y medicina. Actualmente, los fluoruros son utilizados como materiales

cristalinos en sistemas con aplicaciones tecnológicas en óptica y fotónica. El MgF_2, especialmente, cuenta con un atractivo número atómico efectivo de 10.46 (Zeff), valor cercano al de los tejidos biológicos (Zeff = 7.51) (Nakamura 2017a), abriendo la posibilidad para su empleo en dosimetría de uso personal; por otro lado, las propiedades más importantes que dan motivo al uso de este material en dosimetría es la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL por sus siglas en ingles)

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar el material de MgF_2 para estudiar sus propiedades termoluminiscentes y evaluar su posible uso en dosimetría.

Estudiar el efecto de la variación de los parámetros de síntesis en la sensibilidad termoluminiscente del MgF_2.

1.2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar el MgF_2 mediante el método de precipitación.
- Variar los parámetros de relación estequiométrica de los precursores, temperatura y tiempo de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2.Caracterizar estructural y morfológicamente los polvos sintetizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersa (EDS) para observar la morfología superficial y la composición atómica.

- Obtener la respuesta TL de los materiales sintetizados después de la irradiación con una fuente de radiación beta de estroncio-90 (Sr-90).
- Analizar la sensibilidad TL del material a la radiación ionizante.

1.3 Hipótesis

De acuerdo con L.G. Jacobsohn (2013), se estudiaron las propiedades termoluminiscentes del MgF_2 sin y dopado con una serie de tierras raras, el añadir un ion dopante trivalente (Eu^{3+}) que sustituya al Mg^{2+} en la red cristalina provocará una deformación en la red o moverá los iones dopantes hacia posiciones intersticiales debido a la compensación de carga y la diferencia de radio iónico entre los dos iones, esto genera un número mayor de vacancias que pueden promover el fenómeno TL (Sroda, 2019), esto se refleja en los resultados de L.G. Jacobsohn (2013), en donde se obtuvieron curvas TL de cada ion añadido, sin embargo, no se obtuvo respuesta TL en el material sin impurificar. Ahondando en la metodología, la relación que se utiliza para asegurar la fase de fluoruro de magnesio es de 1:7 en mol de la fuente de magnesio con respecto a la de fluoruro, esto podría explicar la baja concentración de vacancias en la red cristalina del material, por lo que se pretende que al disminuir la relación en mol de los precursores, variar el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico en la síntesis de MgF_2 permitirán la generación de una mayor concentración de defectos puntuales (trampas para electrones y huecos) y centros de recombinación, y en consecuencia se obtendrá una respuesta TL con la sensibilidad adecuada para su uso en dosimetría de la radiación ionizante.

Capítulo 2 Marco teórico

La química del estado sólido se basa principalmente en la síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones de materiales inorgánicos cristalinos. (West 2014) Ha tenido relevancia durante los últimos años pues sus aplicaciones surgen a partir del siglo XX con el surgimiento de catalizadores de zeolita y platino para el procesamiento del petróleo; la invención de la técnica de difracción de rayos X, ha facilitado su estudio, lo cual la ha puesto en el interés de muchas industrias. (West 2014)

2.1 Estados de la materia

En nuestro día a día, vemos, somos y estamos rodeados de miles de millones de átomos los cuales interactúan de cierta manera para formar objetos que cuentan

con un volumen, por tanto, ocupan un lugar en el espacio, esto recibe el nombre de materia. (Weller 2014)

La materia existe y puede tomar infinitas formas, las cuales han tenido la necesidad de clasificarse para mejorar su estudio, en este trabajo, por practicidad se hablará de los tres estados principales, líquido, gas y sólido; dicho estado dependerá de la manera en que estén agrupadas las moléculas dentro del material.

Un ***líquido*** es aquel que mantiene sus moléculas considerablemente juntas (más que las de los gases) a tal punto en que éstas puedan moverse libremente para adaptarse a la forma del recipiente en que se contiene, a una temperatura y presión constantes. (Figura 2.1)

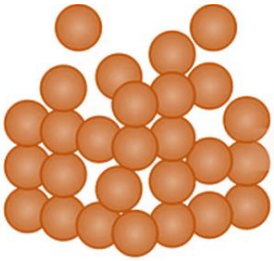


Figura 2.1 Representación molecular de un líquido

Un ***gas***, por el contrario, tiene suficiente energía cinética para depreciar a las fuerzas intermoleculares, permitiendo el libre movimiento de sus moléculas para tomar el volumen total del recipiente en el que está depositado, en consecuencia, no posee una forma ni un volumen constante. (Figura 2.2)

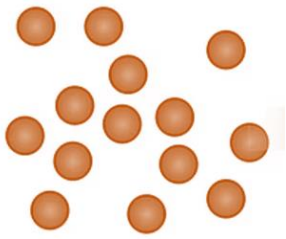


Figura 2.2 Representación molecular de un gas

Un ***sólido*** se caracteriza por tener altas fuerzas de atracción en sus moléculas o iones, como lo son los enlaces iónicos o covalentes, los cuales las mantienen juntas a tal punto de mantener un volumen constante y una forma definida. (Figura 2.3)

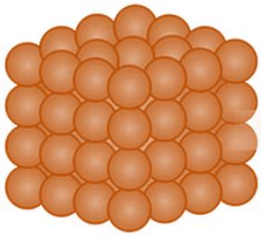


Figura 2.3 Representación molecular de un sólido.

2.2 Tipos de sólidos

2.2.1 Sólidos amorfos y cristalinos

Para el estudio de los sólidos, estos se subdividen a la vez en dos grandes categorías, las cuales son los sólidos amorfos y los sólidos cristalinos.

Los sólidos amorfos no tienen un orden de largo alcance dentro de su estructura, sino que mantienen un orden local (a un enlace de distancia), haciendo imposible predecir la posición de los demás átomos a partir de uno. Un ejemplo claro de un sólido amorfo es el vidrio, pues debido al desorden en su estructura, cuando este

recibe un golpe se aprecia una serie de grietas que recorren la mayor parte de la superficie de este, la cual finalmente conduce a su ruptura total.

Por otro lado, los sólidos cristalinos mantienen un arreglo periódico de largo alcance, es decir, los vectores de base se repiten en el espacio desde 3 órdenes de magnitud. En este rubro existen los deseados monocristales, debido a su geometría bien definida, caras y bordes, debido a esto y contrario a los sólidos generalmente son difíciles de romper. Como consecuencia de juntar un conjunto de monocristales aglomerados dentro de un sólido se tienen policristales, un ejemplo claro de esta situación son los gises ($CaSO_4$). (Figura 2.4)

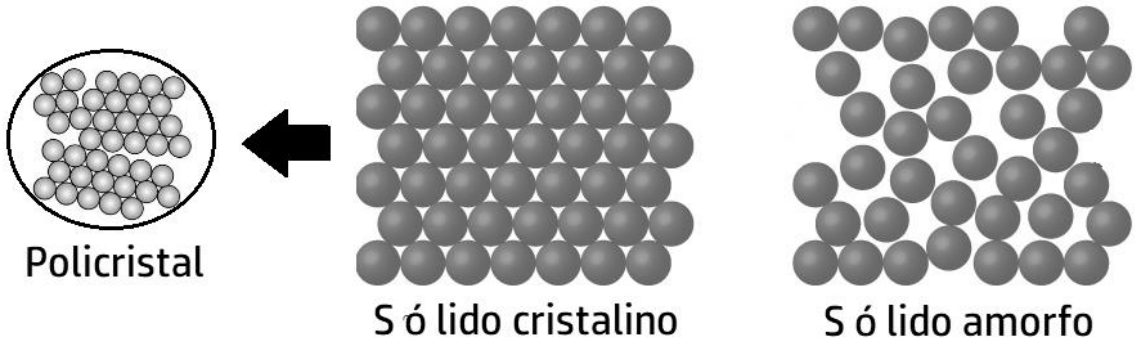


Figura 2.4 Representación molecular de un sólido cristalino, un sólido amorfo y un policristal.

2.2.2 Clasificación de sólidos de acuerdo con el modelo de enlace

Existe otra clasificación en donde de acuerdo con las interacciones que mantienen las moléculas dentro de los sólidos se puede saber la naturaleza de este.

Los ***sólidos iónicos*** se mantienen cargados de iones que se unen por fuerzas electrostáticas, conducen la electricidad cuando se encuentran fundidos.

Los ***sólidos covalentes*** se mantienen unidos mediante enlaces covalentes, un ejemplo perfecto de estos es el diamante o el grafito; presentan altos puntos de fusión y sólo pueden ceder mediante la aplicación de una gran tensión.

Los ***sólidos supramoleculares o con interacciones débiles*** poseen enlaces que se consideran menos fuertes que los covalentes o iónicos, tales como las fuerzas de dispersión de Londón, fuerzas de Van Der Walls, interacciones Dipolo-Dipolo, entre otras, tienden a ser blandos, con bajos puntos de fusión y fáciles de sublimar.

Finalmente se tiene ***sólidos metálicos***, los cuales se describen, en palabras simples, como una distribución uniforme de núcleos atómicos dentro de un mar de electrones deslocalizados por todo el cristal proporcionando una fuerza cohesiva que mantiene la estructura del metal, esto debido a que al contener pocos electrones de valencia y contar con átomos iguales no se pueden formar enlaces covalentes, el llamado enlace metálico. Tienen propiedades muy variadas, pero la mayoría de ellos son conocidos por sus altas conductividades térmicas y eléctricas, y propiedades mecánicas de maleabilidad y ductilidad. (Blaber 2019)

2.3 Arreglos cristalinos

Después de hablar sobre los distintos sólidos, nos enfocaremos en la categoría de sólidos cristalinos, para los cuales, debido a la periodicidad, se pueden tener distintos arreglos. Un arreglo cristalino cuenta con dos principales componentes: el motivo, que se puede identificar con la pregunta ¿qué es lo que se repite?, y la red se puede identificar con la pregunta ¿cómo se repite?, está última se define como la serie de puntos que reproducen un patrón por traslación.

Una celda unitaria es entonces, la mínima porción del espacio que reproduce toda la simetría de la red cristalina por traslación, para poder establecerla se debe comenzar desde un punto arbitrario en la red (el cual preferentemente debe mostrar la estructura fácilmente), identificar el motivo y dibujar vectores unitarios que describan el patrón que sigue.

Existen siete sistemas cristalinos que se describen en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Descripción de los posibles sistemas cristalinos, en donde P se refiere a celda primitiva, F se refiere a la celda centrada en las caras, I se refiere a celda centrada en el cuerpo, A=B=C se refiere a centrado en una cara y R se refiere a un sistema romboédrico. (West 2014)

Sistema cristalino	**Forma de celda unitaria**	**Simetría esencial**	**Tipos de celdas permitidas**
Cubico	$a = b = c\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	Cuatro ejes cuádruples	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	Un eje cuádruple	P, I
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	Tres ejes cuádruples o planos especulares	P, F, I, A (B o C)
Hexagonal	$a = b \neq c\ \alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120\ °\ o\ 60°$	Un eje séxtuple	P

Trigonal (a)	$a = b \neq c\ \alpha = \beta = 90\ °, \gamma = 120°\ o\ 60°$	Un eje triple	P
Trigonal (b)	$a = b = c\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Un eje triple R	R
Monoclínica	$a \neq b \neq c\ \alpha = \gamma = 90°\ \beta \neq 90°$	Un eje doble o plano especular	P, C
Triclínica	$a \neq b \neq c\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Ninguna	P

Para una representación práctica 3D, se tienen las siguientes redes de Bravais:

Celda primitiva (P). Contiene solamente un punto de red dividido en cada vértice del cubo, sus coordenadas por tanto son (0,0,0). (Figura 2.5)

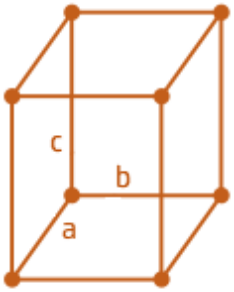


Figura 2.5 Representación de la celda primitiva (P).

Centrado en el cuerpo (I). Contiene dos puntos de red, uno de ellos se encuentra en el centro de la celda, por lo que sus coordenadas son (1/2,1/2,1/2), mientras que el otro se reparte en los vértices del cubo (0,0,0). (Figura 2.6)

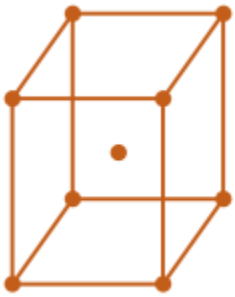


Figura 2.6 Representación de la celda centrada en el cuerpo (I).

Centrado en las caras (F). Contiene cuatro puntos de red, tres de ellos se encuentran repartidos en pares con las 6 caras del cubo por traslación (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2), mientras que el otro se reparte en los vértices del cubo (0,0,0). (Figura 2.7)

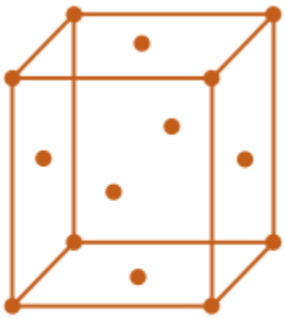


Figura 2.7 Representación de la celda centrada en las caras (F).

Centrado en una cara (C). Contiene dos puntos de red, uno de ellos está repartido entre las dos caras opuestas del cubo, teniendo como opción tres posibilidades, mientras que el otro se reparte en los vértices del cubo. Se tiene una combinación de A=(0,0,0) (0,1/2,1/2) B=(0,0,0) (1/2,0,1/2) C=(0,0,0) (1/2,1/2,0). (Figura 2.8)

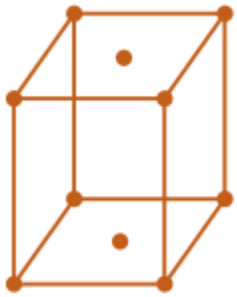


Figura 2.8 Representación de la celda centrada en las caras (C).

2.4 Defectos en sólidos cristalinos

Los cristales están lejos de ser perfectos, pues se mantienen en constante vibración lo que propicia que algunos átomos se desplacen en posiciones “equivocadas”, además de que también existen impurezas, que pueden romper con su arreglo de largo alcance, llamados defectos.

Para entender el por qué cada uno de los cristales es portador de defectos, debemos tomar en cuenta que una cierta concentración de defectos conduce a una reducción de la energía libre, es decir, si se requiere crear un defecto en nuestro sistema, este requerirá de cierta cantidad de entalpía, lo cual conduce a un aumento en la entropía por la generación de posibles sitios en la red que alberguen dicho defecto, esto compensa la necesidad de energía hasta cierto punto, pues llega un momento en donde la concentración de defectos es tan alta que demanda mucha más energía de la que se puede compensar con la entropía. De la misma forma, la entropía es inversamente proporcional a la temperatura, y, en consecuencia, esta aumenta con el aumento de temperatura (Chen 1997).

2.4.1 Defectos intrínsecos

A sabiendas de que siempre se van a presentar defectos en la estructura cristalina por cuestiones termodinámicas, estos se pueden presentar en forma de defectos intrínsecos o extrínsecos. Los defectos intrínsecos son aquellos propios del material, sobre los cuales no se tiene control.

Los defectos Schottky consisten en un par de vacancias (Figura 2.9 a), siendo estas un anión y un catión para mantener la electroneutralidad, las cuales se compensan con dos átomos extra en la superficie del cristal. Normalmente estos se ubican entre los iones de carga contraria debido a su atracción entre sí, y pueden asociarse en pares o estar distribuidos individualmente entre toda la red. (West 2014)

Existe también la generación de una vacancia por desplazamiento de un catión o anión a un sitio de intersticio vacío en la red cristalina, la interacción covalente entre los átomos catiónicos y aniónicos con este ion permite su estabilidad sobre la generación de un defecto Frenkel. Este tipo de defecto tiene menos probabilidad de existir debido a que depende del tamaño de sitios vacíos con respecto al átomo desplazado, pues a éste le generará problemas al encontrarse tan compactado. (Figura 2.9 b) (West 2014)

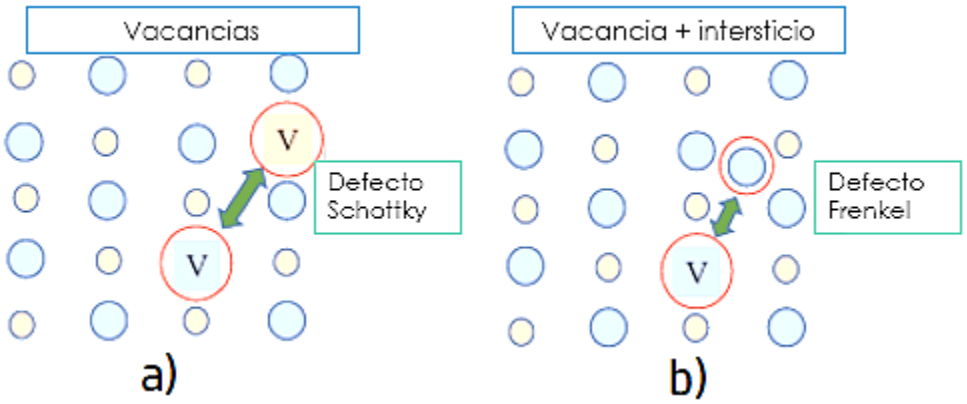


Figura 2.9 Representación de defectos intrínsecos a) defectos Schottky b) defectos Frenkel

2.4.2 Defectos extrínsecos

Así como existen los defectos en cristales desde su imperfección, también existen defectos que son generados a partir de la síntesis, estos son denominados defectos extrínsecos y surgen como consecuencia de la variación en su composición con la finalidad de generar cualidades diferentes en el sistema cristalino. Una manera de generar este tipo de defectos es agregando impurificaciones a la composición original de cationes *isovalentes*, que presentan misma carga que el original y radio iónico similar, y si la red lo permite antes de una deformación importante, trae a consecuencia que ocupen posiciones intersticiales.

También es posible implementar cationes *aliovalentes*, los cuales presentan un radio iónico similar y diferente carga, generan vacancias, al tratar de compensar la nueva carga, y iones intersticiales. (Figura 2.10)

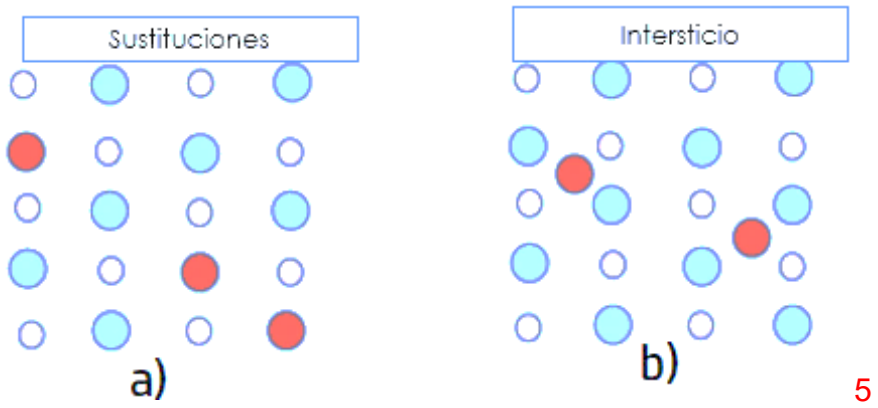


Figura 2.10 Representación de defectos extrínsecos a) sustituciones b) intersticios

2.4.3 Defectos formados por radiación ionizante

Existe la posibilidad de propiciar defectos puntuales, lineales o volumétricos con la aplicación de radiación ionizante al material cristalino, estos conducen a la formación de vacancias, desplazamiento de átomos a posiciones intersticiales, dislocaciones, fallas de apilamientos, etc. (Davis 2021). Fotones, electrones, neutrones, partículas cargadas y no cargadas pueden crear defectos por desplazamiento debido a la radiación que desplaza los átomos del cristal de su posición normal en la red, produciendo vacantes e intersticiales (Furetta 2003). El grado de daño que sufre un material bajo irradiación depende del tiempo de interacción entre la radiación ionizante y el material, y las energías depositadas en el material.

El uso de radiación puede promover la liberación de los electrones de valencia en los iones haluros del material; si es que existen y por eso mismo este tipo de materiales son los más afectados; y estos queden atrapados dentro de vacancias aniónicas (centro F), que existen dentro de la red cristalina, debido a la atracción que se genera, mediante fuerzas de Coulomb, por las cargas positivas que rodean dichas vacancias, la energía ganada entonces se puede desprender por luminiscencia térmicamente estimulada.

Otros tipos de centros “F” posibles, son por ejemplo el centro V_k que se obtiene cuando un hueco es atrapado por un par de iones negativos, o el centro V_3 que consiste en una molécula halógena neutra que ocupa el lugar de un ion halógeno, es decir dos iones haluros con dos huecos atrapados. (Furetta 2003)

Una vez atrapados los electrones, estos pueden absorber luz en el espectro visible y ser promovidos a un estado excitado, proporcionado color al cristal iónico; el color es directamente proporcional con el número de centros F. (Figura 2.11)

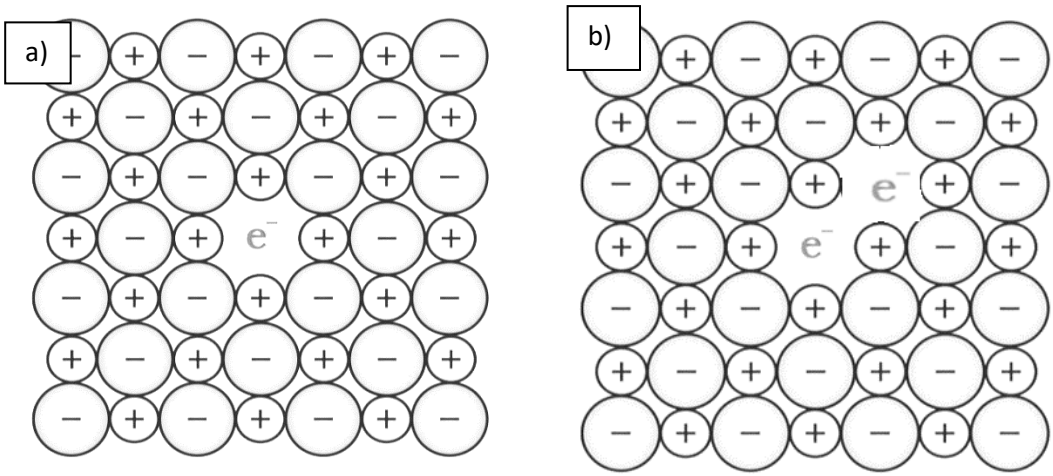


Figura 2.11 a) Representación de un centro F en una estructura cristalina b) Representación de variación en centros F, centro M en una estructura cristalina

2.5 Radiación

La radiación se trata de un flujo de energía constante de partículas atómicas, subatómicas y ondas de acuerdo con la Encyclopedia Britannica; podemos identificarla fácilmente en nuestro día a día, un ejemplo podría ser el calor que sentimos por la mañana al salir de nuestros hogares y comenzar con nuestra rutina debido a los rayos del sol, o el poder disponer de nuestra comida caliente gracias a las ondas que utiliza nuestro microondas, también, el poder escuchar nuestra

música favorita debido a las ondas que utilizan las estaciones de radio; ahora bien, estos ejemplos antes mencionados son los más comunes y de menor energía. El espectro electromagnético nos permite catalogar el tipo de radiación de acuerdo con su energía y longitud de onda. De acuerdo con cada uno de estos factores se ilustran las fuentes para cada tipo de radiación electromagnética. (Figura 2.12)

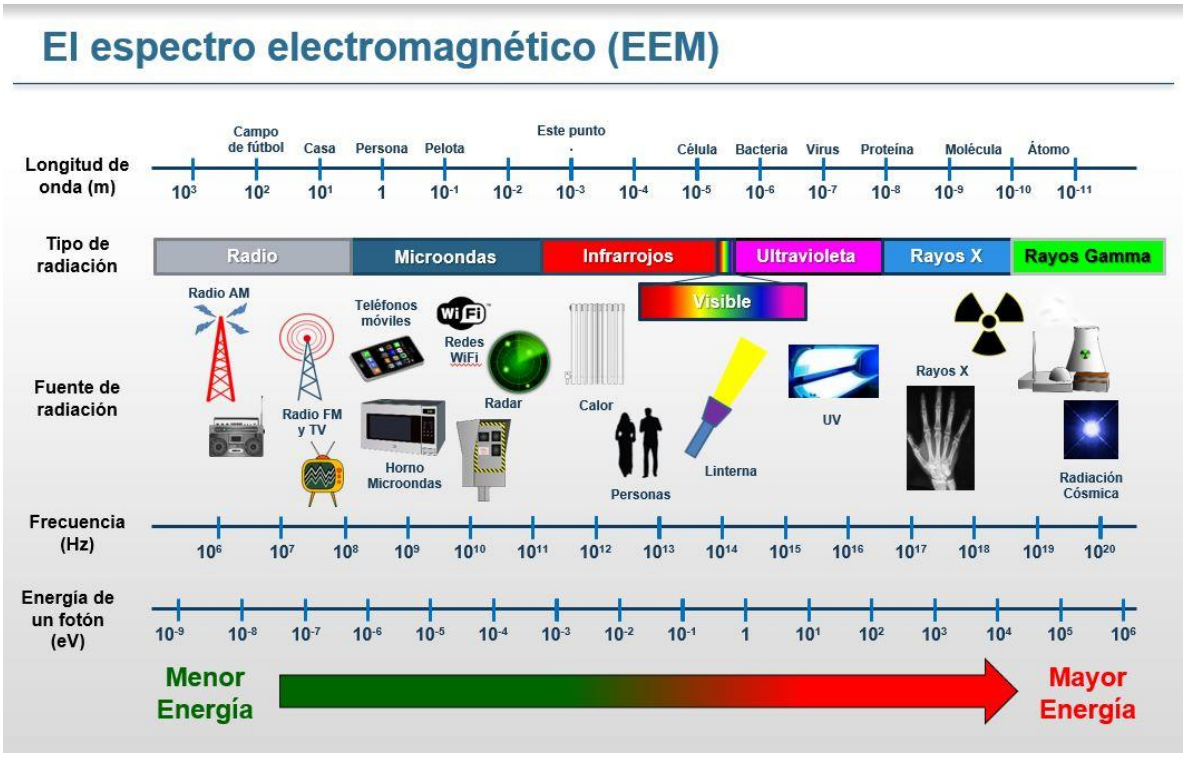


Figura 2.12 Escala en frecuencia, energía y longitud de onda del espectro electromagnético. (Pérez 2023)

2.5.1 Radiación ionizante

Como se puede observar en la figura 2.12 a partir de una energía mayor o igual a 10^2 eV termina el espectro ultravioleta, la energía es tan alta que tiene la capacidad de separar electrones de átomos o moléculas generando iones en el material que

recibe este tipo de radiación, debido a este fenómeno se le denomina radiación ionizante y es estudiado por la química de radiaciones. (IAEA 2022)

La química nuclear y química de radiaciones comienzan desde el empleo de los rayos X, descubiertos por Roentgen en 1895, y posteriormente en 1897 se comenzaron los estudios de Marie y Pierre Curie con la Pechblenda, un mineral que contiene radio y uranio; a partir de aquí se comenzó a utilizar el término de radiactividad y el uso de materiales que la emiten para la investigación, la industria, diagnósticos y tratamientos médicos, etc. No obstante, existe una responsabilidad al trabajar con este tipo de materiales radiactivos debido a que al degradarse emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética de alta energía teniendo lugar un intercambio de energía mediante la pérdida de masa, a este fenómeno se le llama decaimiento radiactivo (Navarrete 1993). La emisión de partículas o radiación es dependiente del tipo de núcleo en cuestión.

Partículas alfa: Son consideradas como núcleos de helio, pues tienen asociada una masa de 4 uma y dos cargas positivas que se pierden con su emisión. Son las partículas con mayor carga, lo cual permite mayor interacción con los átomos circundantes y se reduce drásticamente su energía y su alcance es mínimo, hasta una hoja de papel podría detenerlas.

Partículas beta: Tienen la masa de un electrón, por lo cual esta se puede despreciar para calcular el elemento al que decae el primer núcleo, tienen la posibilidad de poseer una carga negativa, la cual se emite en forma de electrón, a consecuencia de esto un neutrón pasa a transformarse en protón y el número atómico crece en una unidad; o una carga positiva, aquí uno de los protones se

transforma en neutrón y se emite junto con un positrón, por lo tanto, el número atómico decrece. Su energía es mayor a las de las partículas alfa, por lo que pueden penetrar de 2 a 3 cm de tejido vivo.

Neutrones: Son partículas sin carga que tienen una masa de 1 uma, por ende, cuando se emiten en la fisión nuclear, el número atómico se mantiene, pero se pierde una unidad de masa. Debido a que su carga es neutra, estos interaccionan muy poco con los átomos y su poder de penetración resulta ser demasiado alto, pues tienen la capacidad de atravesar por completo el tejido vivo.

Radiaciones gamma: Representan el límite superior de nuestro espectro electromagnético, es decir que son radiaciones de alta energía con una longitud de onda del orden de 10^{-11} m, son emitidas desde el núcleo. Tienen la capacidad de penetrar tejido vivo completamente.

Rayos X: Un electrón de alta energía puede sacar un electrón de una órbita interna de un átomo objetivo, los electrones de niveles superiores llenan las vacantes y se emiten los llamados Rayos X.

2.5.2 Efectos de la radiación ionizante

Como se mencionó anteriormente, debido a emisión de partículas y rayos gamma de elementos radiactivos, existen numerosas consecuencias después de la exposición a radiación ionizante, estas dependen del tipo de radiación, tiempo de exposición y cantidad de energía depositada en el material (PNUMA 2016).

Los efectos tempranos (determinísticos) en la salud son causados por muerte o daño celular al sobrepasar el umbral de dosis de 100 mSv en un período de 5 años

oficiales, no superando 50 mSv en un año; algunos ejemplos son quemaduras en la piel, pérdida de cabello, trastornos en la fertilidad, etc. Incluso por debajo de este valor se pueden presentar síntomas como vómito, náuseas, diarreas, cólicos, fatiga, fiebre, sudores, etc.

Los efectos estocásticos o efectos tardíos ocurren después de un largo periodo de tiempo después de una exposición a la radiación ionizante y la probabilidad de que ocurran depende de la dosis recibida; se deben a alteraciones en el material genético de una célula y algunos ejemplos son tumores sólidos, trastornos genéticos, etc.

Una forma de evitar la exposición accidental y/o disminuir la dosis de radiación ionizante es cumplir con las recomendaciones de seguridad implementadas en los manuales de protección radiológica establecidos por organismos internacionales como la IAEA. Las premisas de la protección radiológica son las siguientes:

Justificación:

Toda práctica que implique la exposición a radiación ionizante siempre debe suponer un beneficio para la sociedad. Deben considerarse los efectos negativos y las alternativas posibles. (CSN s.f)

Optimización:

Todas las exposiciones a la radiación deben ser mantenidas a niveles tan bajos como sean razonablemente posible, teniendo en cuenta factores sociales y económicos, mediante el principio ALARA por sus siglas en inglés, “tan bajo como sea razonablemente posible” (CSN s.f)

Limitación de dosis:

Las dosis de radiación recibidas por las personas no deben superar los límites establecidos en la legislación vigente. (CSN s.f)

Aunado a estas premisas, se cuenta con las tres reglas fundamentales de protección radiológica, de acuerdo con el principio ALARA:

Distancia:

Aumentando la distancia entre el operador y la fuente de radiaciones ionizantes, la exposición disminuye en la misma proporción en que aumenta el cuadrado de la distancia. En muchos casos bastará con alejarse suficientemente de la fuente de radiación para que las condiciones de trabajo sean aceptables. (CSN s.f)

Tiempo:

Disminuyendo el tiempo de exposición todo lo posible, se reducirán las dosis. Las personas que vayan a realizar operaciones con fuentes de radiación deben estar bien adiestradas, con el fin de invertir el menor tiempo posible en ellas. (CSN s.f)

Blindaje:

En los casos en que los dos factores anteriores no sean suficientes, será necesario interponer un espesor de material absorbente, blindaje, entre el operador y la fuente de radiación. (CSN s.f)

2.6 Teoría de bandas

Los enlaces covalentes, se pueden describir mediante la teoría de orbitales moleculares debido a que se trata de modelar un enlace direccional entre dos átomos y se tiene la certeza de que los electrones de valencia están localizados en átomos específicos, iones u orbitales, por lo que el modelado de sus interacciones resulta ser funcional y relativamente simple. Cuando se tiene un número amplio de átomos en la estructura cristalina, cada uno interacciona con su orbital atómico vecino para formar *n* orbitales moleculares; debido a que los átomos tienen un arreglo periódico, como se explicó anteriormente, los orbitales incrementan y solamente los separa una pequeña diferencia de energía, pareciendo que se superponen y simulando una serie de bandas de energía al tener un conjunto de niveles de energía, este es el modelo que se utiliza por simplicidad en este tipo de materiales, llamado ***teoría de bandas***. No obstante, los electrones de valencia son los que forman los enlaces en los átomos, por lo que estos conforman la *banda de valenci*a, esta se encuentra parcialmente llena ya que también existen los electrones que se encuentran libres para habitar los niveles más altos de energía, conformando la *banda de conducción*, la brecha entre ambas bandas dependerá del valor de separación de energía entre orbitales de enlace y antienlace, a esto se le conoce como *región prohibida*, la cual no se representa como una región física, es decir, valores de energía prohibida que no pueden tener los electrones. (Figura 2.13)

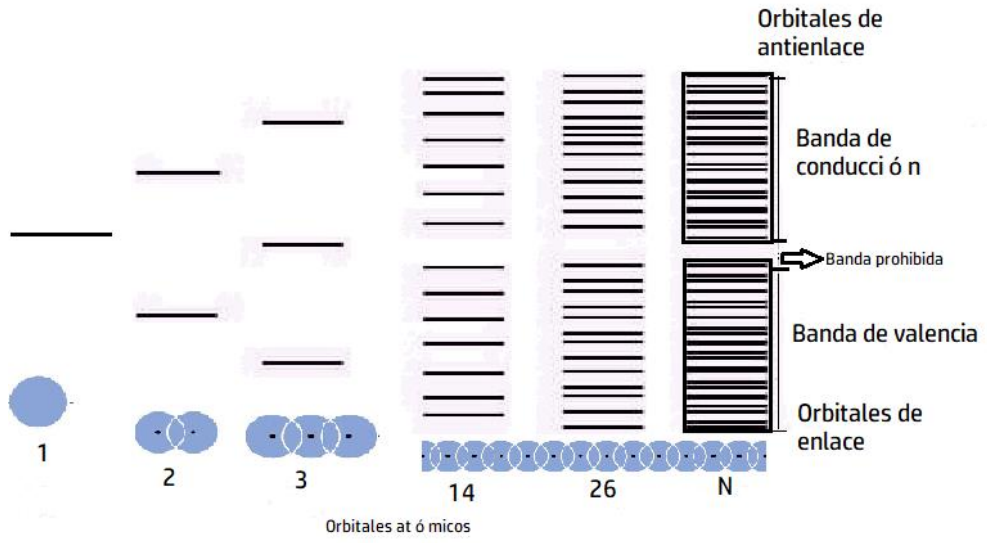


Figura 2.13 Modelo de bandas representado a través de la formación de orbitales de enlace y antienlace.

Otra manera de entender la generación de bandas, es mediante la teoría de gas de electrones, la cual considera un sistema ideal en el material cristalino, en donde los electrones se encuentran libres y no existe interacción entre ellos, el enlace del metal es *isotrópico*; el punto importante a identificar en este caso es la energía del último electrón con respecto a la configuración electrónica de un número *n* de átomos; este electrón marcará la diferencia entre los niveles más bajos de energía que son ocupados por electrones, y los niveles más altos de energía que están desocupados; esta energía es denominada como *energía de Fermi* y equivale al nivel homo (por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital)* para niveles bien establecidos (moléculas discretas), en este caso se estudia un conjunto de niveles. Sin embargo, en la realidad no se tiene un sistema ideal, pues este solamente ocurriría a condiciones de 0 K, por lo cual, los niveles más cercanos a la

energía de Fermi por encima y por debajo, se encuentran parcialmente ocupados; la función de Fermi es dependiente de la temperatura.

2.6.1 Conductores

Cuando el modelo de gas de electrones considera que los electrones están ligados, la banda de energía es cortada por la energía de Fermi y el sistema se comporta como un sistema metálico, y dependiendo de la densidad de estados (nivel de degeneración) entre más pequeña sea la banda cortada por la energía de Fermi, tiene menos características de un metal.

Si consideramos la diferencia de energía debido a los orbitales de enlace y antienlace, ésta es prácticamente inexistente, ya que las bandas de conducción y valencia se encuentran superpuestas, con la posibilidad de que los electrones de valencia puedan moverse libremente entre una y otra. (Figura 2.14)

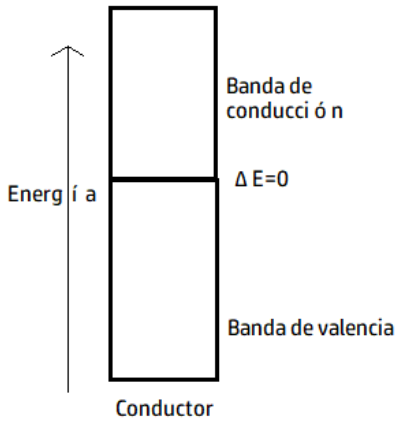


Figura 2.14 Niveles de energía de un conductor representados por la teoría de bandas.

2.6.2 Semiconductores

Los semiconductores comienzan con el fenómeno de apareamiento cuando consideramos los electrones ligados, es decir, las bandas de valencia y conducción comienzan a alejarse y se comportan de manera diferente a los conductores.

Otra manera de explicarlo es mediante una separación entre la banda de conducción y la banda de valencia que va desde 0 hasta 2.5 eV, de esta manera una pequeña estimulación como el aumento de temperatura, puede promover un número *n* de electrones de valencia hasta la banda de conducción. (Figura 2.15)

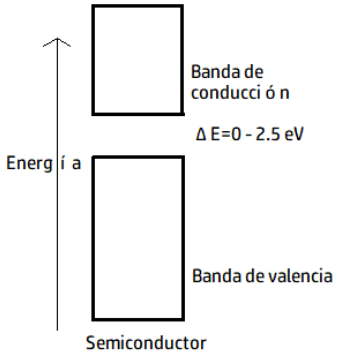


Figura 2.15 Niveles de energía de un semiconductor representados por la teoría de bandas.

2.6.3 Aislantes

De forma similar que los semiconductores, las bandas de energía están separadas de manera más abrupta dejando una brecha de entre 2.5 a 6 eV; el costo energético para poder promover los electrones hasta un nivel de energía disponible en la banda de conducción es mucho mayor, y no es posible cambiar el material a uno con propiedades de conductor, sin embargo, si es posible modificarlo considerablemente mediante la incorporación de impurezas en la red cristalina del material, de las cuales se hablara más adelante. (Figura 2.16)

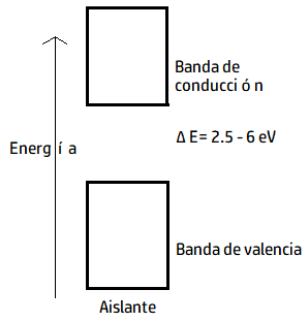


Figura 2.16 Niveles de energía de un aislante representados por la teoría de bandas.

2.7 Luminiscencia

La luminiscencia se define como la emisión de luz de un material tras una absorción de energía de una fuente externa (Chen 1997). Se clasifica en fluorescencia y fosforescencia, para entender la diferencia entre ambas se consideran los estados de excitación de singulete y triplete. Cuando existe espines apareados, no se tiene un momento magnético y por lo tanto el material no es magnético, mientras que cuando se presentan electrones desapareados se posee un momento magnético y el material es denominado paramagnético. Un estado electrónico molecular en el cual todos lo espines de los electrones están apareados se llama estado singulete y no tiene lugar un desdoblamiento del nivel de energía cuando la molécula se expone a un campo magnético. Un estado doblete se caracteriza porque el electrón desapareado puede tomar dos orientaciones en un campo magnético, este es el estado basal. Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, da lugar a un estado singulete o un triplete. En el singulete, el espín del electrón promovido está todavía apareado con el electrón del estado basal; sin embargo, en el estado triplete los espines de los dos electrones se han

desapareado y están paralelos, este estado es menos enérgico que el singulete; además, una transición singulete a triplete es menos probable que una singulete a singulete y como consecuencia el tiempo de vida media es mayor en el triplete, la consecuencia de este proceso es a menudo la fosforescencia. Este fenómeno puede ser bastante útil para considerar la elaboración de material fotoluminiscente. (Faridy 2004)

2.7.1 Termoluminiscencia (TL)

La termoluminiscencia parte de ser una subcategoría de los procesos estimulados térmicamente, los cuales exponen el estudio de una propiedad en función de la temperatura, que es perturbada a partir de una condición inicial (excitación) y regresa al equilibrio mediante un aumento en la temperatura, es decir, al irradiar una muestra esta va a generar defectos, los cuales después de un determinado tiempo tras la aplicación de temperatura regresan a su estado inicial (Chen 1997). La termoluminiscencia se define como la emisión de luz estimulada térmicamente de un material que previamente ha absorbido energía proveniente de una fuente de radiación ionizante. (Bos 2006) La emisión termoluminiscente está relacionada con los defectos (intrínsecos y extrínsecos) en el material cristalino, por lo que los materiales con propiedades TL en su mayoría son aislantes, sin embargo, existen casos en los que se ha demostrado que los semiconductores también pueden presentar TL.

Para explicar el fenómeno de TL en aislantes y semiconductores, debemos recordar la explicación anterior de la teoría de bandas, donde se mencionó que entre la banda de valencia y de conducción existe una banda de energía prohibida para los electrones (Figura 2.17). Los defectos en el material generan niveles metaestables de energía por debajo y por encima de la energía de Fermi, se dice que la banda esta contaminada, haciendo posible el acomodo de electrones en estos niveles específicos de energía “prohibidos”. En un estado de equilibrio, los electrones se mantienen en la banda de valencia; tras la absorción de energía proveniente de la radiación ionizante estos migran hasta la banda de conducción (inciso 1 de la Figura 2.17), con la posibilidad de quedar atrapados en dichos niveles metaestables de energía por debajo de la banda de conducción; por otro lado, el lugar ausente dejado por el electrón se denomina *hueco*, y este puede ser atrapado en niveles metaestables localizados por debajo de la energía de Fermi (inciso 1’ y 2’ de la Figura 2.17); cuando se estimula el material térmicamente con una rapidez de calentamiento controlada se produce la liberación de electrones, atrapados en los estados de energía metaestables, hacia la banda de conducción y de huecos hacia la banda de valencia (inciso 3 de la Figura 2.17), los niveles de energía metaestables cercanos al nivel de energía de Fermi pueden actuar como centros de recombinación de los electrones con sus respectivos huecos generando la emisión de luz del material que tras un proceso de relajación regresa a su estado basal. (Bos 2006) (inciso 4 de la Figura 2.17)

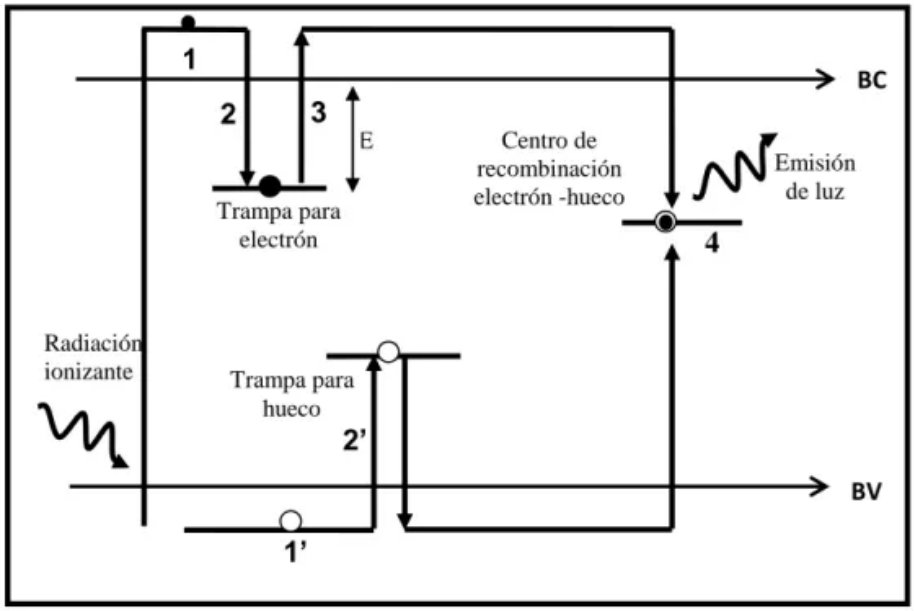


Figura 2.17 Representación del fenómeno de TL mediante el diagrama de teoría de bandas. (Hernández 2014)

2.8 Dosimetría

El dosímetro puede definirse, en general, como cualquier dispositivo capaz de proporcionar una medida de la dosis depositada en su volumen sensible por la radiación ionizante. (Attix 1986)

La dosimetría es una manera de monitorear la dosis externa recibida por personal que trabaja o está en contacto continuo con material radiactivo, así mismo puede detectar la dosis por ingestión o inhalación, ésta debe encontrarse por debajo de los límites establecidos para evitar los efectos determinísticos y disminuir los efectos probabilísticos. Se refiere a la medición de cambios físicos o químicos que produce la energía depositada por la radiación ionizante en un sistema.

Se pueden clasificar de acuerdo con su forma de medición.

Primaria (absoluta): en donde se mide la radiación de forma directa.

Secundaria (relativa): en donde se mide la respuesta de ciertos materiales a la radiación ionizante.

2.8.1 Características de un dosímetro

Los dosímetros deben cumplir con una serie de características para considerarse confiables:

- Cubrir un amplio intervalo de dosis
- La medición no debe depender de las condiciones ambientales
- Su manejo debe ser sencillo
- Debe ser estable antes y después de la irradiación

Por otro lado, para poder postular un material adecuado para la generación de un dosímetro, este debe presentar los siguientes requerimientos:

- **Reproducibilidad:** precisión de medida bajo un conjunto de condiciones de reproducibilidad. Tiene como conjunto de condiciones de medición diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares (IUPAP y OIML 2012)
- **Desvanecimiento (fading):** se define como liberación aleatoria de los electrones capturados antes de la lectura que puede producirse por la liberación óptica o térmicamente estimulada de los electrones (Correa s.f).
- **Respuesta lineal:** La intensidad de luz liberada debe tener una relación lineal con respecto a la exposición a la radiación del material (dosis) (Correa s.f).

- **Sensibilidad:** se define como el cociente entre la variación de una indicación de un sistema de medida y la variación correspondiente del valor de la magnitud medida. Es decir, es la capacidad del aparato para discriminar entre valores pequeños de magnitud de radiación ionizante. En valores numéricos, representa el valor de la pendiente en el intervalo lineal de respuesta, entre más inclinada sea, se es más sensible. (IUPAP y OIML 2012)

2.9 Propiedades del MgF_2

El fluoruro de magnesio (MgF_2) es un compuesto estable a condiciones normales (298.15 K y 1 atm), ligeramente soluble en ácidos diluidos; tiene la apariencia de cristales tetragonales blancos, actualmente, los fluoruros son utilizados en una gran variedad de productos entre los cuales se encuentran los centelladores, fósforos, láseres, dosímetros y catalizadores.

Su estructura contiene iones Mg^{2+} en posiciones octaédricas y aniones F^- con un número de coordinación de 3 átomos, por tanto, es un compuesto iónico que presenta altos puntos de fusión. (Figura 2.18)

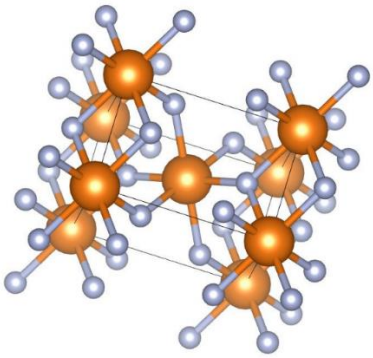


Figura 2.18 Representación gráfica de la estructura de MgF_2.

Si bien, el MgF_2 puede presentarse en forma de cristales definidos debido a que cumple con las características descritas en el apartado 2.2.1, también es cierto que cumple con las características de un cerámico según sea el método de síntesis empleado.

Capítulo 3 Desarrollo experimental

3.1 Precursores y equipo de laboratorio

Los materiales y reactivos utilizados se enlistan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Reactivos, materiales e instrumentación de laboratorio.

Reactivos químicos	**Material**
NH_4F lote BCCF2785 Sigma Aldrich 99.9%	Vasos de precipitado de 100 ml
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ lote BCCF9940 Sigma Aldrich 99%	Vasos de precipitados de 50 ml
	Probeta de 50 ml
	Mufla Thermoscientific Thermolyne modelo FD1535M

	Crisoles de cuarzo de 25 ml
	Mortero de ágata
	Espátula
	Pinzas metálicas
	Centrifugadora
	Balanza analítica modelo PA214C
	Parrilla V11P15
	Vórtex modelo SI-A236

3.2 Síntesis de MgF_2 por el método de precipitación

Partiendo de la siguiente reacción química:

$$MgCl_2 \bullet 6H_2O + 2NH_4F \rightarrow MgF_2 \downarrow + 2NH_4Cl + 6H_2O$$

Se calcularon y pesaron cantidades estequiométricas en mol en relación 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 y 1:7 de $MgCl_2$•$6H_2O$ al 99 % como fuente de magnesio, y NH_4F al 99% como fuente de fluoruro, cada reactivo se disolvió individualmente en 50 ml de metanol y se añadió lentamente, bajo agitación de 300 rpm, la disolución de NH_4F a la disolución de $MgCl_2$•$6H_2O$. La solución se dejó en agitación durante una hora y media cuidando de controlar la evaporación del metanol con papel parafilme; desde el inicio hasta el final de la reacción, a partir de la relación 1:4, se podía observar la formación de un gel transparente abarcando todo el medio de reacción, mientras que para la relación 1:2 y 1:3, el tiempo de agitación deshacía dicho gel y no se

obtenía producto, por lo que para promover su formación se suspendió la agitación tras mezclar ambas disoluciones.

Una vez terminada la reacción, la disolución se centrifugó a 6000 rpm durante 6 min, obteniendo como producto la separación del gel antes observado y el metanol; se realizaron 2 lavados con 25 ml de agua bidestilada/etanol procurando resuspender el gel entre cada uno con el uso del vórtex. El gel obtenido se pasó a secado a temperatura ambiente durante 4 días y posteriormente se dio un nuevo tratamiento de secado en un crisol de cuarzo a 150 °C durante una hora, para este punto aún se tenía un gel considerablemente espeso. Posteriormente se aplicó un tratamiento de 500 °C durante una hora, el producto después del tratamiento se observa con el aspecto de un cerámico color blanco (Figura 3.1).

Figura 3.1 Visualización del producto obtenido con precursores y $NH_4/MgCl_2$ antes y después de tratamiento térmico.

Para la optimización del tiempo de tratamiento térmico se siguió el mismo procedimiento utilizando la relación 1:4 de la primera parte de la experimentación debido a la respuesta termoluminiscente obtenida, la cual se explicará más

adelante; hasta el paso que indica el secado a temperatura ambiente durante 1 día, posteriormente se suministró de la misma forma una temperatura de secado de 150 °C durante una hora y finalmente se dio un tratamiento térmico de 500 °C durante 1, 2, 4 y 6 hrs respectivamente para cada muestra.

Para la optimización de la temperatura de tratamiento térmico de igual manera y para la relación 1:4, se siguió con el mismo procedimiento experimental a excepción del secado a temperatura ambiente, pues las muestras se llevaron directamente a secar durante una hora a 150 °C y se trataron térmicamente a 400, 500 y 600 °C durante una hora para cada muestra. (Figura 3.2)

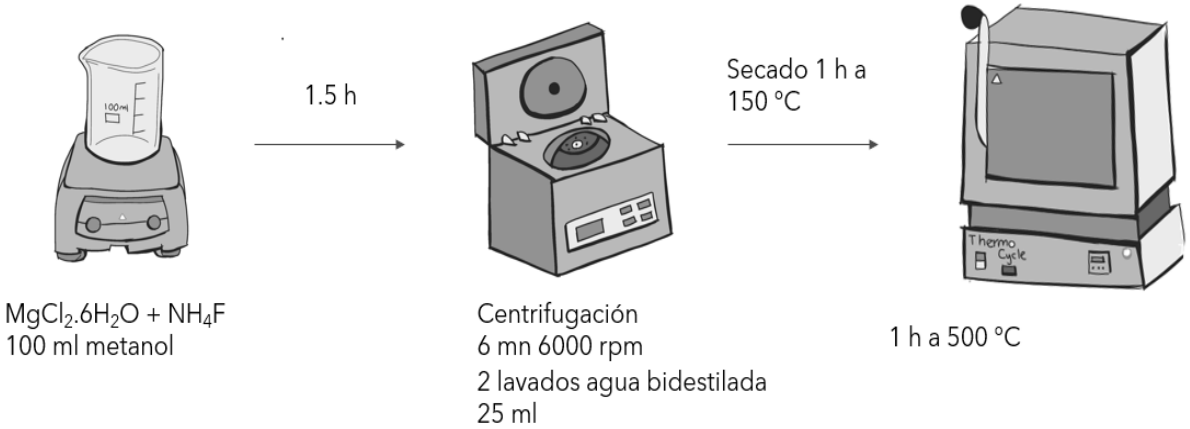
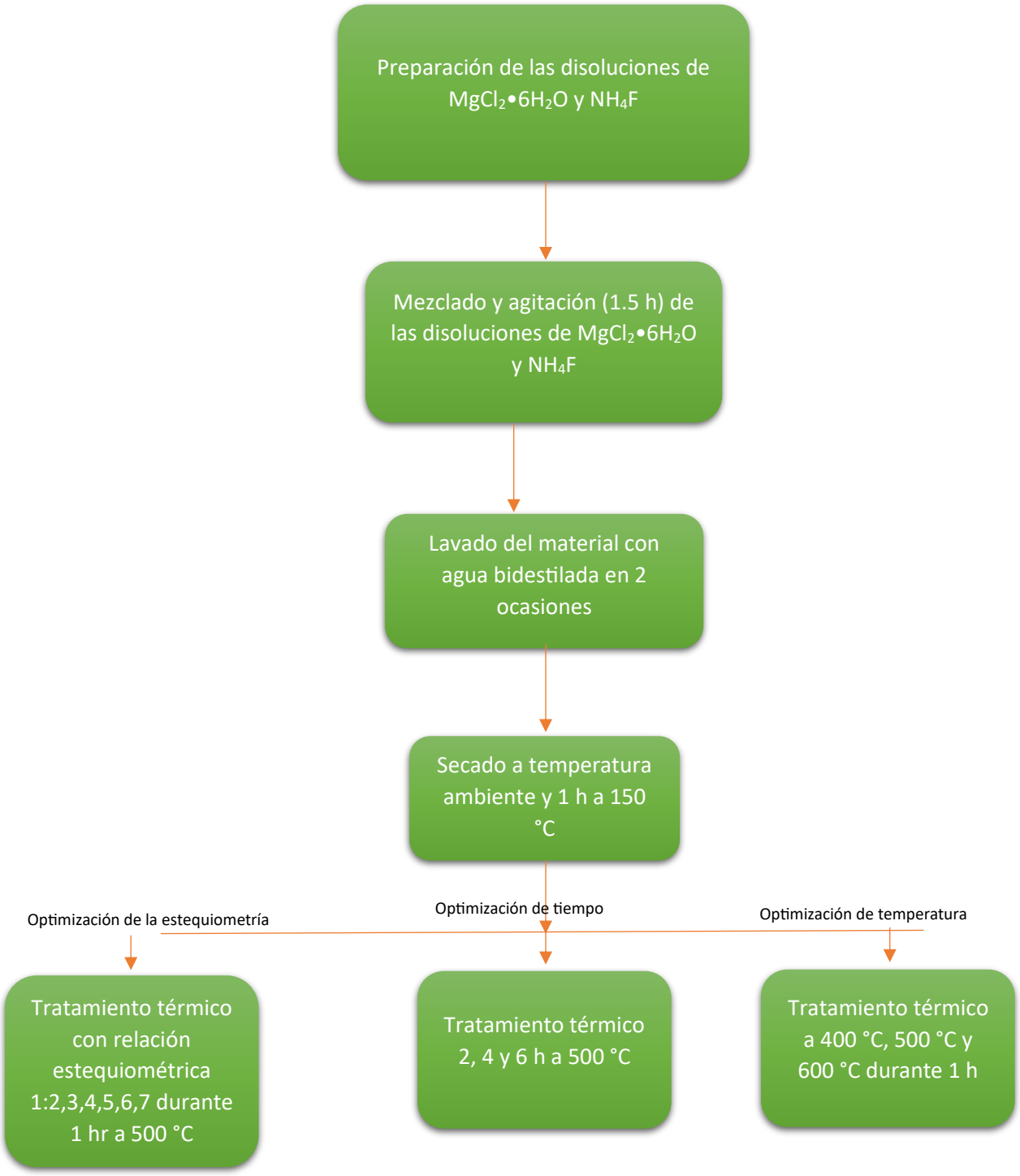


Figura 3.2 Representación gráfica de la metodología experimental utilizada en la síntesis del MgF_2.

El siguiente diagrama resume el proceso llevado a cabo para la optimización de la relación estequiométrica, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico en la síntesis del material.



3.4 Análisis de caracterización estructural, morfológica y la composición elemental

Los análisis de caracterización estructural, morfológica y composición elemental se realizaron con las técnicas de difracción de rayos X(DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva (EDS).

3.4.1 Difracción de rayos (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía de entre 1 a 200 eV, son producidos por la interacción entre un haz externo de electrones y los electrones de las capas más externas de un determinado átomo. La longitud de onda de los rayos X ronda desde los 10 nm a 1 pm, y debido a que nuestras distancias interatómicas en los cristales son normalmente de 0.2 nm, la difracción de rayos X emplea un intervalo de longitudes de onda de entre 0.05 nm y 0.25 nm, por lo que el valor está dentro del rango de los rayos X.

La técnica de DRX se basa en la dispersión elástica de rayos X, estos son difractados por un cristal porque la longitud de onda de los rayos X es similar al espaciado interatómico en los cristales. Cuando el haz se encuentra con las disposiciones tridimensionales regulares de los átomos en un cristal, la mayoría de los rayos X interferirán destructivamente entre sí, pero en algunas regiones específicas las interferencias son constructivas, éstas son las que producen el patrón de difracción de rayos X para un monocristal.

“La difracción es una característica general de todas las ondas y puede definirse como la modificación del comportamiento de la luz u otras ondas por su interacción con un objeto” (Difracción de rayos X).

Se realizaron análisis de DRX en un difractómetro Bruker D-8 Advance con las siguientes características: un intervalo de temperatura de 80-1000 K, un monocromador primario tipo Johansson curvado de Ge 111, para la obtención de radiación X de $Cu - K\alpha = 1.541$ Å, la medición se realizó en un intervalo de 2θ. La preparación de la muestra consistió en triturarla cuidadosamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino el cual se depositó en el porta muestras del equipo. (Figura 3.3)

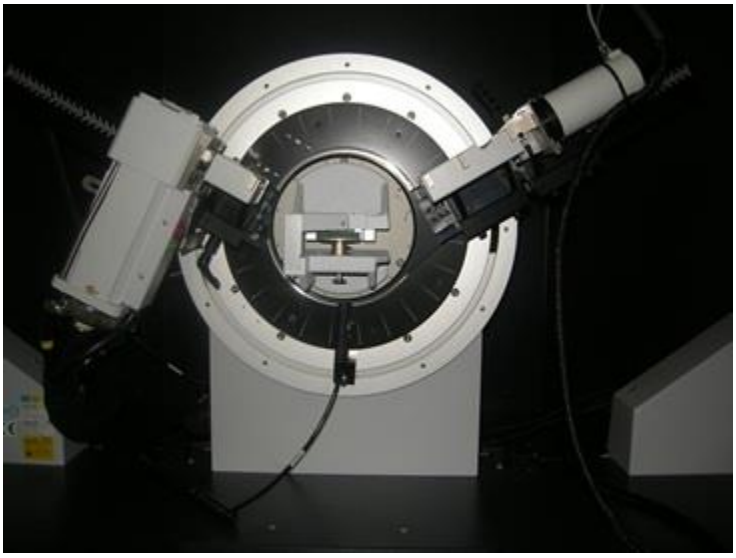


Figura 3.3 Difractómetro de Rayos X para policristales.

3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La fuente de electrones utilizada en la MEB puede ser un filamento de tungsteno, un emisor LaB_6 o Schottky o una punta de emisión de campo de tungsteno. Los

electrones primarios provenientes de estas fuentes pueden suministrar energía a los electrones de los átomos que conforman el material analizado, a partir de estos electrones secundarios, los electrones primarios se concentran en una sonda de electrones que se escanea a través de la muestra mediante campos electrostáticos o magnéticos que cambian la dirección de la luz incidente. Al escanear simultáneamente en dos direcciones perpendiculares, se puede cubrir un área cuadrada o rectangular de la muestra y obtener una imagen de esta. (Ritchie 2017)

Para la preparación de la muestra, primero se molió cuidadosamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, se adhirió la muestra con cinta de carbono al porta muestras, posteriormente se llevó al sputtering con el fin de añadir un ligero recubrimiento de oro para una mejor conducción del material (Figura 3.4), y finalmente se llevó al microscopio JEOL modelo JSM-6390LV para realizar los análisis correspondientes, las imágenes de MEB fueron tomadas con un voltaje de aceleración de 5 kV y una amplificación de 5000 y 3000, respectivamente. (Figura 3.5)

Figura 3.4 Sputtering

Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390LV

3.4.3 Espectrometría de energías dispersivas (EDS)

Cuando el haz de electrones primario choca contra la muestra existe la posibilidad de que este interaccione con los electrones de los orbitales internos y de ésta manera se expulsen del átomo como se mencionó anteriormente, esto genera que electrones de orbitales más externos ocupen estos espacios de los orbitales internos, el exceso de energía de los electrones se emite como fotones de rayos X, ahora bien, la diferencia de energía entre orbitales moleculares aumenta según el peso atómico debido al aumento de protones en el núcleo, por lo tanto cada valor de energía emitida es característico de un elemento, esto nos permite saber la

identidad del elemento y el número de fotones emitidos que está asociado a la cantidad relativa de cada elemento. (Ritchie 2017)

3.5 Análisis de la respuesta termoluminiscente luminiscentes (TL)

En el estudio de termoluminiscencia se utilizó un equipo TL/OSL Lexsyg Research. La preparación de la muestra consistió en pesar aproximadamente 2 mg de la muestra de fluoruro de magnesio, previamente triturada finamente en mortero de ágata, se colocó en discos porta muestras de aluminio con ayuda de aceite de silicona para fijarla, posteriormente la muestra fue irradiada a 1 Gy con partículas β^- de estroncio 90 (Sr-90). El intervalo de temperatura en el análisis fue desde 25 °C a 450 °C con una rapidez de calentamiento de 2 °C/s. Los filtros ópticos mediante los cuales se observó la luz estimulada a través de un tubo fotomultiplicador fueron los siguientes. (Tabla 3.1) Ver Figura 3.6

Figura 3.6 Representación del equipo lexsygresearch – Fully Automated TL/OSL Reader

Tabla 3.1 Filtros ópticos utilizados en el análisis de termoluminiscencia.

Arreglo de filtros	**Filtros**
TL/BSL-365nm	Hoya U340 y Delta BP 365/50 EX
TL/GSL-365nm	Schott BG 3 y Delta BP 365/50 EX
TL/IRSL-410nm	Schott BG 39 y Semrock HC 414/46
B-390	Hoya B-390
BG-39	Schott BG 39

Capítulo 4 Resultados y análisis

Se utilizaron distintas muestras con los respectivos precursores con el fin de analizar propiedades termoluminiscentes en cada una, sin embargo, los análisis de morfología fueron realizados a partir de la muestra sintetizada con los siguientes parámetros: relación estequiométrica de 1:4, tiempo y temperatura de tratamiento térmico de 1 hr a 500 °C. Los resultados se presentan y describen a continuación.

4.1 Análisis de la estructura cristalina y morfología superficial

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.1 se muestra el patrón de difracción del material sintetizado con los precursores y las reflexiones de la base de datos 96-900-9076, se puede observar que el material presenta un 100% de coincidencia con la fase de MgF_2.

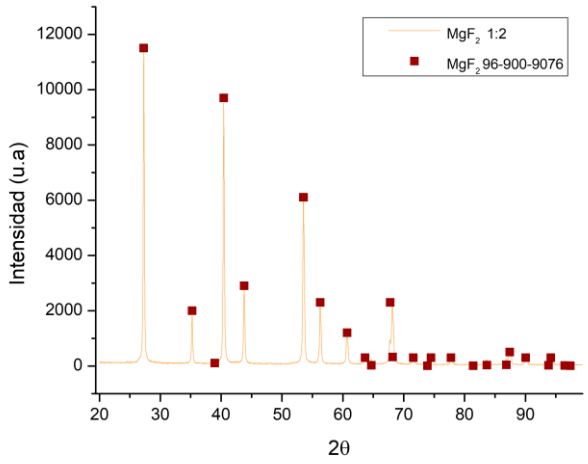


Figura 4.1 Patrón de difracción experimental del producto MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2$ y NH_4F en relación estequiométrica 1:2.

El tamaño de cristalita fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer. (Ecuación 4.1)

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En donde K es la constante relacionada al tamaño del cristal, dado un valor de 0.89, λ es la longitud de onda usada del haz de rayos X, tomando un valor de 1.5406 Å, β es el ancho a la mitad de la altura del pico en °, y $\cos\theta$ es de acuerdo con el valor de θ en donde se encuentra el pico más alto. El tamaño de cristalito con los primeros precursores fue de 11.4239 nm y con los segundos precursores fue de 4.8304 nm.

De acuerdo con los resultados anteriores y a la planeación del diagrama antes mostrado en la sección 3.2 del desarrollo experimental, se realizaron análisis de difracción para las muestras sintetizadas con una relación estequiométrica de 1:4, 1:5 y 1:7 en mol de $MgCl_2$ y NH_4F. (Figura 4.2). Se observa que independientemente

de la relación estequiométrica utilizada en la síntesis del material se obtiene la fase de MgF_2 con un 100% de coincidencia con los picos de difracción de la base de datos 96-900-9076.

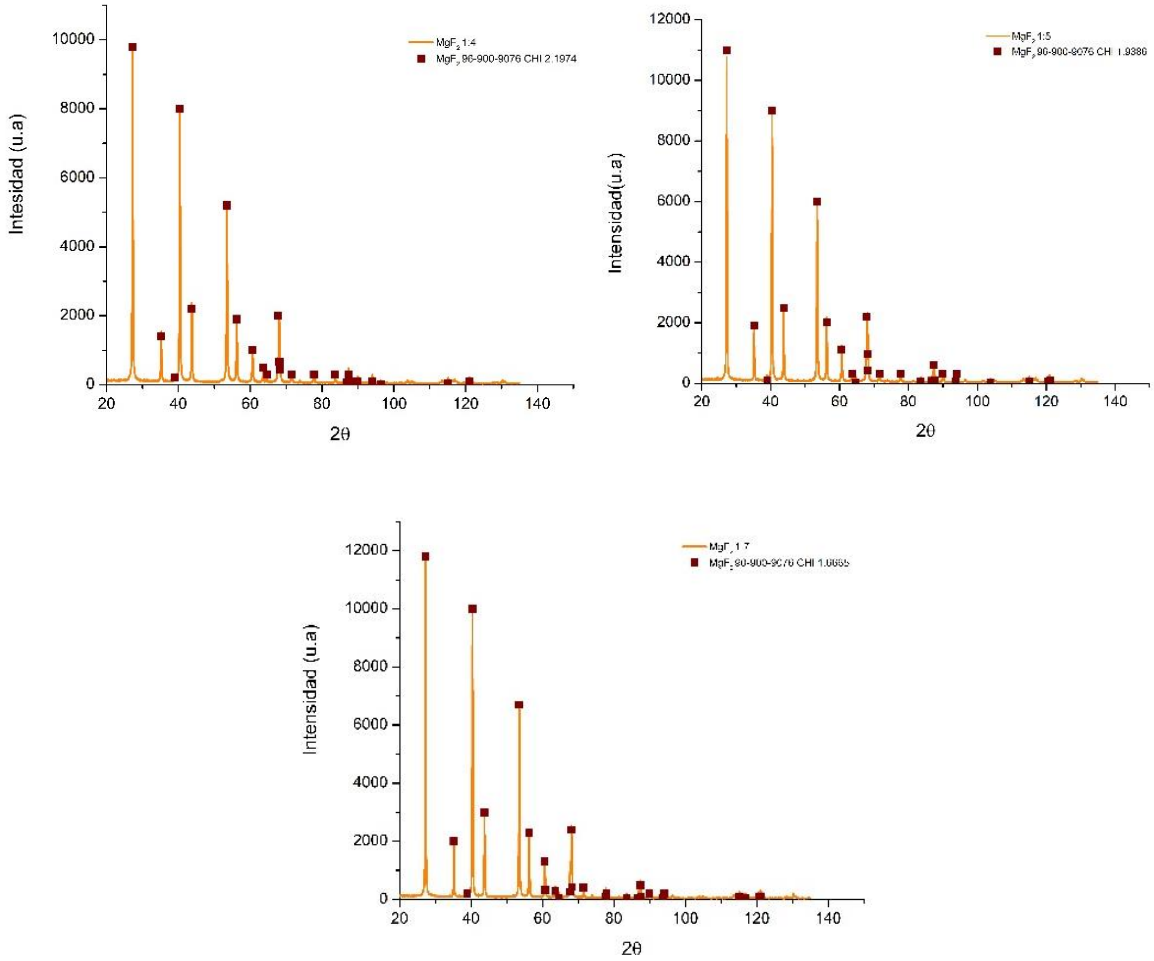


Figura 4.2 Patrón de difracción experimental del producto MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2$ y NH_4F con relación,1:4, 1:5 y 1:7 en mol, respectivamente.

Se realizó la correspondiente refinación del patrón de difracción de rayos X con el fin de obtener los parámetros estructurales de la red cristalina del material. El refinamiento Rietveld del patrón de difracción se realizó con el programa FullProf Suite, el cual es de acceso libre.

La estructura cristalina del material se modelo en el programa VESTA de acuerdo con la información obtenida de los patrones previamente refinados; se obtuvieron resultados satisfactorios de acuerdo con la literatura, al presentar una estructura tetragonal con celda centrada en el cuerpo, estructura del tipo rutilo (TiO_2), en donde se observa con claridad al Mg^{2+}, con un número de coordinación 6, localizado en el centro de la celda y en los vértices de la misma, mientras los aniones F^- se encuentran alrededor del catión metálico, situados en posiciones octaédricas. (Figura 4.4)

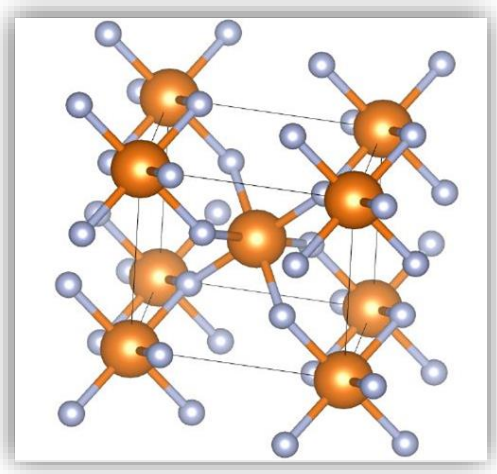


Figura 4.3 Representación gráfica de la estructura de MgF_2 a partir de VESTA.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

A partir de las imágenes de MEB, obtenidas tras terminar la síntesis del material, se observa un aspecto quebradizo en el material sin la presencia de granos o aglomeraciones. La Figura 4.5 muestra la micrografía MEB del material sintetizado a partir de una estequiometría 1:4, en donde se puede confirmar una superficie homogénea.

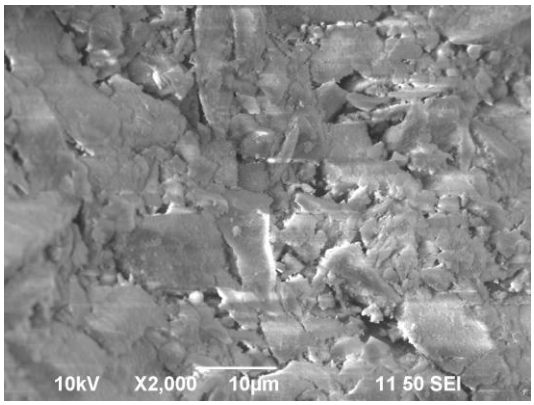


Figura 4.4 Análisis de MEB del MgF_2 sintetizado con los precursores $MgCl_2{\bullet}6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4, con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C. La imagen se capturo con un voltaje de aceleración de 10kV y una magnificación de x2000.

Para interiorizar la imagen de uno de los trozos del material en cuestión, se realizó un acercamiento de la micrografía, en donde se visualiza la morfología superficial con zonas que contienen granos aglomerados y densificados, además una zona más lisa y homogénea. (Figura 4.6)

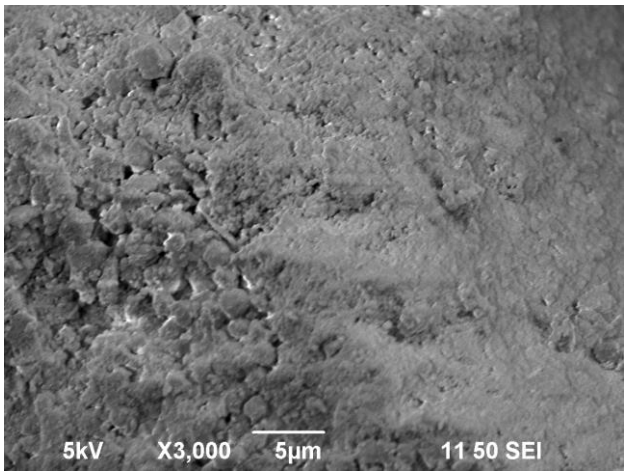


Figura 4.5 Análisis de MEB del MgF_2 sintetizado con los precursores $MgCl_2{\bullet}6H_2O$ y NH4F en proporción 1:4, con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C. La imagen se capturó con un voltaje de aceleración de 5kV y una magnificación de x3000.

4.1.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS) y mapeo elemental

Para confirmar la correcta formación de MgF_2, se realizaron los correspondientes análisis semicuantitativos de EDS. Durante el análisis se enfocaron dos áreas diferentes de la estructura cerámica en donde se pudo observar un resultado satisfactorio en la síntesis del producto. La Figura 4.7 muestra la incorporación de flúor y magnesio a la estructura con porcentajes de 72.76 y 27.24 atómicos, respectivamente, mientras que la Figura 4.8 muestra una cantidad en porcentaje de 72.24 y 27.76; por lo tanto, la relación aproximada entre ambos elementos coincide con lo esperado.

Por otro lado, debido al mismo principio mencionado en el capítulo anterior que rige el principio de EDS, cada elemento emite rayos X caracteristicos, resultando ser funcional para realizar un mapeo elemental en la muestra de MgF_2, las Figuras 4.9 y 4.10 muestran la distribución elemental para el magnesio y flúor, los cuales se encuentran distribuidos uniformemente en todo el material.

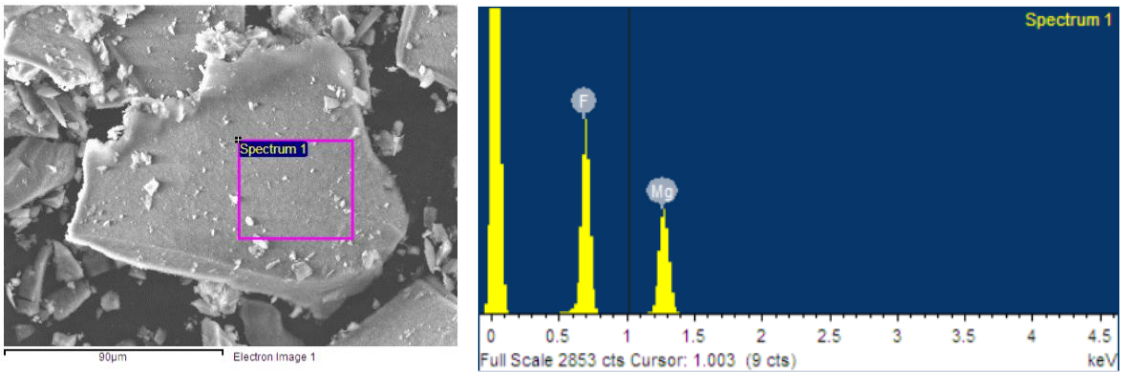


Figura 4.6 Análisis 1 de EDS del producto MgF_2 con los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4, con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C.

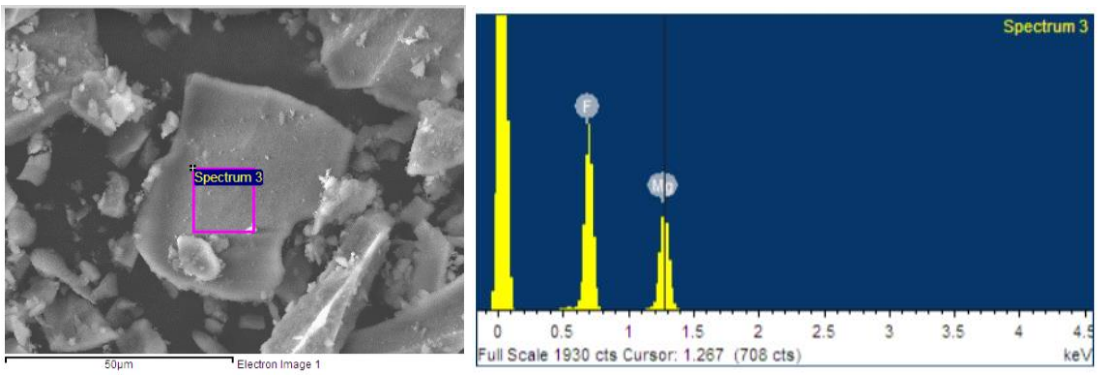


Figura 4.7 Análisis 2 de EDS del producto MgF_2 con los precursores $MgCl_2{\bullet}6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4 con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C.

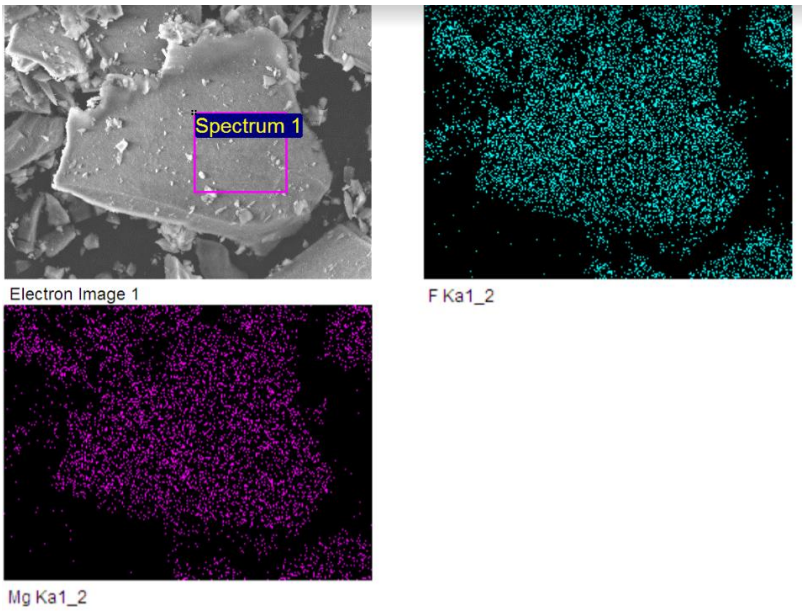


Figura 4.8 Análisis 1 de mapeo elemental de la muestra MgF_2 con los precursores $MgCl_2{\bullet}6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4, con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C.

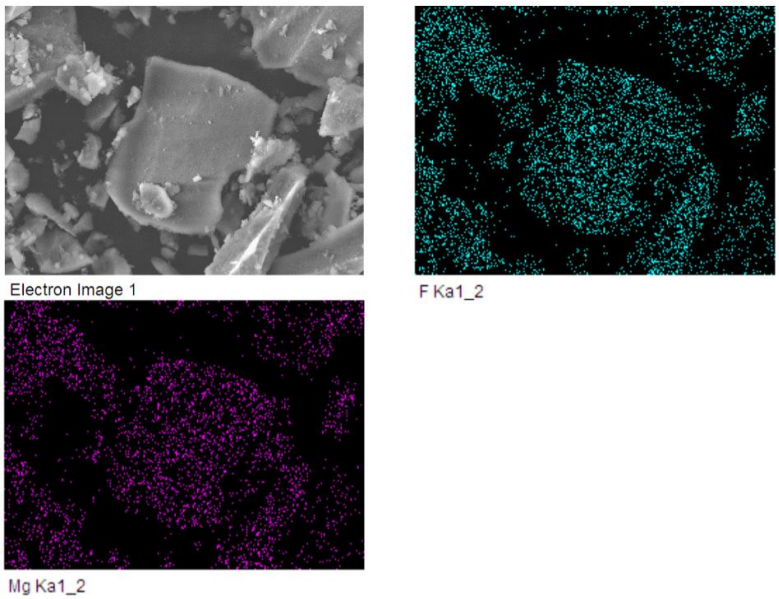


Figura 4.9 Análisis 2 de mapeo elemental de la muestra MgF_2 con los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F en proporción 1:4, con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C.

4.2 Análisis de propiedades termoluminiscentes

En este capítulo se describen los resultados de la respuesta termoluminiscente del material MgF_2 sintetizado con diferentes precursores y valores de los parámetros de relación estequiométrica, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

4.2.1 Síntesis del MgF_2 con los precursores $MgCl_2$ y NH_4F.

Para obtener la fase única de MgF_2, se utilizaron dos precursores diferentes (NH_4F y $MgCl_2$) a los propuestos en la primera síntesis del material. La Figura 4.12 muestra las curvas TL del material de MgF_2 medidas con los diferentes arreglos de filtros ópticos, se observa la formación de una curva TL compuesta por al menos cuatro máximos, localizados a las siguientes temperaturas de 139, 200, 285 y 370 °C.

No obstante, la forma de la curva TL indica que los electrones y huecos liberados térmicamente pueden provenir de al menos cuatro trampas localizadas a diferentes profundidades en la banda prohibida del material. Sin embargo, Nakamura y col. en 2017b reportó la curva TL del MgF_2 sintetizado en forma de cerámico y cristal. La curva TL está compuesta por máximos en 50, 100 y 160 °C en ambos materiales y un máximo en 380 °C en el MgF_2 en forma de cristal, este máximo lo atribuyen con defectos creados a alta temperatura durante el crecimiento del cristal por el método de Czochralski. En consecuencia, el máximo a 370 °C de la curva TL del material de MgF_2 sintetizado en este trabajo puede estar relacionado con defectos similares a los propuestos por Nakamura y col. (2017b), los cuales son formados a una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C. La curva TL medida con el filtro Schott BG-39 es la mas intensa en comparación con las obtenidas con los demás arreglos de filtros, no obstante, el material MgF_2 presenta emisiones TL desde el violeta-azul hasta el naranja debido a la región espectral de los filtros ópticos utilizados en el análisis TL. Estas emisiones TL pueden estar relacionadas con las observadas en los centros F (430 nm), $M(C_{2h})$ (420 nm), $M(C_1)$ (600 nm), M^+ y M^- (Secu y col., 2008; Nakamura y col., 2017b; Facey y Sibley 1969).

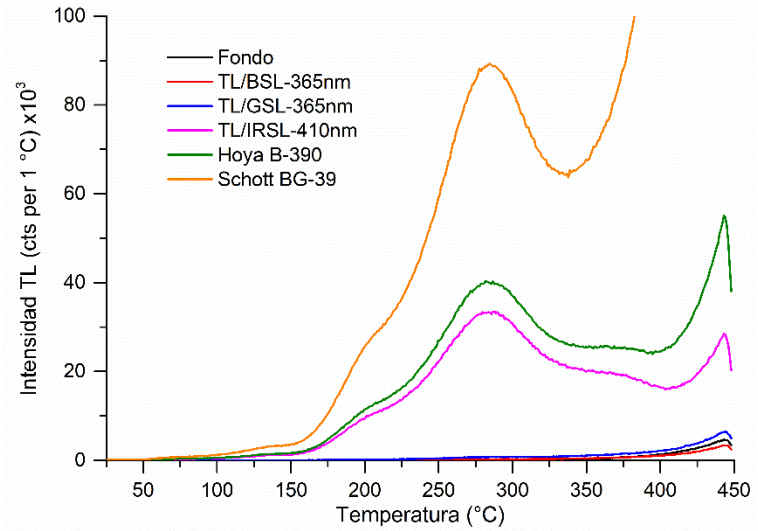


Figura 4.10 Señal TL de MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F.

Por otro lado, se estudió nuevamente esta misma síntesis del material cambiando el disolvente por agua bidestilada, con el fin de eliminar cualquier fase no deseada que se pudiese tener además de la fase esperada. En esta ocasión se observa un conjunto de picos separados y de intensidad considerable a temperaturas de 56, 138 y 227 °C, además se puede observar un hombro de intensidad cerca de 300 °C y un máximo de menor intensidad en 375 °C (Figura 4.13), el papel del agua bidestilada juega entonces un punto importante en primera instancia para la síntesis del cerámico, ya que Tatsuya Matsuo en 2020 reportó un pico similar en 60° C que es característico del material, la alta intensidad puede deberse justamente a defectos volumétricos que se crean tras la mezcla de enlaces iónicos y covalentes, mientras que el pico a 147 °C es reportado por M. Secu. 2008 que, tras aplicar pruebas de blanqueamiento óptico, se propone que es debido a la recombinación del centro F con un hueco atrapado cerca del ion Mn^{2+}, lo cual genera una

transferencia de energía hacia el ion Mn^{2+} y una intensa emisión de este. El pico TL en 56 °C se debe a la liberación de electrones de trampas superficiales y puede estar relacionado con el observado por Nakamura y col. (2018) a 50 °C en el MgF_2. El pico en 227 °C, del cual no se han reportado resultados similares en la literatura, aunque Nakamura y col. (2018) reportaron un pico a una temperatura de 160 °C característico del cerámico, más adelante se ahondará un poco más en este último.

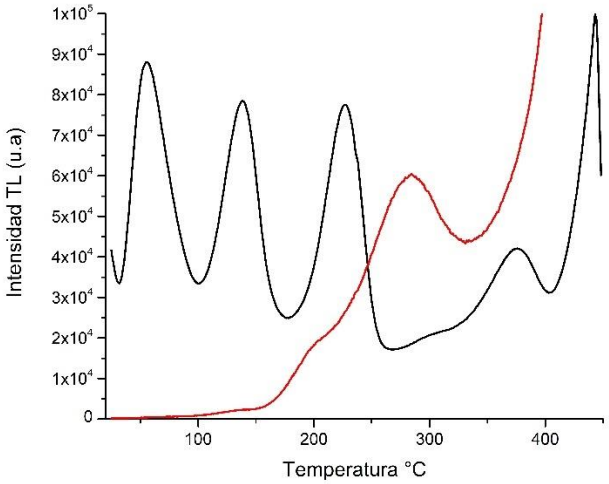


Figura 4.11 Comparación de curvas TL de MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F con etanol (curva roja) y agua bidestilada (curva negra)

4.2.2 Relación estequiométrica de los precursores

Se realizaron más estudios de TL del material luego de disminuir o aumentar la cantidad del precursor NH_4F. Se realizaron las síntesis del material con las siguientes proporciones estequiométricas: 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 y 1:7 en mol y manteniendo el mismo tiempo y temperatura de tratamiento térmico de 1 h a 500 °C, la Figura 4.14 muestra picos bien definidos y simétricos en las relaciones 1:2 y

1:3, pues predomina la intensidad de máximo TL alrededor de 240 °C, esto se atribuye a la generación de un mismo tipo de defecto que dependiendo de la cantidad de NH_4F se modifica la concentración de este en el material de MgF_2, contrario a lo encontrado a la sección 4.2.2, sin embargo, la intensidad es menor a la observada en el material con una relación 1:4; para las relaciones posteriores a esta última (1:5, 1:6 y 1:7) , los máximos a 56, 138 y 227 °C nuevamente se observaron pero con una menor intensidad y en el caso de la relación 1:6 el máximo a 227 °C es imperceptible, esto se atribuye al efecto que puede haber al agregar más cantidad de reactivo en exceso, lo cual repercutió directamente en la generación de una menor cantidad de vacancias de F^-, y por tanto una menor concentración de trampas para electrones y huecos.

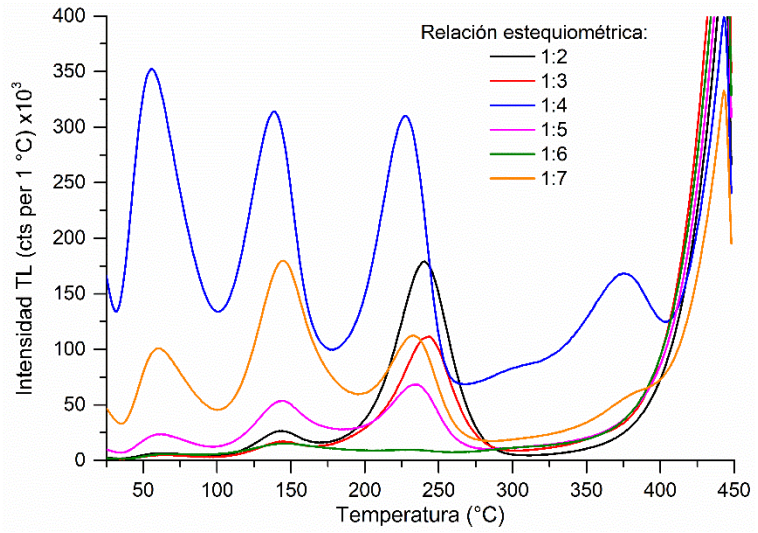


Figura 4.12 Respuesta TL del MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F y variando la relación estequiométrica a 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 y 1:7, respectivamente.

4.2.3 Temperatura de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2.

Tras el análisis de estequiometría, se consideró sintetizar el material MgF_2 con una relación 1:4 y variando la temperatura de tratamiento térmico a 400 y 600 °C. La Figura 4.15 muestra la misma tendencia en la intensidad de los picos TL, sólo que, en esta ocasión, la temperatura de tratamiento térmico 600 °C favorece la intensidad TL del máximo a 144 °C, lo cual ya se había observado en la síntesis con una relación 1:7 tratada térmicamente a 500 °C, mencionada en el apartado anterior. Esto se puede atribuir al aumento en la cristalinidad del material debido a que este tiende a formarse de manera homogénea, esto conlleva un mejor ordenamiento de los átomos en la red cristalina y por consecuencia, una cantidad menor de defectos asociados con las emisiones de TL (Zhang 2015). Por otro lado, la curva TL del material con una temperatura de tratamiento térmico a 400 °C muestra una menor intensidad, aunque con la misma tendencia en la temperatura de los picos TL, lo cual puede estar relacionado con la obtención de un producto amorfo o diferente al MgF_2, pues se ha reportado (Jacobsohn, 2013) que el t tratamiento térmico es relevante para la síntesis de un material cristalino de MgF_2, la baja temperatura de tratamiento térmico (400 °C) puede ocasionar una inadecuada formación del material y, por lo tanto, una baja concentración de defectos puntuales en la red cristalina. Es conocido que la generación de defectos puntuales en la estructura cristalina de un material es dependiente de la temperatura de tratamiento térmico, por lo que se puede concluir que la temperatura de tratamiento térmico óptima para sintetizar el MgF_2 y que presente una curva TL con una alta sensibilidad es de 500 °C.

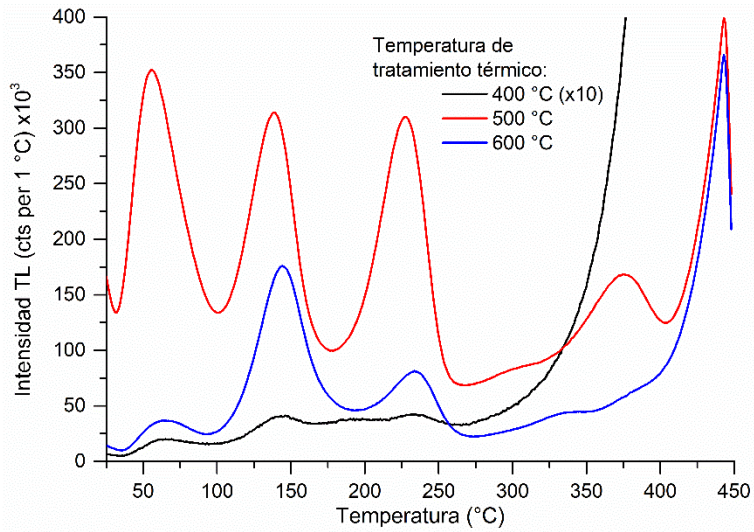


Figura 4.13 Respuesta TL del MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F relación 1:4 y variando la temperatura de tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

4.2.3.1 Tiempo de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2.

El tiempo de tratamiento térmico en la síntesis de un material es una variable importante debido a que repercute directamente en la formación y cristalinidad del material. En la síntesis del MgF_2 con una relación estequiométrica de 1:4 y un tratamiento térmico a 500 °C por 1 h se analizó el efecto de la variación del tiempo de tratamiento térmico, para esto se sintetizaron muestras de MgF_2 con un tiempo de 2, 4 y 6 h, y los resultados se compararon con la muestra antes mencionada.

Nuevamente se muestra una curva TL con máximos a 65, 143 y 236 °C, y un hombro alrededor de 300 °C para la muestra tratada térmicamente por un tiempo de 2 h, como se mencionó anteriormente estos máximos pueden estar relacionados con la

presencia de defectos como centros F, $M(C_{2h})$ (420 nm), $M(C_1)$ (600 nm), M^+ y M^-. La curva TL del material de MgF_2 para los tiempos de tratamiento térmico de 4 y 6 h tienen la mayor intensidad en el máximo en 243 °C, sin embargo, la intensidad de los máximos a 64 y 148 °C se abate casi por completo. Este comportamiento de la intensidad TL confirma que el tiempo de tratamiento térmico afecta la formación de defectos en el material de MgF_2. (Figura 4.16), Por lo tanto, el tiempo óptimo de tratamiento térmico para la síntesis del MgF_2 con una alta sensibilidad TL es de 1 h.

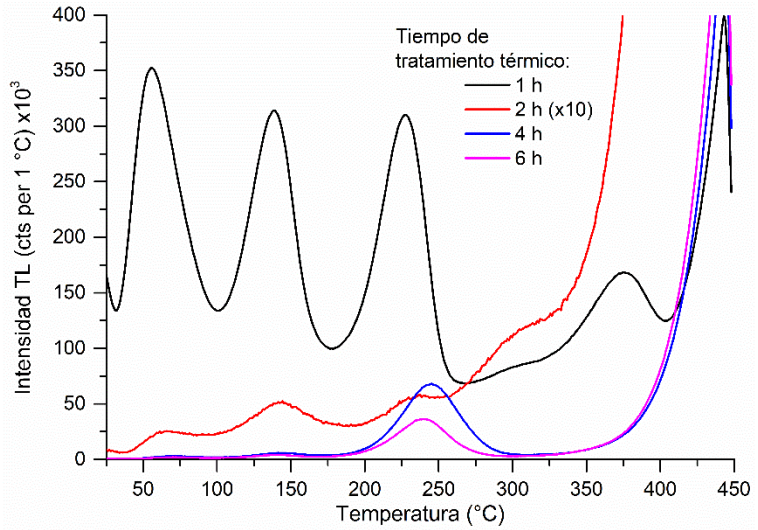


Figura 4.14 Respuesta TL del MgF_2 utilizando los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F y variando el tiempo de tratamiento térmico a , 4 y 6 h, respectivamente

Capítulo 5 Conclusiones

Se sintetizó satisfactoriamente el material cerámico de MgF_2 con los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F mediante el método de precipitación, el tiempo de reposo y secado, y el solvente utilizado en los lavados del precipitado son factores imprescindibles para la síntesis de un material policristalino, siendo el agua bidestilada, un tiempo de secado de 4 días y 150 °C durante 1 hr los parámetros de síntesis que se mantuvieron constantes.

El material de MgF_2 sintetizado con los precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F y relaciones estequiométricas de 1:2, 1:4, 1:5 y 1:7 presentaron una composición semicuantitativa del 100% de coincidencia de acuerdo con la base de datos 96-900-9076 correspondiente a la fase tetragonal del MgF_2.

El análisis de la morfología superficial del MgF_2 mediante MEB mostró la formación de aglomerados, así como una estructura de aspecto quebradizo. La composición

elemental por EDS confirma la presencia de los iones de Mg^{2+} y F^- en el MgF_2 con una proporción similar a la descrita en la fórmula mínima y mediante el mapeo elemental se observó la homogénea distribución de los iones en el material.

La curva TL de los polvos de MgF_2 sintetizados con los precursores de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y NH_4F está compuesta por máximos centrados en temperaturas de 56, 138, 227, 300 y 375 °C, estas emisiones TL pueden estar relacionadas con la formación de centros F (430 nm), $M(C_{2h})$ (420 nm), $M(C_1)$ (600 nm), M^+ y M^-.

Al variar los parámetros de relación estequiométrica, temperatura y tiempo de tratamiento térmico en la síntesis del MgF_2 se observaron cambios en la temperatura e intensidad de los máximos TL debido a que estos parámetros afectan la cantidad de defectos formados en la red cristalina del material.

De acuerdo con las pruebas de optimización de relación estequiometría, temperatura y tiempo de tratamiento térmico el material de MgF_2 sintetizado con una la relación 1:4 y un tratamiento térmico de 1 h a 500 °C presenta la mejor respuesta TL a altas temperaturas e intensidades considerables, por lo que este material puede ser un buen candidato para su aplicación en dosimetría de la radiación ionizante.

Bibliografía

1. Attix, F. H. (1986). Introduction to Radiological Physics and Radiationdosimetry. John Wiley & Sons.
2. Blaber M. & Blauch D.Properties of solids. (2019). Chemistry LibreTexts; Libretexts. https://chem.libretexts.org/Courses/City_College_of_San_Francisco/Chemistry_101A/Topic_H%3A_Condensed_States_and_Attractive_Forces_Between_Particles/13%3A_Condensed_States_and_Intermolecular_Forces/13.04%3A_Properties_of_Solids
3. Bos, A. J. J. (2006). Theory of thermoluminescence. Radiation Measurements, 41, S45–S56. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003
4. Carter, C. B., & Grant Norton, M. (2007). Ceramic Materials: Science and Engineering. Springer.
5. Chen, R., & McKeever, S. W. S. (1997). Theory of thermoluminescence and related phenomena. WORLD SCIENTIFIC.
6. Correa, C. A., & Bisauta, M. A. (s/f). EVALUATION OF PERSONAL INTEGRATING DOSIMETERS. Iaea.org. Recuperado el 15 de enero de 2024, de https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/117/39117955.pdf
7. Davis, S., González-Cataldo, F., Gutiérrez, G., Avaria, G., Bora, B., Jain, J., Moreno, J., Pavez, C., & Soto, L. (2021). A model for defect formation in

materials exposed to radiation. Matter and Radiation at Extremes, 6(1). https://doi.org/10.1063/5.0030158

8. Robert N. Cherry. (s/f). RADIACIONES IONIZANTES RIESGOS GENERALES. Insst.es. Recuperado el 15 de enero de 2024, de https://www.insst.es/documents/94886/162520/Cap%C3%ADtulo+48.+Radiaciones+ionizantes/45ac8cb5-5e10-402f-bf7c-d1aa8e0ced8d
9. Facey, O.E. & Sibley, W.A. (1969). Optical absorption and luminescence of irradiated MgF_2. Physical Review, 186, 926-932. https://doi.org/10.1103/PhysRev.186.926
10. Faridy, P., García, A., Olivares Pèrez, Q. I., & Israel, F. (s/f). Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica REPORTE TÉCNICO "Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares" Realizado por. Repositorioinstitucional.mx. Recuperado el 15 de enero de 2024, de https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/1581/1/PanohayaGF.pdf
11. Furetta, C. (2003). Handbook Of Thermoluminescence. World Scientific Publishing.
12. Gaspar, M. (s/f). La energía nucleoeléctrica: un pilar importante de las estrategias de mitigación del cambio climático de muchos países. Iaea.org. Recuperado el 15 de enero de 2024, de https://www.iaea.org/sites/default/files/publications/magazines/bulletin/bull56-2/5620405_es.pdf
13. Hernández P. (2014). Propiedades termoluminiscentes de compuestos tipo espinela presentes en el sistema ternario In_2O_3-TiO_2-MgO a 1350°C en

aire [UNIVERSIDAD DE SONORA]. https://repositorioinstitucional.uson.mx/handle/20.500.12984/536?locale=es

14. IUPAP y OIML., Jcgm (bipm, Iec, Ifcc, Ilac, Iso, Iupac,. (2012). Edición del VIM 2008 Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. Cem.es. https://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf
15. Jacobsohn, L. G., Roy, A. L., McPherson, C. L., Kucera, C. J., Oliveira, L. C., Yukihara, E. G., & Ballato, J. (2013). Rare earth-doped nanocrystalline MgF_2: Synthesis, luminescence and thermoluminescence. Optical Materials, 35(12), 2461–2464. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.045
16. Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). Introduction to Ceramics (2a ed.). John Wiley & Sons.
17. Laboratorio de Difracción de Rayos X. (s/f). Portal del Instituto Politecnico Nacional. Recuperado el 15 de enero de 2024, de https://www.cicata.ipn.mx/oferta-educativa/maestria-pta/recursos-e-infraestructura/difraccion-de-rayos-x.html
18. Matsuo, T., Kato, T., Kimura, H., Nakamura, F., Nakauchi, D., Kawaguchi, N., & Yanagida, T. (2020). Evaluation of dosimetric properties of Li-codoped MgF_2:Tb ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(15), 12427–12433. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03789-7
19. Nakamura, F., Kato, T., Okada, G., Kawaguchi, N., Fukuda, K., & Yanagida, T. (2017a). Scintillation and storage luminescence properties of MgF_2

transparent ceramics doped with Ce^{3+}. Optical Materials, 72, 470–475. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.043

20. Nakamura, F., Kato, T., Okada, G., Kawaguchi, N., Fukuda, K., & Yanagida, T. (2017b). Scintillation, TSL and RPL properties of MgF_2 transparent ceramic and single crystal. Ceramics International, 43(9), 7211–7215. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.009
21. Nakamura, F., Kato, T., Okada, G., Kawano, N., Kawaguchi, N., Fukuda, K., & Yanagida, T. (2018). Scintillation, dosimeter and optical properties of MgF_2 transparent ceramics doped with Gd^{3+}. Materials Research Bulletin, 98, 83–88. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.058
22. Navarrete, M., Cabrera, L (1993) Introducción a los estudios de los radioisótopos (Segunda edición). México: Porcia editores.
23. Pérez, F. R., Estrada, S. M. L., & Briones, F. C. (2023). El espectro electromagnético. Los efectos de la radiación no ionizante y como prevenirlos. Avance y Perspectiva; Revista Avance y Perspectiva. https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/el-espectro-electromagnetico-los-efectos-de-la-radiacion-no-ionizante-y-como-prevenirlos/
24. PNUMA. (2016). Radiación, efectos y fuentes. Argentina, México, España, Perú: Programa de las naciones unidas para el medio ambiente.
25. Protección radiológica - CSN. (s/f). Csn.es. Recuperado el 29 de enero de 2024, de https://www.csn.es/proteccion-radiologica
26. ¿Qué es la radiación? (2022). Iaea.org. https://www.iaea.org/es/newscenter/news/que-es-la-radiacion
27. Radiation - particles, Waves, Energy. (s/f). En Encyclopedia Britannica.

28. Ritchie, N., Newbury, D., Joy, D. C., Michael, J., Goldstein, J., & Scott, J. H. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (4a ed.). Springer.
29. Saravia-Rivera, G. E. (2013). Protección y seguridad radiológicas. Medigraphic.com. https://www.medigraphic.com/pdfs/anaradmex/arm-2013/arm132g.pdf
30. Secu, M., Secu, C. E., Jipa, S., Zaharescu, T., & Cutrubinis, M. (2008). High temperature thermoluminescence of -doped phosphor for personal dosimetry. Radiation Measurements, 43(2–6), 383–386. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.047
31. Środa, M., Świontek, S., Gieszczyk, W., & Bilski, P. (2019). The effect of CeO_2 on the thermal stability, structure and thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of barium borate glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 517, 61–69. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.026
32. Weller M., et.al (2014). Inorganic Chemistry. Nueva York: W.H. Freeman and Company.
33. West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications: Student Edition (2a ed.). John Wiley & Sons.
34. Zhang, H., Lin, H., Zheng, Y., Hu, Y., & MacLennan, A. (2015). Understanding of the effect of synthesis temperature on the crystallization and activity of nano-MoS_2 catalyst. Applied Catalysis. B, Environmental, 165, 537–546. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.046