



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Síntesis de Nuevos Sulfatos Dopados con Tierras Raras y su Caracterización Termoluminiscente y Dosimétrica al ser Expuestos a Radiación Ionizante

TESIS

presentada al programa de Posgrado en Ciencia de
Materiales como requisito parcial para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Por:

Alma Ruth García Haro

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Comité Evaluador de Tesis:

Presidente	Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Secretario	Dr. Francisco Brown Bojórquez
Vocal	Dra. Catalina Cruz Vázquez
Vocal	Dra. Lorena Machi Lara
Vocal Externo	Dr. Víctor Castaño Meneses
Suplente	Dr. Raúl Pérez Salas

Director de Tesis:

Dr. Rodolfo Bernal Hernández

Los miembros del jurado para revisar la tesis de doctorado de Alma Ruth García Haro la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, en el programa de Doctorado en Ciencia de Materiales.

Dr. Rodolfo Bernal Hernández
Presidente

Dr. Francisco Brown Bojórquez
Secretario

Dra. Catalina Cruz Vázquez
Vocal

Dra. Lorena Machi Lara
Vocal

Dr. Víctor Castaño Meneses
Vocal Externo

Dr. Raúl Pérez Salas
Suplente

Dedicatoria

A mi querido esposo, Antonio, por su gran apoyo y paciencia durante este trabajo y su valiosa entrega para con nosotras, te amo.

A mis amadas hijas, Nicole, Danielita y Andrea, por ser mi alegría, mi razón de ser cada día mejor y mis grandes amores.

A mis padres, por amarme y apoyarme incondicionalmente y enseñarme lo mejor de la vida.

A mis hermanas (os), por su valiosa ayuda cuando lo necesité y estar siempre al pendiente de mi.

Agradecimientos

A Dios por darme la vida y las fuerzas para culminar este gran paso en mi vida.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM), por darme la oportunidad y las facilidades para desarrollar este trabajo.

Al Dr. Rodolfo Bernal y Dra. Cathy por su dirección en este trabajo, su gran apoyo y su amistad en todo este tiempo.

A la Dra. Lorena Machi por su codirección en esta investigación, y así mismo al Dr. Brown, Dr. Raúl Pérez y Dr. Víctor Castaño por sus valiosas aportaciones para mejorar este trabajo.

A todos mi amigos y compañeros que me ayudaron muchas ocasiones y compartieron conmigo muchos momentos gratos.

CONTENIDO

	PÁGINA
CONTENIDO -----	ii
LISTA DE ABREVIATURAS-----	v
LISTA DE FIGURAS -----	vi
LISTA DE TABLAS -----	xiii
ABSTRACT -----	xiv
RESUMEN -----	xv
CAPÍTULO 1 -----	1
1. INTRODUCCION-----	1
1.1. Características y propiedades generales del CaSO ₄ -----	3
1.1.1. Solubilidad-----	4
1.1.2. Estructura cristalina-----	4
1.2. Síntesis de CaSO ₄ y CaSO ₄ dopado con tierras raras --	6
1.2.1. Método de recristalización de Yamashita-----	10
1.2.2. Método de co-precipitación química-----	10
1.3. Fabricación de pastillas de CaSO ₄ -----	12
1.4. Propiedades Luminiscentes-----	13
1.4.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada-----	21
1.4.1.2. Propiedades termoluminiscentes y dosimétricas de CaSO ₄ :TR-----	25
1.4.2. Fotoluminiscencia de CaSO ₄ :TR-----	47
1.4.3. Mecanismos termoluminiscentes propuestos en la literatura-----	51

CAPÍTULO 2 -----	57
2. PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN-----	57
2.1. Motivaciones para la investigación-----	57
2.2. Objetivos-----	59
CAPÍTULO 3 -----	61
3. ESTUDIO EXPERIMENTAL-----	61
3.1 Reactivos-----	61
3.2 . Métodos-----	61
3.2.1. Síntesis de CaSO ₄ y CaSO ₄ :TR-----	62
3.2.2. Fabricación de pastillas-----	63
3.2.3. Caracterización de las muestras-----	66
CAPÍTULO 4 -----	69
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	69
4.1. Termoluminiscencia de pastillas de CaSO ₄ y CaSO ₄ :Eu- 69	
4.1.1. Efecto de la temperatura y tiempo de sinterizado- 71	
4.1.2. Efecto de la concentración de EuCl ₃ ----- 78	
4.2. Caracterización y propiedades termoluminiscentes de	
pastillas de CaSO ₄ :Eu----- 78	
4.2.1. Reusabilidad y reproducibilidad----- 81	
4.2.2. Respuesta a la dosis----- 87	
4.2.2.1. Dosis mínima detectable----- 91	
4.2.3. Desvanecimiento de la señal termoluminiscente en	
función del tiempo entre irradiación y lectura de TL- 94	

4.2.4. Borrados térmicos parciales y Deconvolución Computarizada de la Curva de Brillo de CaSO ₄ :Eu-	96
4.2.5. Respuesta termoluminiscente como función de la razón de calentamiento de CaSO ₄ :Eu-----	105
4.2.6. Fotoluminiscencia de pastillas de CaSO ₄ y CaSO ₄ :Eu-----	105
4.3. Características termoluminiscentes de pastillas de CaSO ₄ :TR (TR: Dy, Tm y Ce)-----	112
CAPÍTULO 5 -----	124
CONCLUSIONES -----	124
PERSPECTIVAS-----	125
BIBLIOGRAFÍA -----	126

LISTA DE ABREVIATURAS

AO	Absorción Óptica
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia de Dispersión de energía de Rayos X
FL	Fotoluminiscencia
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
OC	Condiciones óptimas
PTFE	Politetrafluoroetileno
RSE	Resonancia de Espín Electrónico
TL	Termoluminiscencia
TR	Tierras Raras

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Proyección que muestra el arreglo de los átomos de oxígeno vecinos alrededor del ión calcio en CaSO ₄ (Lakshmanan, 1999).....	7
2	Coordinación del átomo de calcio con los iones SO ₄ . O ₁ indica oxígenos alineados en la dirección [100], mientras que O ₂ los indica en [010] (Lakshmanan, 1999; Lochab <i>et al.</i> , 2006).....	8
3	Estructura cristalina de la anhidrita: (a) disposición espacial de los átomos que componen al CaSO ₄ , y (b) poliedros formados con átomos de oxígenos en coordinación con el calcio.....	9
4	Procesos luminiscentes: (a) fluorescencia, y (b) fosforescencia.....	16
5	Relación entre la absorción de la radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la que se lleva a cabo la irradiación, β es la razón de calentamiento, t_r es el tiempo en el que la irradiación termina y comienza el decaimiento de la fosforescencia.....	18
6	Transiciones electrónicas en un sólido cristalino: (a) ionización; (b) electrón atrapado; (c) hueco atrapado; (d) y (f) electrón y hueco liberados de un estado de atrapamiento; (e) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. En la figura, ● representa a un hueco, y ○ a un electrón.....	20
7	Comparación entre las curvas de brillo de CaSO ₄ dopado con distintos elementos de tierras raras (Yamashita <i>et al.</i> , 1968).....	28
8	Curva de brillo de CaSO ₄ dopado con Tm o Dy irradiado con 0.1 Gy de radiación gamma (Nambi <i>et al.</i> , 1974).....	29

9	Curvas de emisión termoluminiscente de polvo de CaSO ₄ :Dy obtenido: (a) con CaSO ₄ ·2H ₂ O marca Baker, y (b) con CaSO ₄ ·2H ₂ O marca Merck (Azorín <i>et al.</i> , 1984)...	30
10	Desvanecimiento termoluminiscente de polvo de CaSO ₄ :Dy obtenido a partir de CaSO ₄ ·2H ₂ O de la marca Baker y Merck (Azorín <i>et al.</i> , 1984)	31
11	Comparación entre las curvas de brillo de polvo de CaSO ₄ :Dy micro y nanocristalino (Salah, <i>et al.</i> , 2006).....	33
12	Curvas de brillo de 3 muestras de CaSO ₄ :Dy, obtenidas por distintos métodos de síntesis: (a) precipitación acuosa de una sal de sodio, (b) el polvo precipitado fue disuelto en ácido sulfúrico como en el método de Yamashita, (c) precipitación del polvo utilizando ácidos.....	37
13	Influencia de la concentración de iones Na ⁺ sobre la curva de brillo de CaSO ₄ :Dy para concentraciones de: (1) 0 % mol, (2) 0.05 % mol, (3) 0.2 % mol, (4) 0.5 % mol, (5) 1 % mol (6) 2 % mol. Las muestras se irradiaron con 0.35 Gy de radiación gamma.....	39
14	Esquema estructural de CaSO ₄ :Dy y CaSO ₄ :Dy,Na, en el que se muestra al ión Dy ³⁺ (encerrado en círculo) substituyendo al ión Ca ²⁺ . También se muestra la vacancia del ión Ca ²⁺ , representada por un cuadrado.....	40
15	Espectro de emisión termoluminiscente de muestras de CaSO ₄ no dopadas, obtenidas siguiendo distintos métodos de síntesis. (a) CaSO ₄ sin dopar (sintetizado en Japón), (b) CaSO ₄ sin dopar (precipitado por CaCl ₂), (c) CaSO ₄ ·2H ₂ O (mineral gypsum) y (d) CaSO ₄ analar (tratado con ácido).....	42
16	Curvas de brillo de muestras de CaSO ₄ dopadas con Dy y Eu, después de haber sido expuestas a rayos X.....	44
17	(1) y (2) Espectro de emisión de micro y nanopartículas de CaSO ₄ :Dy, respectivamente. Ambos espectros fueron obtenidos excitando con luz de 350 nm de longitud de onda. (3) y (4) corresponden a espectros de excitación de CaSO ₄ :Dy micro y nanocristalino, respectivamente, al ser utilizada una longitud de onda de emisión de 573 nm (Salah <i>et al.</i> , 2006).....	48

18	Espectro de emisión de $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$, al ser excitado con una longitud de onda de 258 nm (Maghrabi, <i>et al.</i> , 2000).....	49
19	(i) Espectro de emisión de CaSO_4 dopado con europio. Las emisiones (a) y (b) están asociadas a Eu^{3+} , mientras que (c) y (d) corresponden a Eu^{2+} (Ingle <i>et al.</i> , 2008). (ii) Espectro de emisión de $\text{MSO}_4:\text{Eu}$ (M = Ca, Sr, Ba), al excitar con luz de 246 nm de longitud de onda (Xiong <i>et al.</i> , 2000).....	50
20	Diagrama de bandas de energía que describe el modelo redox propuesto por Nambi. CB indica la banda de conducción, VB la banda de valencia. Los símbolos • y o representan electrón y hueco, respectivamente.....	52
21	Diagrama de bandas de energía que describe el modelo de transferencia de energía propuesto por Stoebe. CB indica la banda de conducción, VB la banda de valencia, y los símbolos • y o representan electrón y hueco, respectivamente.....	54
22	Etapas que se llevan a cabo durante la síntesis de polvo de CaSO_4 : (a) pesado de los reactivos en la balanza analítica, (b) la solución acuosa es puesta en una placa con agitación magnética, (c) obtención del precipitado después de la mezcla de las soluciones, (d) separación del precipitado y la solución, mediante un sistema de filtrado en vacío, (e) secado del polvo en un desecador en vacío.....	64
23	Parte del material y equipo utilizado para fabricar las muestras de CaSO_4 en forma de pastilla estudiadas en esta tesis. (a) Molde para fabricar pastillas, (b) prensa hidráulica, (c) horno Thermolyne utilizado para el sinterizado de las muestras.....	65
24	Sistema automatizado Risø modelo TL/OSL-DA-20, utilizado para las irradiaciones y lecturas de termoluminiscencia de las muestras estudiadas.....	67
25	Curvas de brillo de pastillas de CaSO_4 y CaSO_4 dopado con Eu (1.0 % mol) sinterizadas a 700 °C por 5 h, luego de ser expuesta a 2.5 Gy de radiación beta.....	70
26	Curvas de brillo de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (1% mol) sinterizada a 700 °C durante 5 h, obtenidas en tres ciclos de irradiación-lectura sucesivos. Antes de cada lectura de termoluminiscencia la	

	muestra se expuso a 0.5 Gy de radiación beta.....	72
27	Curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (1 % mol), sinterizadas a diferentes temperaturas durante 5 h en atmósfera de aire. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta.....	73
28	Intensidades máximas de emisión termoluminiscente a 200 °C de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas a 700 °C por diferentes intervalos de tiempo (3, 5, 9, 12, 15 y 24 h). En todos los casos, las muestras fueron expuestas a 2.5 Gy de radiación beta previo a cada lectura de termoluminiscencia.....	75
29	Curvas de brillo de una muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizada a 700 °C durante 9 h y del dosímetro comercial TLD-100 expuestos a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.....	76
30	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de: (a) una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{EuCl}_3$ sinterizada durante 3 h, (b) sinterizada durante 5 h, y (c) sinterizada durante 9 h a 700 °C.....	77
31	Intensidad máxima de TL como función de la concentración de EuCl_3 (0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 % mol) de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{EuCl}_3$ sinterizadas a las condiciones OC en atmósfera de aire.....	79
32	Patrón de difracción de rayos X de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizada a 700 °C durante 9 horas. Las líneas de color naranja corresponden al patrón de difracción de referencia, anhidrita (ICCD No. 37-1496)...	80
33	Curva de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ con 0.5 % mol de impureza, sinterizada a las condiciones OC y expuesta a 2.6 Gy de radiación beta.....	82
34	Curvas de emisión termoluminiscente para dosis de exposición a radiación β de 0.66 Gy de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ TT a 700 °C durante 9 h en atmósfera de aire..	83

35	Curvas de emisión termoluminiscente de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ TT en vacío a las condiciones OC, expuestas a una dosis de exposición a radiación β de 0.66 Gy.....	84
36	(a) Curvas de emisión termoluminiscente de cuatro pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ tamizadas con un tamaño de grano menor a 53 μm , expuestas a 0.67 Gy de radiación β . (b) Termoluminiscencia de tres muestras fabricadas con polvo con tamaño de partícula mayor a 53 μm al ser expuestas a 0.67 Gy de radiación β	86
37	Curvas de emisión termoluminiscente de dos pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ obtenidas a partir de polvo con tamaño de partícula mayor a 53 μm , después de ser expuestas a 1.0 Gy de radiación β .	88
38	(a) Curvas de emisión termoluminiscente obtenidas al llevar a cabo ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL, de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. (b) TL integrada normalizada en función del número de ciclos de irradiación y lectura de TL.....	89
39	Curvas de brillo termoluminiscente de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, (a) expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.08 Gy a 1 Gy, y (b) expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 1.0 a 10 Gy.....	90
40	Termoluminiscencia integrada en función de la dosis, de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$: (a) la dosis de exposición a radiación beta fue de 0.08 a 10 Gy, y en el recuadro interno se muestra la respuesta para dosis en el intervalo de 0.08 a 1.0 Gy, y (b) respuesta de la TL a la dosis en el intervalo de 0.08 Gy hasta 170 Gy.....	92
41	(a) Evolución de las curvas de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. (b) Desvanecimiento de la TL integrada de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, en función del tiempo de espera entre la exposición de la muestra y le lectura termoluminiscente. En cada caso, la muestra se expuso a 1.0 Gy de radiación beta.....	95
42	Gráfica $T_m - T_{stop}$ correspondiente al primer máximo de la curva de brillo residual de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$	97
43	Ejemplos deconvolución computarizada de curvas de brillo de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, correspondientes a diferentes valores de T_{stop} , a saber, (a) $T_{stop} = 643 \text{ K}$ y (b) $T_{stop} = 593 \text{ K}$	100

44	Ejemplos deconvolución computarizada de curvas de brillo de muestras de CaSO ₄ :Eu, correspondientes a diferentes valores de T _{stop} , a saber, (a) T _{stop} = 503 K y (b) T _{stop} = 443 K.....	101
45	(a) Curva de brillo de CaSO ₄ :Eu resuelto numéricamente en sus 4 picos individuales.....	102
46	Evolución de las curvas de emisión termoluminiscentes de CaSO ₄ :Eu, en función de la razón de calentamiento al ser expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.....	106
47	Espectro de excitación de una pastilla de CaSO ₄ :Eu sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de onda utilizada fue de 590 nm.....	107
48	Espectro de emisión fotoluminiscente de una pastilla de CaSO ₄ :Eu sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de excitación fue de 394 nm.....	109
49	Espectro de emisión fotoluminiscente de una pastilla de CaSO ₄ sin dopar sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de excitación fue de 330 nm.....	110
50	(a) Espectro de excitación fotoluminiscente de CaSO ₄ :Eu irradiado con 20 Gy de radiación beta,(b) espectro de excitación de CaSO ₄ :Eu si irradiar. En ambos casos la longitud de emisión es de 616 nm.....	111
51	Espectro de emisión fotoluminiscente de (a) una pastilla de CaSO ₄ :Eu irradiada con 20 Gy de radiación beta, y (b) pastilla de CaSO ₄ :Eu sin irradiar. La longitud de excitación fue de 394 nm....	113
52	Influencia de la concentración de TmCl ₃ sobre la curva de brillo de CaSO ₄ :Tm para concentraciones de: (1) 1.5 % mol, (2) 1.0 % mol y (3) 0.5 % mol. Las muestras se irradiaron con 0.5 Gy de radiación beta.....	114
53	Curvas de emisión termoluminiscente de tres pastillas de CaSO ₄ :Dy al ser expuestas a 1.0 Gy radiación β.....	115
54	Curvas de emisión termoluminscente para una dosis de exposición a radiación beta de 1 Gy de: (1) CaSO ₄ :Dy, (2) CaSO ₄ :Eu, (3) CaSO ₄ :Tm y (4) TLD-100 (la intensidad está mutiplicada por un factor de 10).....	117

55	Curva de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ a distintas concentraciones del dopante. La dosis de exposición fue 0.5 Gy de radiación beta.....	118
56	TL integrada en función de ciclos sucesivos de irradiación-lectura de la muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sinterizada a 700°C durante 9 h. La dosis de exposición es de 1 Gy de radiación beta.....	121
57	Evolución de las curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ expuesta a radiación beta en el intervalo de 0.08 a 1.0 Gy.....	122
58	Dependencia de la TL integrada como función de la dosis en el intervalo de 0.08 a 1 Gy de radiación beta de una muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	123

LISTA DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
1	Propiedades físicas y químicas del CaSO ₄ anhidro (Furetta, 2003; Perry <i>et al.</i> , 2008).....	5
2	Clasificación de la luminiscencia de acuerdo al mecanismo de excitación utilizado (Mahesh, <i>et al.</i> , 1989; Mckeever, 1985; Furetta, <i>et al.</i> , 1998).....	14
3	Parámetros cinéticos de polvo de CaSO ₄ :Dy micro y nanocristalino (Salah, <i>et al.</i> , 2006).....	34
4	Sensibilidad relativa de pastillas de CaSO ₄ :Dy y CaSO ₄ :Tm sinterizadas, en función del tamaño de grano (Mckeever <i>et al.</i> , 1995).....	35
5	Radios iónicos de tierras raras y de algunos metales del grupo I y IIA (Catherine <i>et al.</i> , 2005).....	45
6	Datos de las lecturas del background y de la termoluminiscencia de CaSO ₄ :Eu, utilizadas para el cálculo del límite de detección más bajo.....	91
7	Orden de la cinética, temperaturas de los máximos de intensidad, energías de activación y factor de frecuencia de los cuatro picos de emisión termoluminiscente individuales que constituyen la estructura del termograma completo de muestras de CaSO ₄ :Eu expuesto a radiación beta.....	102
8	Valores de la sensibilidad relativa y la posición del máximo de emisión de pastillas de CaSO ₄ dopadas con los distintos elementos de tierras raras.....	117

ABSTRACT

In this thesis, a method to synthesize thermoluminescent self-agglomerating rare earth - doped CaSO_4 is reported by the first time. In addition to being a self-agglomerating material, the synthesized CaSO_4 is obtained through an easy, cheap, and environmentally-friendly chemical reaction. Among the investigated synthesis conditions, it was found that Eu-doped (0.5 % mol) subjected to thermal annealing during 9 h at 700 °C in air exhibit the best thermoluminescence (TL) properties to be used in dosimetry applications. These pellet-shaped samples exhibit a TL maximum located at 200 °C when a 5 °C/s heating rate is used, are 2 times more sensitive than the commercially available dosimeter TLD-100, and their lower detection limit was determined to be less than 1.0 mGy.

The computerized glow curve deconvolution carried out fitting the residual glow curves from McKeever experiments, revealed that the whole glow curve is composed by four individual peaks with intermediate-order kinetics. The main peak order kinetics is $b = 1.48$. This result agrees with that computed using the Chen's formula, based on the shape of the glow curve.

The method here reported can be used to synthesize CaSO_4 doped with other impurities different than those used in this work, opening new possibilities in the search of new high performance dosimetric phosphors.

RESUMEN

En esta tesis se reporta la síntesis de CaSO_4 dopado con elementos de tierras raras, utilizando una reacción de co-precipitación química en solución acuosa, sencillo, económico, y ambientalmente amigable. El método ha permitido reportar por primera vez, una forma de fabricar fósforos de CaSO_4 para aplicación en dosimetría termoluminiscente en forma de muestras sólidas, sin necesidad de utilizar material aglomerante.

De las condiciones de preparación investigadas, se determinó que un tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por nueve horas de muestras dopadas con 0.5% mol de Eu, proporciona las muestras con mejores características termoluminiscentes para usarse en dosimetría de radiaciones. Estas muestras, -en forma de pastilla- exhiben un máximo de termoluminiscencia a $200\text{ }^\circ\text{C}$ si se usa una razón de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$, tienen una sensibilidad 2 veces mayor que la del dosímetro comercial TLD-100, y se obtuvo una dosis mínima detectable menor a 1.0 mGy .

La deconvolución computarizada de las curvas de brillo llevada a cabo de las curvas de brillo residuales de experimentos de McKeever, reveló que la curva de brillo consta de 4 picos con cinética de orden intermedio. El pico principal sigue cinética de orden $b = 1.48$. Este resultado es compatible con el calculado utilizando la fórmula de Chen, basada en la forma de la curva de brillo, utilizando los datos del máximo de termoluminiscencia.

El método reportado en esta tesis puede ser usado para sintetizar CaSO_4 dopado con otras impurezas diferentes a las utilizadas en este trabajo, por lo que abre un

gran número de posibilidades en la búsqueda de nuevos dosímetros de estado sólido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Durante las tres décadas más recientes, la termoluminiscencia (TL) ha sido una herramienta útil en el monitoreo de la radiación personal y ambiental, ya que mediante esta técnica es posible medir cuantitativamente la cantidad de radiación a la cual fue expuesto un material; esta aplicación de la TL es llamada dosimetría termoluminiscente (McKeever, 1985). Esto es posible debido a que la TL de algunos materiales previamente expuestos a radiación ionizante resulta ser directamente proporcional a la dosis a la que fue expuesto. Microscópicamente, la TL está relacionada con el atrapamiento de portadores de carga en estados meta estables localizados en la banda prohibida, que ocurre cuando durante la irradiación de un sólido se forman pares electrón-hueco. Al calentar el material fósforo, los portadores de carga en el gap regresan a su estado base, liberando la energía excedente en forma de luz.

Un gran número de materiales han sido y siguen siendo estudiados en relación a su posible aplicación en dosimetría de radiaciones. Las características a evaluar en un fósforo candidato a ser propuesto como dosímetro incluyen: linealidad de la respuesta termoluminiscente en función de la dosis en el rango de valores utilizados en la aplicación dosimétrica específica, respuesta a la energía, reproducibilidad, estabilidad de la información almacenada, estabilidad ante condiciones ambientales, reusabilidad. Es deseable que la producción de muestras sea sencilla, económica, y que no implique contaminación ambiental (Lakshmanan, 1999; McKeever *et al.*, 1995; McKeever, 1985; Azorín *et al.*, 1993).

Un material particular puede ser o no de utilidad como dosímetro de radiación dependiendo de la clase de radiación que se pretenda medir, así como del rango de valores de las dosis de

interés. Si el propósito es detectar niveles de radiación bajos, lo deseable es contar con un material dosimétrico muy sensible, es decir, que la TL emitida aún a dosis muy bajas, sea muy alta, para facilitar la detección de niveles muy bajos de exposición. Los niveles bajos de radiación típicamente son de interés en dosimetría personal o ambiental.

Actualmente sigue siendo de gran interés el desarrollo de nuevos materiales que exhiban alta sensibilidad termoluminiscente. Algunos ejemplos son: el LiF, que ha sido y continúa siendo un material extremadamente popular y bien caracterizado para dosimetría personal; el $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que es más sensible que el LiF aunque presenta problemas de estabilidad de la señal de TL; y el CaF_2 que presenta una sensibilidad 16 veces mayor al dosímetro comercial LiF:Mg,Ti (Mahesh *et al.*, 1989).

Otro material altamente sensible y de gran interés en el presente trabajo es el CaSO_4 , el cual ha sido propuesto desde la década de los 1960s. Este material difiere notablemente del tejido humano en términos de número atómico efectivo, por lo que raramente se incluyen aplicaciones de monitoreo personal. Sin embargo, puede ser adecuado en otros tipos de aplicaciones, como por ejemplo el monitoreo de la radiación de fondo debida a fuentes naturales. El $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ y $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ son excelentes opciones como materiales dosimétricos ya que tienen una respuesta termoluminiscente 30 veces más sensible que la del LiF (TLD-100) (Yamashita *et al.*, 1971).

Los métodos de síntesis de CaSO_4 reportados en la literatura son dos: el método de Yamashita (Yamashita *et al.*, 1971; Azorín *et al.*, 1993) y el método de co-precipitación química. En ambos métodos se utilizan sales de calcio mezclados con ácido sulfúrico para obtener el CaSO_4 . Sin embargo, el estudio de este material ha llevado a mejorar los métodos de síntesis y a tratar de mejorar las propiedades dosimétricas de los materiales ya existentes.

En esta tesis se presenta un método de síntesis alternativo para sintetizar CaSO_4 dopado con tierras raras, que presenta ventajas importantes sobre otros. Entre las ventajas de mayor relevancia, se encontró que el polvo obtenido aglomera sin necesidad de incorporar aglomerante, lo que permite la fabricación de muestras sólidas 100 % de CaSO_4 , lo que no se había podido lograr (Azorín *et al.*, 1988; Mahesh *et al.*, 1989; Yang *et al.*, 2002). Por otra parte, la síntesis es muy sencilla y económica, además de ser una reacción no agresiva al ambiente. Las muestras sintetizadas se expusieron a irradiación con partículas beta para estudiar sus propiedades termoluminiscentes y evaluar su potencial aplicación como dosímetro.

1.1. Características y propiedades generales del CaSO_4

El sulfato de calcio (CaSO_4) es una sal inorgánica llamada también anhidrita, constituida en un 41.2 % por CaO y un 58.8 % de SO_3 . Se presenta en los depósitos de sal, aunque raramente en estado cristalino. Este mineral es empleado en la fabricación de cemento Portland, ácido sulfúrico y fertilizantes. En la naturaleza, la anhidrita se presenta en forma compacta con la textura del mármol, o también en agregados granulares o nodulares. El sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), comúnmente llamado yeso, es ampliamente utilizado como material de construcción (Cornelis *et al.*, 1997).

Otra aplicación que presenta el CaSO_4 es su uso como detector y dosímetro de radiación ionizante, el cual fue propuesto por primera vez en 1968 y sigue siendo de gran interés. Por ejemplo, se utiliza para monitorear la exposición a radiaciones de personal ocupacionalmente expuesto, como son técnicos o médicos involucrados en radioterapia, radiografías de rayos X,

o mamografías (Azorín *et al.*, 1980; McKeever *et al.*, 1995; Yamashita *et al.*, 1968). Esta aplicación del CaSO_4 es la principal motivación en el desarrollo de esta tesis.

1.1.1 Solubilidad

La solubilidad de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos depende del tipo de metal. Todas las sales comunes del grupo I son solubles en agua, pero algunas de las del grupo II son insolubles. Como ejemplo, los compuestos con aniones monovalentes, como cloruros y nitratos, son solubles, en tanto que los que tienen más de una carga negativa, como carbonatos y fosfatos, son insolubles. Al descender en el grupo IIA, los sulfatos cambian de solubles a insolubles, mientras que los hidróxidos cambian de insolubles a solubles. Los sulfatos y los nitratos son las sales de metales más comunes. Hay varias razones para usar sulfatos: todos los sulfatos son solubles en agua, con excepción del sulfato de plomo (II), el sulfato de bario, y el sulfato de calcio anhidro (Geoff, 2000). El $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta una solubilidad de 0.241 g / 100 ml de agua a 50 °C (Weast, 1983). Los sulfatos tienden a ser térmicamente estables y pueden prepararse haciendo reaccionar una base con la cantidad estequiométrica de ácido, por reacción entre un metal electropositivo y ácido sulfúrico diluido o por la reacción entre un carbonato y ácido sulfúrico diluido (Geoff, 2000).

1.1.2. Estructura cristalina

En los sulfatos, el ión sulfato tiene enlaces azufre-oxígeno cortos, característica que indica un carácter de enlace múltiple considerable ya que hay doce electrones en la capa de valencia de los átomos de azufre, esto es, el azufre expande su octeto. La forma del ión sulfato $(\text{SO}_4)^{2-}$ está basada en el tetraedro y tiene una estructura de resonancia (Garric, 1979).

Tabla 1. Propiedades físicas del CaSO₄ anhidro (Furetta, 2003; Perry *et al.*, 2008).

Propiedad	Sulfato de calcio (CaSO₄)
Punto de fusión (°C)	1297 ° C
Sistema cristalino	Ortorrómico
Ancho de banda prohibida, E_g (eV)	8.4
Número atómico efectivo, Z_{eff}	15.3

El CaSO_4 , cuyas propiedades físicas se enlistan en la tabla 1, es un sólido cristalino aislante de aspecto blanquecino. Este mineral cristaliza en el sistema ortorrómbico, de celda unitaria centrada en las bases con valores de parámetros de red $a = 6.991 \text{ \AA}$, $b = 6.996 \text{ \AA}$, $c = 6.230 \text{ \AA}$ (Lakshmanan, 1999; Lochab *et al.*, 2006). La celda unitaria ortorrómbica de la anhidrita contiene cuatro grupos de CaSO_4 donde el ión $(\text{SO}_4)^{2-}$ se encuentra ligeramente distorsionado de un tetraedro perfecto. Cada ión sulfato contiene cuatro grupos de CaSO_4 y en este, el ión $(\text{SO}_4)^{2-}$ se encuentra ligeramente distorsionado de un tetraedro perfecto. Cada ión sulfato contiene dos pares de iones de oxígeno distintos cristalográficamente, un par alineado a lo largo del eje a (tipo A) y otro a lo largo del eje b (tipo B) (Figura 1). Las dos distancias de oxígeno-azufre son prácticamente idénticas, con una longitud promedio de 1.475 \AA . El ión calcio está rodeado por ocho oxígenos (Figura 1), y cada oxígeno tipo A tiene dos átomos de calcio vecinos, uno a una distancia de 2.341 \AA y otro a 2.561 \AA . Similarmente, el oxígeno tipo B tiene dos átomos de Ca vecinos a distancias de 0.2459 y 0.2561 nm . La estructura coordinada del calcio, consiste en seis grupos SO_4 alrededor de cada ión Ca^{2+} , como se ilustra en la Figura 2 (Lakshmanan, 1999). El arreglo de los iones en la estructura cristalina de la anhidrita se muestra en la Figura 3(a), así como los poliedros formados por la coordinación de los átomos de oxígeno con el Ca en la Figura 3(b).

1.2 Síntesis de CaSO_4 y CaSO_4 dopado con tierras raras

En la literatura se reportan distintos métodos de preparación de CaSO_4 , siendo los más utilizados para aplicación en dosimetría el método de Yamashita y el de co-precipitación química (Yamashita *et al.*, 1971; Azorín, 1993, Yang *et al.*, 2002). Otros métodos reportados son modificaciones de estos que involucran el grado de pureza, y otras características de los materiales de partida, la aplicación de un oxidante en la reacción,

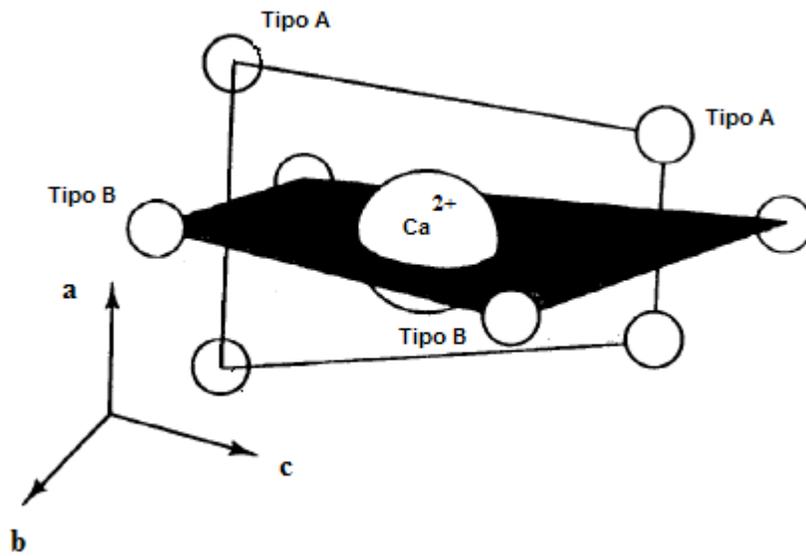


Figura 1. Proyección que muestra el arreglo de los átomos de oxígeno vecinos alrededor del ión calcio en CaSO_4 (Lakshmanan, 1999).

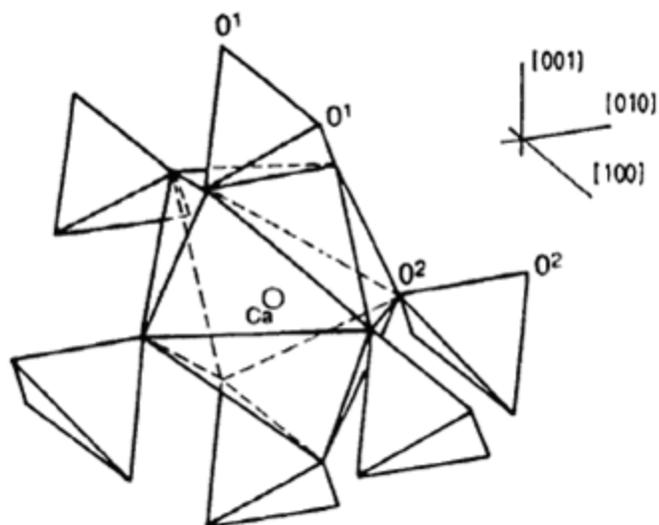
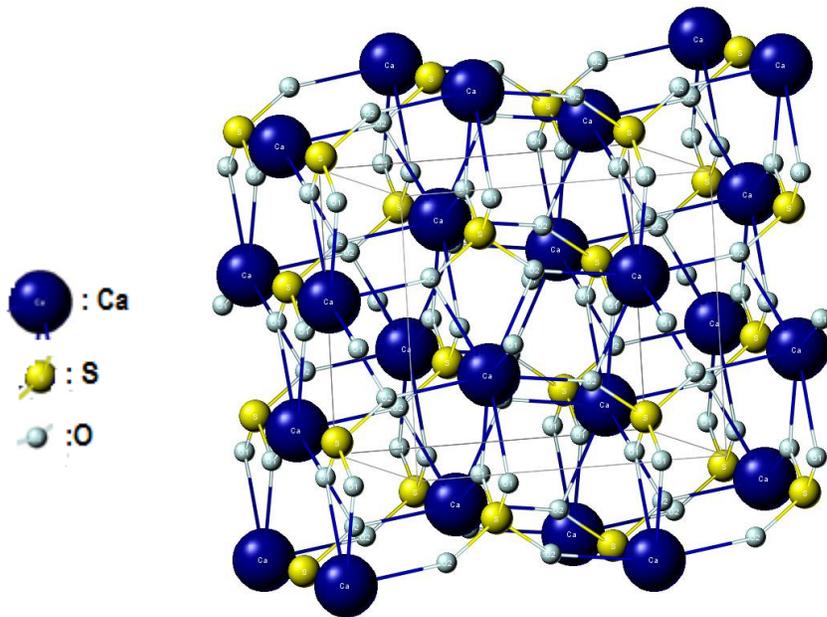
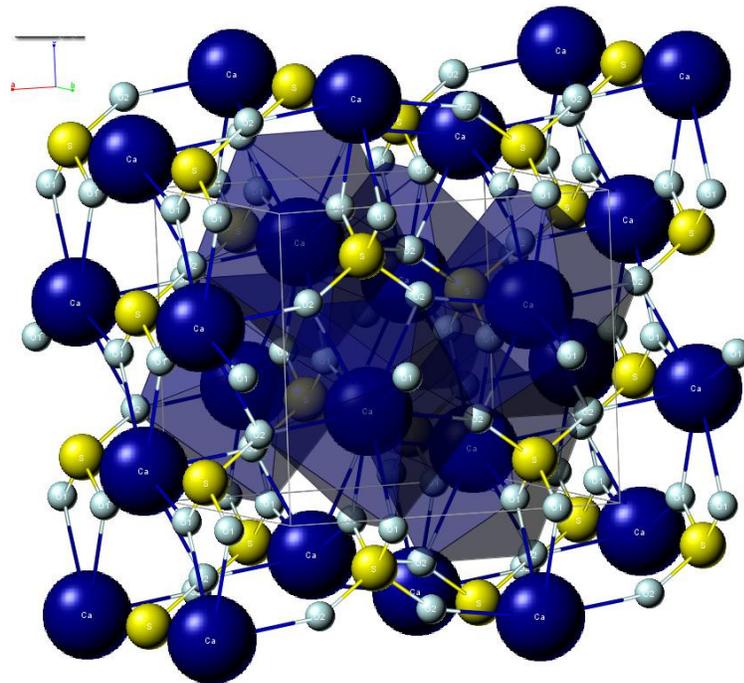


Figura 2. Coordinación del átomo de calcio con los iones $(\text{SO}_4)^{-2}$. O^1 indica oxígenos alineados en la dirección [100], mientras que O^2 los indica alineados en la dirección [010] (Lakshmanan, 1999; Lochab *et al.*, 2006).



(a)



(b)

Figura 3. Estructura cristalina de la anhidrita: (a) disposición espacial de los átomos que componen al CaSO_4 , (b) poliedros formados con átomos de oxígeno en coordinación con el calcio.

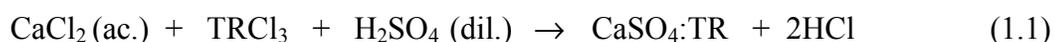
evaporación de solventes en vacío, el efecto de los iones dopantes y/o codopantes, la influencia de los métodos de preparación, entre otras (Kasa *et al.*, 2007, Ingle *et al.*, 2008).

1.2.1 Método de recristalización de Yamashita

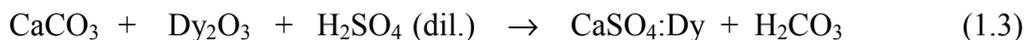
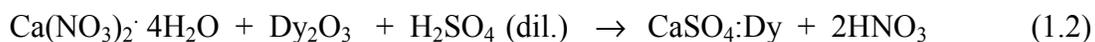
Este método propuesto en 1968, es el más conocido y utilizado para la síntesis de sulfatos. Básicamente consiste en mezclar, en una relación estequiométrica, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reactivo de grado analítico) y ácido sulfúrico para formar una solución saturada de CaSO_4 . Esta solución es calentada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar el ácido y obtener cristales de CaSO_4 de 1 a 3 mm de largo. Para sintetizar CaSO_4 dopado con tierras raras (TR) se añaden cantidades determinadas de una sal del metal de interés a la solución que contiene al ácido y al sulfato de calcio. Una vez obtenidos los cristales, se pulverizan y se seleccionan tamaños de grano entre 100 y 200 μm para homogenizar las propiedades del material. Por último, el polvo es tratado térmicamente en aire a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente (Azorín, 1993; K. Mahesh *et al.*, 1989; Lochab *et al.*, 2006).

1.2.2 Método de co-precipitación química

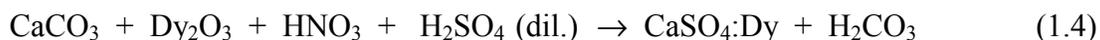
En años recientes se ha reportado el desarrollo de un método de preparación de CaSO_4 considerado como el más sencillo entre los existentes. Dicho método consiste en la precipitación de CaSO_4 a partir de una sal de calcio distinta usando H_2SO_4 (dil.). Algunas reacciones involucradas en este método y modificaciones del mismo se enlistan a continuación:



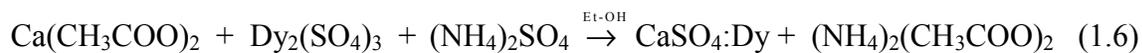
Utilizando como materiales de partida nitrato y carbonato (Danby y Mason, 1984):



Otra reacción de co-precipitación fue reportada por Morgan y colaboradores (Morgan *et al.*, 1989) y Lakshmanan (Lakshmanan, 2001); estos autores argumentan que el uso del carbonato de calcio proporciona el mejor método de síntesis de sulfato de calcio. La reacción que proponen es la siguiente:



Salah *et al.* (Salah *et al.*, 2006) reportaron la síntesis de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ mediante la siguiente reacción:



Es conocido que las propiedades de los materiales también dependen del método empleado para sintetizarlos. A este respecto, en los años recientes el Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales de la Universidad de Sonora, en el que se desarrolla esta tesis, ha enfocado sus investigaciones al desarrollo de nuevos métodos para fabricar fósforos útiles como detectores y dosímetros de radiación, que presenten mejores propiedades que los materiales termoluminiscentes conocidos, de menor costo de producción y contaminación ambiental durante la síntesis.

En este trabajo se reporta un método alternativo para fabricar CaSO_4 para uso en dosimetría termoluminiscente. Este método está basado en una reacción llamada metátesis, en la cual se obtiene la precipitación del sulfato a partir de una sal de calcio y una sal de sodio en solución acuosa; los detalles de este método se describen en el capítulo de desarrollo experimental.

Un proceso muy utilizado en la fabricación de algunos materiales es el sinterizado de polvos o muestras en forma de pastillas. Este proceso favorece la unión entre las partículas que componen el material, formando microsoldaduras entre los granos de polvo, reduciendo la porosidad y por lo tanto creando un material más compacto con mejores propiedades mecánicas. Una de las ventajas de utilizar el sinterizado es que permite obtener muestras sólidas en diferentes formas requeridas dependiendo de la aplicación. Las condiciones del tratamiento térmico aplicado durante el sinterizado es un factor que influye sobre características de la respuesta termoluminiscente (Lakshmanan *et al.*, 2002; Mahesh *et al.*, 1989). Otro factor importante es el tamaño de partícula y la forma en el que el material dosimétrico es obtenido (por ejemplo, si está como pastilla, o en polvo) (Yamashita, 1968; Nair *et al.*, 1991; Gerôme *et al.*, 1996; Pandey *et al.*, 2002).

1.3 Fabricación de pastillas de CaSO_4

Los dosímetros termoluminiscentes están disponibles comercialmente como sólidos en distintas formas y dimensiones. Estos pueden ser monocristales, policristales, o composites de polvo del material dosimétrico mezclado con algún material aglomerante, como el politetrafluoroetileno (PTFE, Teflón) (Mahesh *et al.*, 1989). Las muestras en la forma de pastillas presentan ventajas sobre los materiales utilizados como polvos, una de las ellas es la facilidad que tienen durante su manejo para llevar a cabo las mediciones termoluminiscentes, evitando así o reduciendo la posibilidad de la pérdida de masa durante su uso, a diferencia del cuidado extremo que se requiere con polvos de materiales dosimétricos. Por esto, es preferible disponer de materiales dosimétricos en forma de pastillas o cristales.

El dosímetro termoluminiscente $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (TLD-900) comercialmente disponible, se vende como polvo, disco, y trozos o en tiras del material dosimétrico. Una de las características que

hacen útil este material como dosímetro es su alta sensibilidad aún a dosis muy bajas; sin embargo, en polvo presenta una señal termoluminiscente distinta a la que exhibe si se utiliza como pastilla. Las pastillas se forman mezclando $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ con PTFE. Recientemente, Yang y colaboradores, reportaron que debido a las características del CaSO_4 en polvo, es necesario utilizar un material aglomerante como el PTFE (teflón) para fabricar muestras sólidas (Yang *et al.*, 2002). Es posible que el utilizar un material aglomerante explique las diferencias entre la TL del TLD-900 al usarse el CaSO_4 como polvo o como pastilla. Lo anterior evidencia la necesidad de proponer una ruta alternativa para sintetizar CaSO_4 que no permita utilizar material aglomerante.

En esta tesis se presenta un método de precipitación química en solución acuosa sencillo y económico para obtener muestras sólidas de CaSO_4 , el cual no requiere aglomerante. Otra ventaja de gran relevancia sobretodo en la actualidad, es que este método no es agresivo al ambiente, ya que la reacción se lleva a cabo en agua, y no emplea ácido sulfúrico, como sucede en la mayoría de las síntesis de $\text{CaSO}_4:\text{TR}$ reportadas en la literatura.

1.4. Propiedades Luminiscentes

La luminiscencia es la emisión de luz por un material previamente expuesto a algún tipo de excitación. El proceso ocurre porque durante la excitación parte de la energía es absorbida, excitando el sistema electrónico del material, para posteriormente ser emitida en forma de luz durante un proceso posterior de relajación. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación a la que fue expuesta (McKeever, 1985). Los materiales luminiscentes son llamados fósforos.

Los fenómenos luminiscentes pueden clasificarse de acuerdo al tipo de excitación utilizada para proporcionarle al fósforo la energía necesaria para que se lleve a cabo la emisión de luz. Esta clasificación se muestra en la tabla 2.

La luminiscencia también puede ser clasificada como fluorescencia o fosforescencia, de acuerdo al tiempo que transcurre entre la excitación del material luminiscente y la ocurrencia de la luminiscencia, τ (también llamado tiempo promedio). En el caso de una emisión con $\tau < 10^{-8}$ s el proceso es llamado fluorescencia, mientras para $\tau > 10^{-8}$ s, el proceso se conoce como fosforescencia (McKeever, 1985; Furetta *et al.*, 1998).

Para fines prácticos, la fluorescencia se puede considerar un proceso espontáneo, y que persiste sólo mientras la energía de excitación incide sobre la muestra. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura (Furetta *et al.*, 1985). El proceso de fluorescencia consiste en que los electrones en estado base son excitados con algún tipo de radiación y pasan a estados excitados (banda de conducción) por un periodo de tiempo muy corto, después de lo cual regresan al estado basal, emitiendo en la relajación parte de la energía incidente. Este proceso se ilustra en la Figura 4(a).

En el caso de la fosforescencia, el regreso al estado base inicial es retardado por una transición dentro de un nivel metaestable (m) en la banda prohibida resultando en un lapso de tiempo mayor entre la excitación y la emisión (Figura 4(b)). Esta es la razón por la cual la emisión persiste una vez removida la fuente de excitación. La fosforescencia a su vez se divide en dos tipos: fosforescencia de periodo corto ($\tau < 10^{-4}$ s) y de periodo largo ($\tau > 10^{-4}$ s). Desde un punto de vista práctico, la única forma de distinguir entre la fluorescencia y fosforescencia es estudiar el efecto de la temperatura sobre el decaimiento de la luminiscencia.

Tabla 2. Clasificación de la luminiscencia de acuerdo al mecanismo de excitación utilizado (Mahesh, *et al.*, 1989; McKeever, 1985; Furetta, *et al.*, 1998).

<i>Proceso</i>	<i>Excitación</i>
Fotoluminiscencia	Fotones (luz visible, UV e IR)
Catodoluminiscencia	Haz de electrones.
Radioluminiscencia	Radiación nuclear (rayos X, γ , partículas β)
Quimioluminiscencia	Energía química
Triboluminiscencia	Energía mecánica (fricción)
Electroluminiscencia	Energía Eléctrica
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido.
Piezoluminiscencia	Presión
Termoluminiscencia	Calentamiento

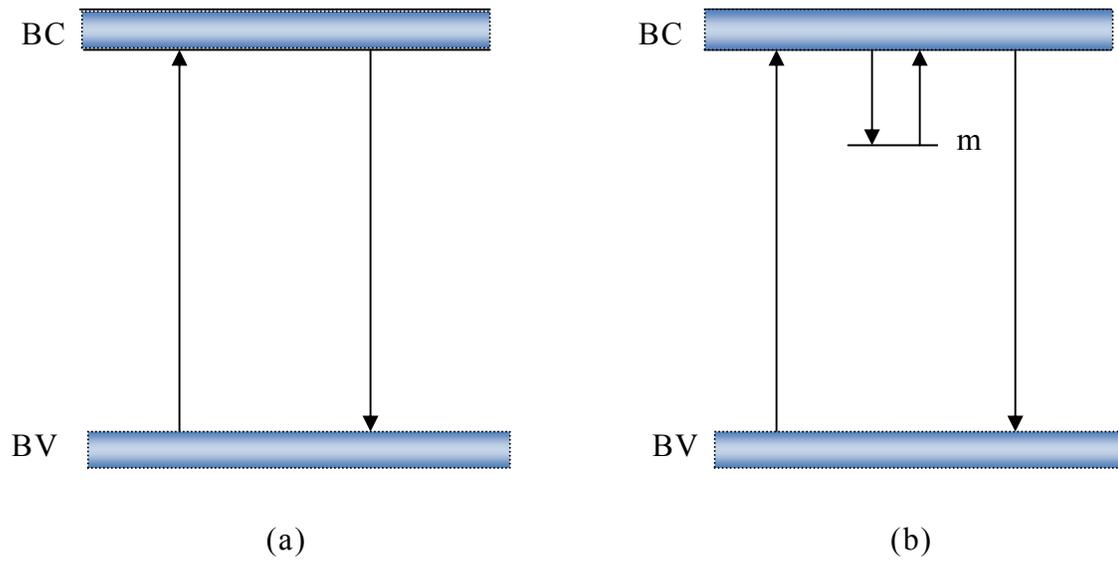


Figura 4. Procesos luminiscentes: (a) fluorescencia, y (b) fosforescencia.

La fluorescencia es independiente de la temperatura, mientras que en la fosforescencia el tiempo de decaimiento de la fosforescencia depende fuertemente de la temperatura y puede llegar a ser, en principio, hasta miles de millones de años (McKeever, 1985). La transición del nivel metaestable al estado base inicial con la emisión luminiscente es conocida como recombinación (Chen y McKeever, 1997). La Figura 5 muestra esquemáticamente la relación que existe entre la absorción de energía y la emisión de luz en el proceso de fluorescencia y fosforescencia.

El tiempo promedio τ de un electrón en un estado metaestable m (también llamado trampa), a una temperatura constante T está dado por:

$$\tau = s^{-1} e^{-E/kT}, \quad (1.7)$$

donde s es llamado factor de frecuencia y E es la diferencia de energía entre m y la banda de conducción, también llamada profundidad de la trampa y k es la constante de Boltzman (McKeever, 1985). Si $E \gg kT$, el electrón ocupa ese nivel m por un tiempo considerable y la emisión fosforescente es retardada.

La probabilidad p por unidad de tiempo de que un electrón atrapado en un estado metaestable m se escape de la trampa está dada por:

$$p = s e^{-E/kT}, \quad (1.8)$$

y la ecuación que describe el decaimiento en el proceso de fosforescencia en un instante t y a una temperatura T constante, es:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1.9)$$

donde I_0 es la intensidad cuando $t = 0$. En este decaimiento se supone sólo un tipo de trampa para los electrones (estados m), y además se supone que un electrón que se libera de una trampa, no tiene probabilidad de volver a ser atrapado así que no hay

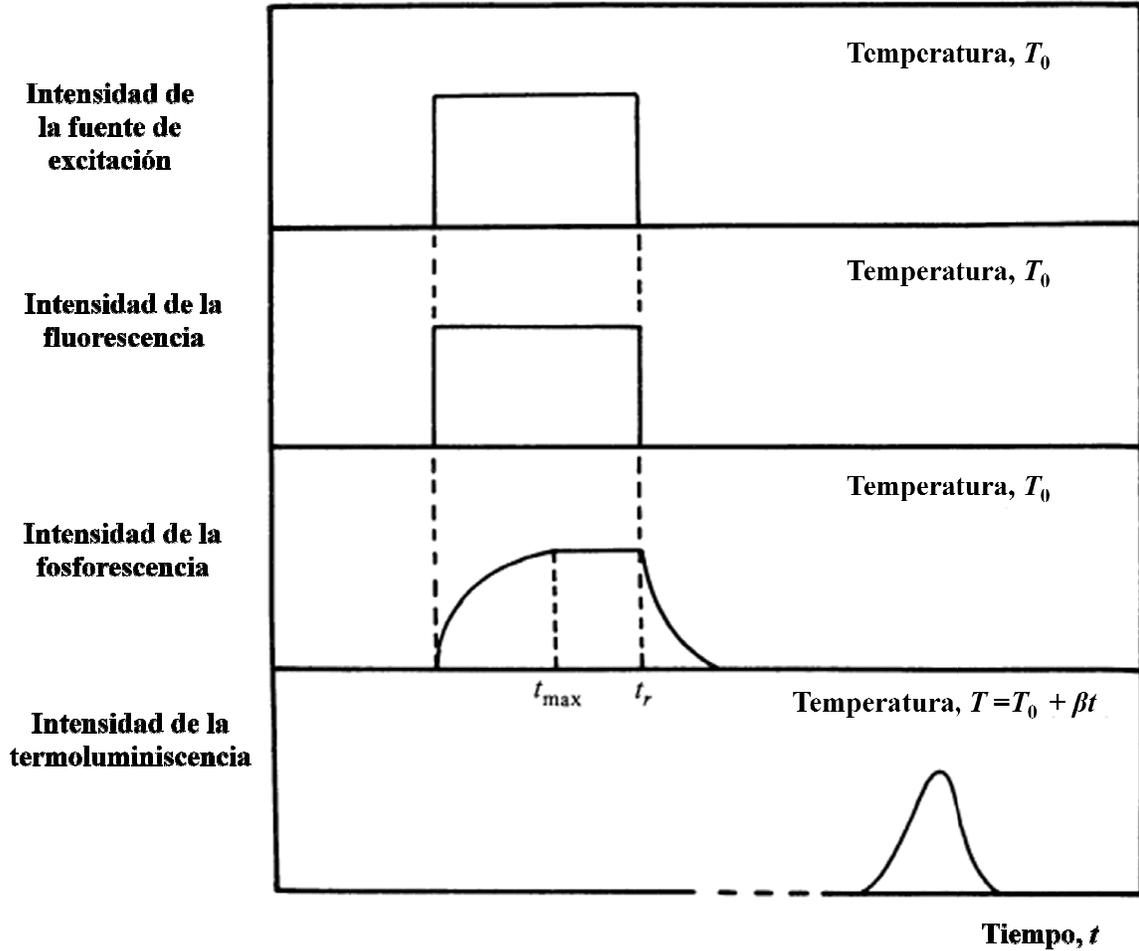


Figura 5. Relación entre la absorción de la radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia. T_0 es la temperatura a la que se lleva a cabo la irradiación, β es la razón de calentamiento, t_r es el tiempo en el que la irradiación termina y comienza el decaimiento de la fosforescencia.

re atrapamiento. Esta aproximación es conocida como decaimiento de primer orden.

En la práctica suelen observarse decaimientos que no se ajustan a la ecuación de primer orden (ec. 1.9), debido a que en un sólido real existen diferentes tipos de centros de atrapamiento. Una segunda razón es que existe la posibilidad de que un electrón una vez liberado de su trampa, pueda ser atrapado nuevamente en vez de recombinarse. En este caso, la recombinación es proporcional no sólo al número de electrones atrapados, sino también al número de sitios disponibles para recombinación. El caso en que se suponen iguales probabilidades para la recombinación y para el re atrapamiento de un electrón liberado es referido como decaimiento de segundo orden, y la ecuación que describe la intensidad de la fosforescencia en función del tiempo es:

$$I(t) = \frac{I_0}{(no\alpha t + 1)^2}, \quad (1.10)$$

donde la constante α está relacionada con el tiempo característico τ , y no es la concentración inicial de electrones atrapados (McKeever, 1985).

Los procesos luminiscentes en sólidos están relacionados con transiciones que involucran tanto estados deslocalizados (en las bandas de conducción y de valencia), como localizados (en la banda prohibida, o gap). Estos últimos se originan por la existencia de defectos en el sólido (Chen y McKeever, 1997). La Figura 6 ilustra transiciones electrónicas en sólidos cristalinos relacionadas a fenómenos luminiscentes. La transición (a) corresponde a la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) (proceso de ionización) Esta transición corresponde al y puede ser el resultado de la

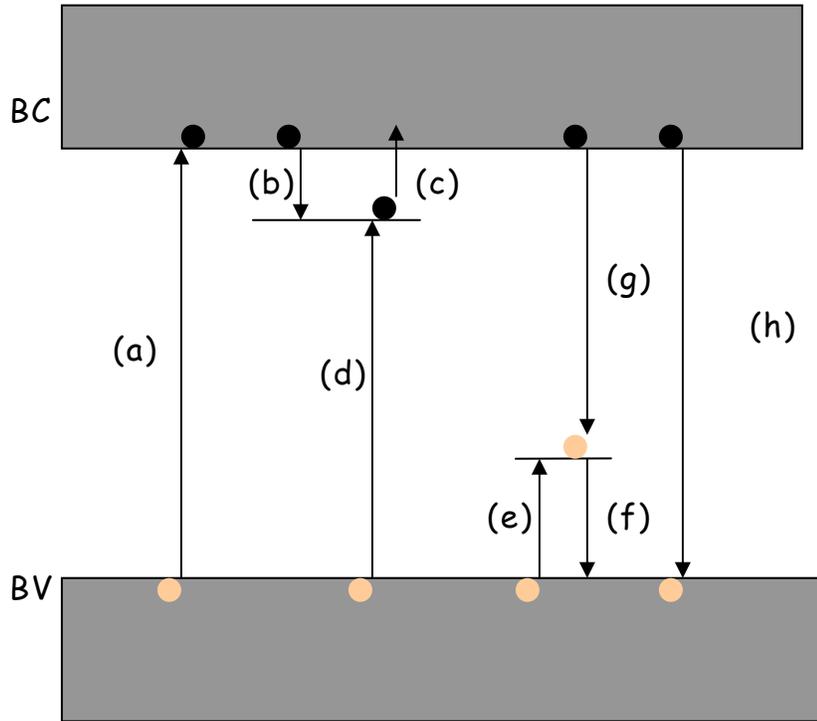


Figura 6. Transiciones electrónicas en un sólido cristalino: (a) ionización; (b) electrón atrapado; (e) hueco atrapado; (c) y (f) electrón y hueco liberados de un estado de atrapamiento; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. En la figura, ● representa a un hueco, y ● a un electrón.

absorción de energía de una fuente externa. La ionización crea pares electrón-hueco que pueden ser atrapados en defectos localizados dentro de la banda prohibida, como se muestra en (b) y (e). Los electrones y los huecos atrapados pueden ser liberados hacia las bandas deslocalizadas mediante algún tipo de estimulación, por ejemplo, proporcionándoles energía térmica u óptica (transiciones (c) y (f)). Si los electrones y huecos liberados se recombinan con algún portador de carga de signo opuesto, como en las transiciones (g) y (d), o una transición directa de banda a banda (transición (h)), la transición da lugar a la emisión de luz (luminiscencia) (McKeever, 1985; Chen y McKeever, 1997).

Estas transiciones electrónicas pueden explicarse mediante el esquema de la teoría de bandas. El ancho de la banda prohibida (que es la diferencia de energía entre el nivel más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia) depende del tipo de material y su valor junto con otras propiedades define si es un sólido aislante, conductor o semiconductor.

1.4.1 Luminiscencia Térmicamente Estimulada

Como se indicó previamente, un proceso luminiscente involucra primeramente la absorción de energía de una fuente de excitación y la posterior emisión de energía en forma de luz durante el proceso de relajación.

La termoluminiscencia (TL) o luminiscencia térmicamente estimulada, es un proceso luminiscente (del tipo fosforescencia de periodo largo) en el cual la emisión de luz se produce por estimulación con temperatura; es decir, un material previamente expuesto a un tipo de radiación, es calentado en un rango de

temperatura suficiente para permitir que los defectos involucrados en el proceso luminiscente regresen a su estado inicial. Los defectos que dan origen a estados localizados en el gap se generan durante la síntesis del material o durante la irradiación. Estos defectos pueden actuar como trampas de electrones y huecos en el proceso de termoluminiscencia, y el número de defectos producidos es proporcional al flujo de radiación incidente y al tiempo de irradiación. Sin embargo, un tiempo de irradiación prolongado puede disminuir el número de defectos debido a que la probabilidad de recombinación entre electrones y huecos aumenta.

La intensidad de la luz emitida por el material puede ser detectada y graficada en función de la temperatura (o del tiempo) para obtener una curva conocida como “curva de brillo” o “curva termoluminiscente” (Figura 5). Típicamente, las curvas de brillo presentan uno o más máximos de emisión, conocidos como “picos de emisión termoluminiscentes” y dependen, entre otros factores, de los niveles de energía de las trampas dentro del gap (McKeever, 1985; Chen y McKeever, 1997).

A una temperatura T fija, el número de portadores de carga liberados por unidad de tiempo depende de la densidad de trampas ocupadas n y de la profundidad de trampa asociada, por lo que la razón de desatrapamiento dn / dt puede escribirse como:

$$\frac{-dn}{dt} = nse^{-E/\kappa T} \quad (1.11)$$

El primer modelo matemático para explicar la forma de las curvas de TL, llamado modelo de Randall & Wilkins, asume la existencia de un solo tipo de trampa

dentro de la banda prohibida y no considera la probabilidad de reatrapamiento. Estas suposiciones constituyen la base de la cinética de primer orden para la TL. Si no hay reatrapamiento y suponiendo que todos los electrones liberados de trampas se recombinan emitiendo fotones, la intensidad I de la luminiscencia es directamente proporcional a $-\frac{dn}{dt}$. Puede mostrarse que la ecuación de la

intensidad de luz emitida a una temperatura T constante, es dada por la ecuación:

$$I(t) = n_0 s e^{-E/kT} \exp[-s t e^{-E/kT}] , \quad (1.12)$$

donde n_0 es la concentración inicial de electrones atrapados (cm^{-3}), y dicha intensidad es proporcional a la velocidad de recombinación de huecos y electrones atrapados en estado metaestable. Al incrementar la temperatura, los electrones son liberados y se recombinan con los huecos atrapados, incrementándose la intensidad termoluminiscente a la vez que es reducida la concentración de electrones atrapados y se incrementa la (McKeever, 1985). Considerando que la muestra es calentada con una razón de calentamiento β lineal; es decir, de la forma $T(t) = T_0 + \beta t$, la ecuación correspondiente a la intensidad de emisión en función de la temperatura (la cual describe la termoluminiscencia para una cinética de primer orden) se puede expresar como:

$$I(T) = n_0 s e^{-E/kT} e^{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'} , \quad (1.13)$$

El análisis numérico de esta ecuación que describe la termoluminiscencia, permite obtener información general del efecto que tienen los parámetros

cinéticos E , β , y s sobre la forma de las curvas de brillo de TL (Chen y McKeever, 1997).

En la cinética de segundo orden (modelo propuesto por Garlick & Gibson en 1948), se consideran las probabilidades de reatrapamiento y de recombinación de manera proporcional, de tal manera que la intensidad I a una temperatura constante será proporcional a n^2 :

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = -n^2 \frac{s}{N} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1.14)$$

Donde n^2 es el número de electrones atrapados por el número de sitios de recombinación disponibles, N es el número total de electrones y $s' = s/N$.

La intensidad de la emisión TL en función de la temperatura, para una razón de calentamiento lineal en la que $\beta = dT/dt$, se expresa:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^2}, \quad (1.15)$$

En ocasiones, suelen observarse decaimientos que no se ajustan a la ecuación de primer orden o segundo orden, debido a que existen diferentes tipos de centros de atrapamiento en un sólido real. Las características físicas y químicas de material termoluminiscentes determinan básicamente el orden de la cinética. La cinética de orden general, se utiliza precisamente en dichos casos, y de igual manera que la cinética de primer y segundo orden, asume un sólo tipo de trampa. En la ecuación de orden general el número de portadores de carga presentes en trampas de electrones es proporcional a n^b , entonces, la razón de desatrapamiento por unidad de tiempo puede expresarse:

$$\frac{dn}{dt} = -s''n^b e^{-E/kT}, \quad (1.16)$$

En donde b es el orden de la cinética, y se encuentra entre el valor de 1 y 2; s'' es el factor pre-exponencial en unidades $\text{cm}^{3(b-1)}\text{s}^{-1}$ y n es el número de portadores de carga presentes en la trampa de electrones.

De la ecuación anterior, puede mostrarse que la intensidad $I(t)$ está dada como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sn_0 e^{-E/kT} \left[1 + s(b-1)te^{-E/kT} \right]^{1/b-1}, \quad (1.17)$$

el factor de frecuencia $s = s''n_0^{b-1}$ y tiene unidades de s^{-1} .

Si se asume una razón de calentamiento lineal $dT = \beta dt$, la relación que describe la emisión de TL, es:

$$I(T) = s''n_0 e^{-E/kT} \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right]^{-b/b-1} \quad (1.18)$$

Pueden observarse dos factores que contribuyen en la intensidad de TL: el factor exponencial el cual incrementa con la temperatura y el factor entre corchetes, que disminuye al aumentar la temperatura (Furetta y Weng, 1998).

1. 4.1.2 Propiedades termoluminiscentes y dosimétricas de $\text{CaSO}_4:\text{TR}$

El CaSO_4 es uno de los materiales termoluminiscentes más sensibles como dosímetro que se encuentra en el mercado. Este material fue utilizado por primera vez en 1985 para medir radiación ionizante. El primer sulfato de calcio sintetizado fue activado con Mn, y presentó una curva de brillo muy sensible pero con un máximo alrededor de los 90 °C, por lo que presenta un fuerte desvanecimiento de la señal termoluminiscente (60 % en las primeras

10 h y 40-85 % en los primeros 3 días) después de la exposición a la radiación (Azorín *et al.*, 1993; Lakshmanan, 1999).

Actualmente los fósforos de CaSO_4 dopados con tierras raras (TR) continúan siendo de interés y su desarrollo requiere un estudio sistemático de sus propiedades de TL. El CaSO_4 dopado con Samario ($\text{CaSO}_4:\text{Sm}$), se ha reportado con una sensibilidad 2.5 veces mayor que el $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, además de presentar una curva de brillo con su pico principal alrededor de los 200 °C, así como un espectro de emisión con máximo a 500 nm. Debido a la posición del pico principal, presenta bajo desvanecimiento de la TL a temperatura ambiente (Azorín, 1990 y 1993).

Otra propiedad que se necesita caracterizar en los materiales dosimétricos, es la reusabilidad. Es común que un fósforo termoluminiscente requiera que se le aplique un tratamiento térmico (annealing) antes de ser utilizado, para garantizar que todas las trampas generadas han sido previamente desocupadas durante este proceso. Una vez que el fósforo ha sido enfriado, puede ser re-utilizado. El protocolo exacto para un tratamiento térmico de un material dado, depende de dicho material y del uso que se le dará; por ejemplo el rango del nivel de dosis de exposición. Mientras que la re-usabilidad es una de las características deseables de los dosímetros termoluminiscentes (TLD), el proceso de annealing causa la pérdida de la información que el material podría tener almacenada debido a exposiciones anteriores, permitiendo una mayor estabilidad en el material. En el fósforo de CaSO_4 dopado con Dy o Tm, el tratamiento térmico reportado por Yamashita y colaboradores (Yamashita *et al.*, 1968) es 700 °C durante 2 horas, aunque se han utilizado otras condiciones de sinterizado (Tomita *et al.*, 1978; Azorín *et al.*, 1980; McKeever *et al.*, 1995; Salah, *et al.*, 2006).

Los fósforos de CaSO_4 más populares son los dopados con Dy y Tm en concentraciones de 0.1 % mol. T. Yamashita y colaboradores (Yamashita *et al.*, 1968) y Nambi y colaboradores

(Nambi *et al.*, 1974), obtuvieron las curvas de emisión termoluminiscente de cristales de CaSO_4 dopados con distintos elementos de tierras raras, que se muestran en la Figura 7 y 8, respectivamente. La curva de brillo del CaSO_4 activado con Dy y Tm (Figura 8), muestra una emisión máxima a $220\text{ }^\circ\text{C}$, siendo su desvanecimiento menor al 10 % al mes de haber sido irradiado (para el caso de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, es solo 3 o 4 %). Esta respuesta es considerablemente más estable que la de CaSO_4 dopado con otras tierras raras, y es 30 veces más sensible que la del TLD-100, por lo que son considerados entre los mejores materiales termoluminiscentes que cumplen con las características principales de los materiales dosimétricos mencionadas anteriormente (Azorín, 1990, Yamashita, 1968 y 1971, McKeever *et al.*, 1995).

J. Azorín y colaboradores (Azorín *et al.*, 1984) también reportaron algunas propiedades dosimétricas de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ en forma de polvo, sintetizado mediante el método de Yamashita. Obtuvieron muestras de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ partiendo del reactivo de inicio ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de distinta marca (Baker y Merck), en las cuales se observan curvas de brillo distintas en cuanto a la forma con variación en la intensidad de TL entre ambas muestras, tal y como se muestra en la Figura 9. La Figura 10 muestra la TL integrada en función del tiempo de espera entre la irradiación y la lectura termoluminiscente de ambas muestras de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. Se puede observar un desvanecimiento del 4 % al año para el $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ preparado con el reactivo marca Baker en comparación con un desvanecimiento de la señal termoluminiscente del 40 % para el fósforo obtenido a partir de $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Merck. Esta diferencia la atribuyen al contenido de impurezas en el reactivo de inicio, debido a que mediante el análisis por activación de neutrones se encontró alta proporción especialmente de sodio en el $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Merck.

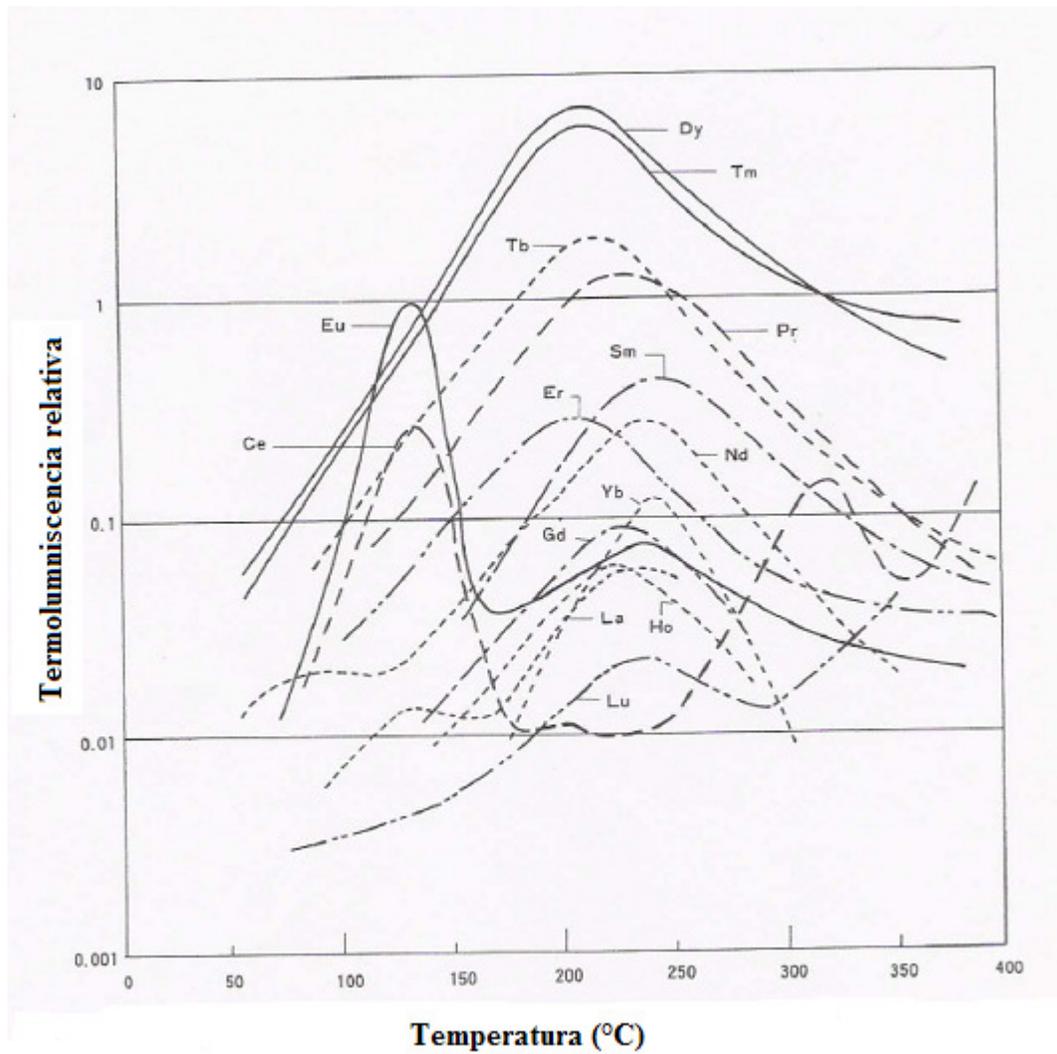


Figura 7. Comparación entre las curvas de brillo de CaSO₄ dopado con distintos elementos de tierras raras (Yamashita *et al.*, 1968).

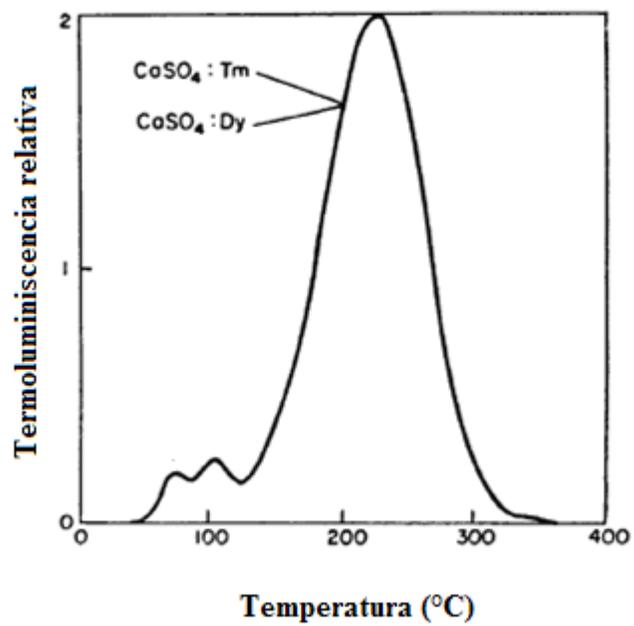


Figura 8. Curva de brillo de CaSO₄ dopado con Tm o Dy irradiado con 0.1 Gy de radiación gamma (Nambi *et al.*, 1974).

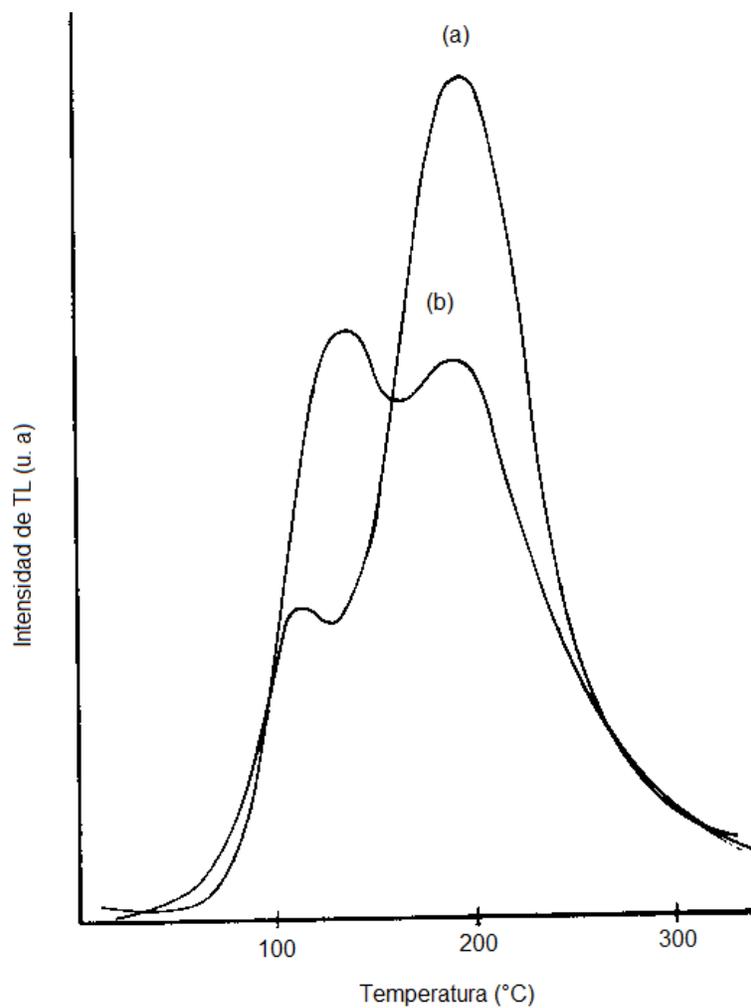


Figura 9. Curvas de emisión termoluminiscente de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtenido: (a) a partir de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Baker, y (b) a partir $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Merck (Azorín *et al.*, 1984).

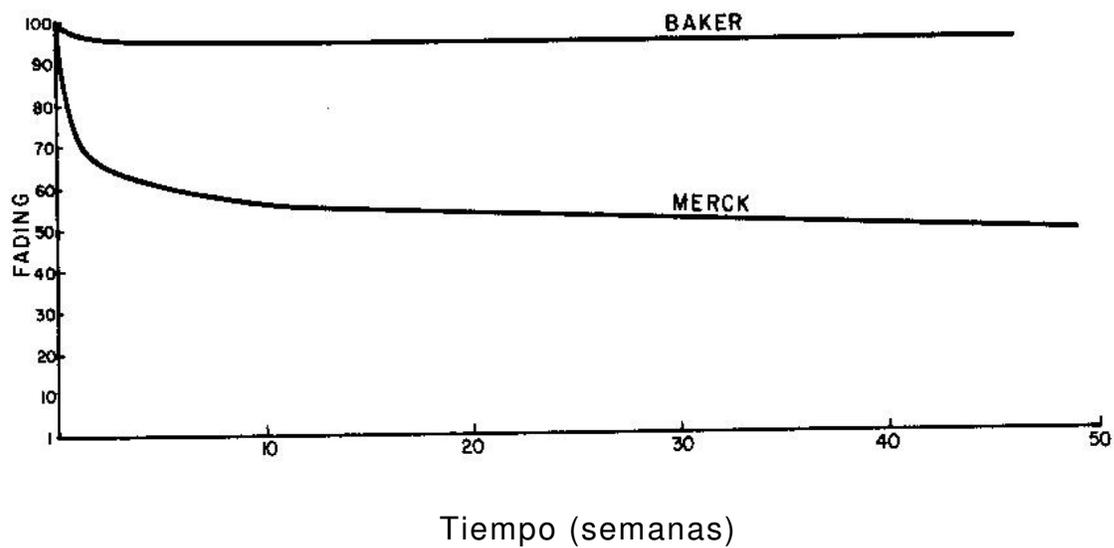


Figura 10. Desvanecimiento termoluminiscente de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtenido a partir de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Baker y Merck (Azorín *et al.*, 1984).

J. Azorín y A. Gutierrez (Azorín *et al.*, 1988) llevaron a cabo la fabricación y el análisis de la curva de brillo de pastillas de CaSO₄:Dy con PTFE. El pico dosimétrico se encuentra ubicado alrededor de los 220 °C y de acuerdo a lo que se obtiene utilizando el método de la forma de la curva de brillo ($\mu = 0.523$) sigue una cinética de segundo orden con una energía de activación de 0.88 eV.

La literatura documenta que el pico a 220 °C del CaSO₄:Dy, presenta respuesta de TL en función de la dosis de radiación con una linealidad hasta 10 Gy, pero este rango de comportamiento lineal puede incrementarse hasta 100 Gy incorporando Cu u otros elementos de tierras raras como codopantes (McKeever *et al.*, 1995).

Recientemente Salah *et al.* (Salah, *et al.*, 2006) reportaron la comparación de la señal de TL de nanopartículas y micropartículas de CaSO₄:Dy obtenidas por distintos métodos, al exponerse a 10 Gy de radiación gamma (Figura 11). La curva de brillo de los microcristales (en la que el pico principal tiene una intensidad máxima a 221 °C y su sensibilidad es diez veces mayor que la mostrada) es similar a la anteriormente reportada (Atone *et al.*, 1995; Azorín *et al.*, 1984); en el caso de las nanopartículas, la curva de brillo es muy distinta en forma y se observa una sensibilidad menor. La deconvolución de las curvas de ambos materiales y los parámetros cinéticos que fueron calculados se presentan en la tabla 3. Puede observarse que para el polvo microcristalino, la curva de brillo formada por cuatro picos, siguen una cinética de segundo orden.

Lo anterior confirma lo reportado en otros estudios en el que el tamaño de grano y el tipo de impureza influyen en las intensidades relativas y en la forma de los picos termoluminiscentes (McKeever *et al.*, 1995; Pandey *et al.*, 2002; Salah *et al.*, 2006). Sin embargo, en el caso de las tierras raras en la matriz de CaSO₄, se observan curvas similares, más o menos temperaturas cercanas, con excepción del Ce (pico a 130 °C). Si el proceso de dopaje no es uniforme y se

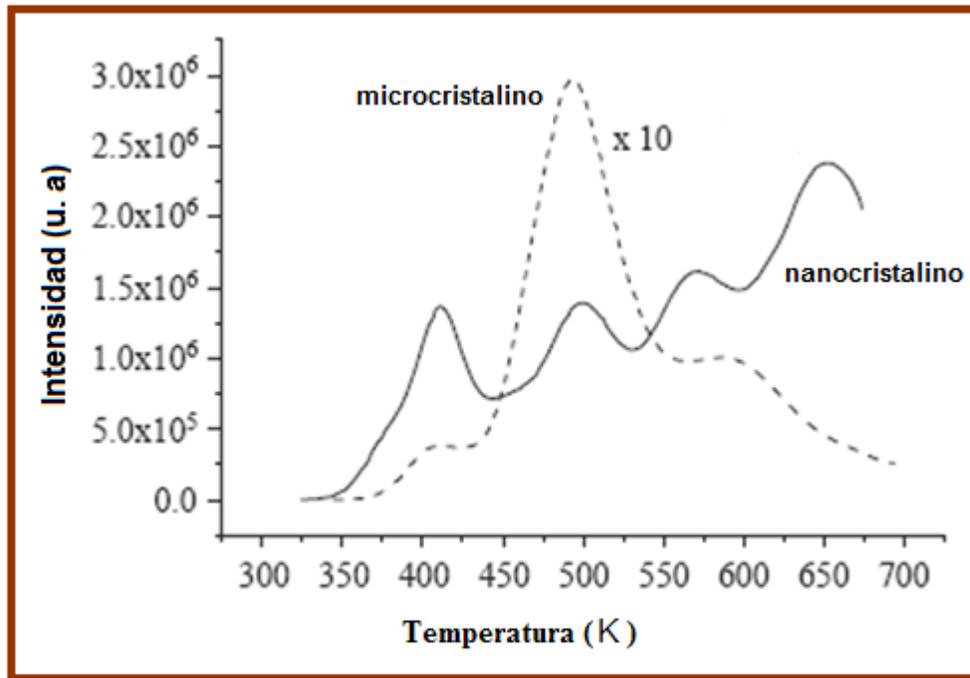


Figura 11. Comparación entre las curvas de brillo de polvo de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ micro y nanocristalino (Salah, *et al.*, 2006).

Tabla 3. Parámetros cinéticos de polvo de CaSO₄:Dy micro y nanocrystalino (Salah, *et al.*, 2006).

Parámetros de atrapamiento de polvos de CaSO₄:Dy micro y nanocrystalino						
Muestra	Pico	<i>T_m</i> (K)	μ_g	Orden Cinético	<i>E</i> (eV)	<i>S</i> (s ⁻¹)
Nanopartículas de CaSO ₄ :Dy	a	411	0.402	1	0.77	7.9 X10 ⁸
	b	447	0.53	2	2.15	1.17 X10 ²⁴
	c	494	0.42	1	0.84	7.7 X10 ⁷
	d	562	0.42	1	0.92	3.13 X10 ⁷
	e	652	0.42	1	0.96	3.58 X10 ⁶
Micropartículas de CaSO ₄ :Dy	a1	406	0.52	2	1.22	6.08 X10 ¹⁴
	b1	494	0.53	2	1.07	2.05 X10 ¹⁰
	c1	594	0.53	2	1.21	3.56 X10 ⁹
	d1	673	0.51	2	1.51	3.85X10 ¹⁰

tiene un tamaño de grano mayor, este podría tener mayor porcentaje del activador, en comparación a un menor tamaño de grano. La dependencia de la sensibilidad con el tamaño de grano está reportada por Kasa (1990) y Prokic (1991) y la tabla 4 muestra la sensibilidad relativa de pastillas sinterizadas en función del tamaño de grano en el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$. En los valores mostrados en la tabla 4, se puede observar la misma tendencia en ambos fósforos (McKeever *et al.*, 1995).

Mahesh y colaboradores (Mahesh *et al.*, 1989) publicaron resultados de un estudio sobre el efecto de la incorporación del ión Na (en la que la fuente de este ión son los reactivos de inicio) en el CaSO_4 , en el que reportaron que la respuesta termoluminiscente es afectada aún por pequeñas cantidades de Na, por lo que dependiendo de la cantidad que esté presente modifican sus propiedades como función del porcentaje de Na (Mahesh *et al.*, 1989; McKeever *et al.*, 1995, Bhatt *et al.*, 1996).

Ingle y colaboradores (Ingle *et al.*, 2008) llevaron a cabo la síntesis de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ por diversos métodos. En la Figura 12 se muestran las curvas de brillo de tres muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, obtenidas de manera distinta. Puede observarse en la muestra denotada como $\text{CaSO}_4:\text{Dy-P}$ (obtenida por precipitación química de una sal de sodio en medio acuoso), que presenta su señal a 127 °C, en comparación a las otras dos muestras que exhiben máximo a 220 °C. La explicación que se propone es que esto se debe a la presencia de impurezas monovalentes como el Na y/o a la falta de incorporación en la matriz de los iones Dy^{3+} . Este último debido a que el Dy_2SO_4 es soluble en agua, y entonces al precipitar el polvo de CaSO_4 , la mayor parte del dopante no se incorpora a la matriz. La presencia de iones Na en la matriz la relacionan con la posición del pico a baja temperatura (Ingle *et al.*, 2008). En la

Tabla 4. Sensibilidad relativa de pastillas de CaSO₄:Dy y CaSO₄:Tm sinterizadas, en función del tamaño de grano (McKeever *et al.*, 1995).

Tamaño de grano (μm)	CaSO ₄ :Dy	CaSO ₄ :Tm
100-200	1.00	1.00
63-125	0.82	0.91
63-100	0.74	0.78
45-100	0.73	0.75
0-100	0.62	0.70
45-63	0.69	0.78
0-63	0.60	0.68
0-45	0.47	0.56

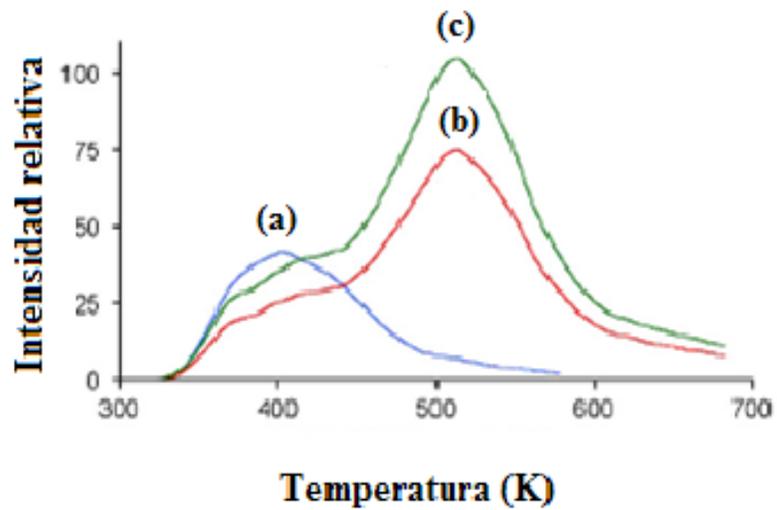


Figura 12. Curvas de brillo de 3 muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, obtenidas por distintos métodos de síntesis: (a) precipitación acuosa de una sal de sodio, (b) el polvo precipitado fue disuelto en ácido sulfúrico como en el método de Yamashita, (c) precipitación del polvo utilizando ácidos (Ingle *et al.*, 2008).

Figura 13 se muestran las curvas de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ codopado con distintas concentraciones de Na^+ (Lakshmanan, 1999).

Puede observarse que conforme aumenta la concentración de este elemento monovalente, hay un desplazamiento del pico principal (200 °C) a temperaturas menores y una disminución de su intensidad. Simultáneamente, la intensidad de la señal de TL que se encuentra alrededor de los 120 °C aumenta al aumentar la concentración de sodio. Ayyangar y colaboradores (Ayyangar *et al.*, 1979) reportaron esta misma tendencia en el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ codopado con iones de litio. Mulla y colaboradores (Mulla *et al.*, 1979) discuten con más detalle el papel que desempeña el sodio en el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Proponen que durante la preparación del material, dos iones de Dy^{3+} reemplazan a tres iones Ca^{2+} , creando vacancias de iones Ca. El ión Dy^{3+} puede incorporarse fácilmente en la red, substituyendo al ión Ca^{2+} , debido a que el radio iónico del Dy^{3+} (0.103 nm) es muy parecido al del Ca^{2+} (0.106 nm). Al incorporarse el Na^+ (0.102 nm) inicia la compensación de carga y junto con el ión Dy^{3+} reemplazan a dos iones de Ca^{2+} (Lakshmanan, 1999). La siguiente ecuación representa la compensación de carga debida a la vacancia de dos iones Ca^{2+} :



Lo anterior es en base a la teoría de compensación de carga dada por Kroger y Hellingmann (Kroger *et al.*, 1949). Al aumentar el número de iones Dy^{3+} en el material base, se incrementa el número de centros luminiscentes, pero al mismo tiempo la presencia de iones Na^+ , remueve también las vacancias de Ca^{2+} y consecuentemente los defectos responsables de la emisión de la señal de TL de alta temperatura son aniquilados, por lo que se forman más defectos en el material base relacionados con el primer pico (120 °C) (Lakshmanan, 1999). Una representación de estos defectos se muestra en la Figura 14.

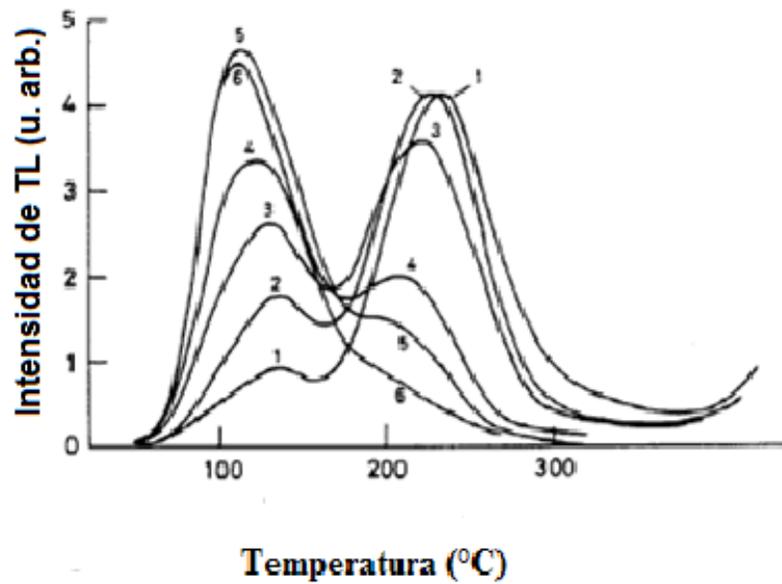


Figura 13. Influencia de la concentración de iones Na⁺ sobre la curva de brillo de CaSO₄:Dy para concentraciones de: (1) 0 % mol, (2) 0.05 % mol, (3) 0.2 % mol, (4) 0.5 % mol, (5) 1 % mol, y (6) 2 % mol. Las muestras se irradiaron con 0.35 Gy de radiación gamma (Lakshmanan, 1999).

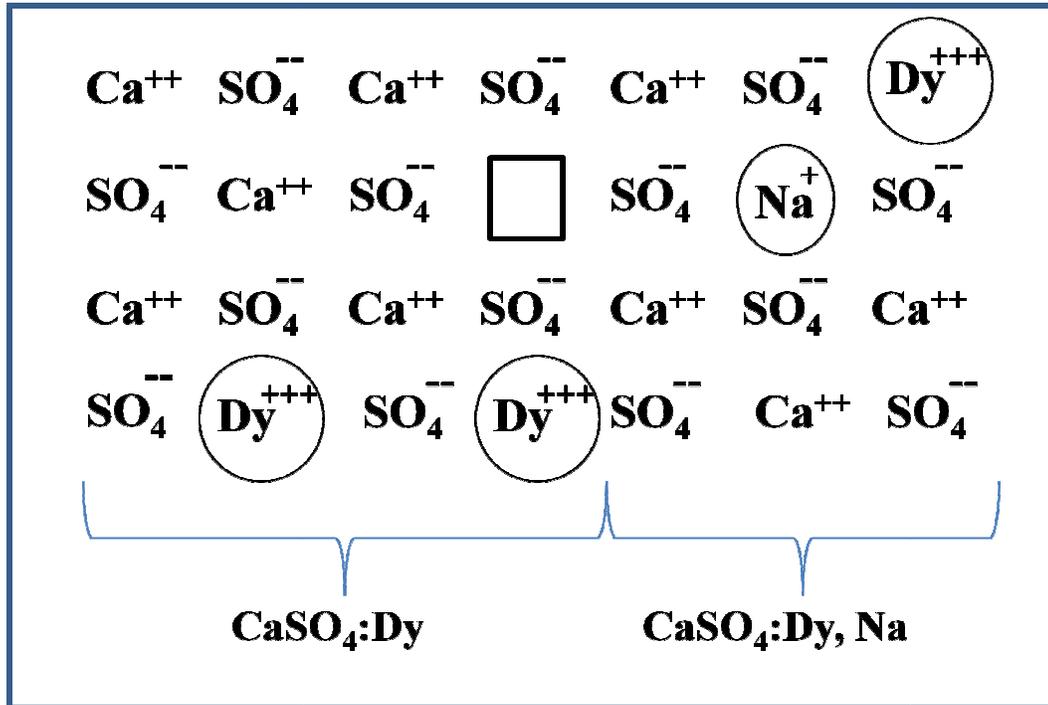


Figura 14. Esquema estructural de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Dy,Na}$, en el que se muestra al ión Dy^{3+} (encerrado en círculo) substituyendo al ión Ca^{2+} . También se muestra la vacancia del ión Ca^{2+} , representada por un cuadrado.

Nambi y colaboradores (Nambi *et al.*, 1974) obtuvieron el espectro de emisión termoluminiscente de muestras de CaSO_4 sin dopar obtenidas utilizando distintos métodos de síntesis. En la Figura 15 se muestran los resultados de dichas muestras después de ser irradiadas con rayos gamma. El espectro muestra la dependencia de la emisión con las trazas de impurezas en el material huésped, originadas por el método de síntesis. Los materiales de partida son (a) CaSO_4 sin dopar (sintetizado en Japón), (b) CaSO_4 sin dopar (precipitado por CaCl_2), (c) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (d) CaSO_4 analar (tratado con ácido). Puede observarse la emisión a 350 nm en las muestras a y d. La emisión a 480 nm y 570 nm en muestras b y c, se debe al Dy como impureza no deseada. La emisión en el rojo en los 600 nm se debe a la presencia de Eu y/o Sm. El análisis de impurezas en el CaSO_4 sin dopar se realizó mediante distintas técnicas.

Lapraz *et al.* (Lapraz *et al.*, 1996) han confirmado la presencia de una banda amplia en la región UV, alrededor de los 350 nm asociada con la señal termoluminiscente del CaSO_4 sin dopar. Esta emisión no está asociada a una contaminación accidental de impurezas como Tm y Ce que presentan señales en la región UV. La banda a 350 nm también fue observada en todos los picos de TL del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, pero esta emisión es más intensa en el pico alrededor de los 80 °C del material anfitrión sin dopar. El análisis de la emisión de este pico exhibe la banda a 350 nm mencionada anteriormente y otras dos señales a 480 y 580 nm, asociadas a trazas de Dy^{3+} . La banda en la región UV está asociada a emisiones propias de la red del material anfitrión por dos razones: la emisión a 350 nm disminuye al aumentar la concentración de iones Dy^{3+} (la máxima emisión se presenta con concentraciones de 0.05 a 0.1 % mol) y es más intensa en muestras no dopadas. La segunda razón se debe a que el espectro obtenido es similar al CaSO_4 sin dopar reportado en otros estudios (Tomita *et al.*, 1978; Gerôme *et al.*, 1996).

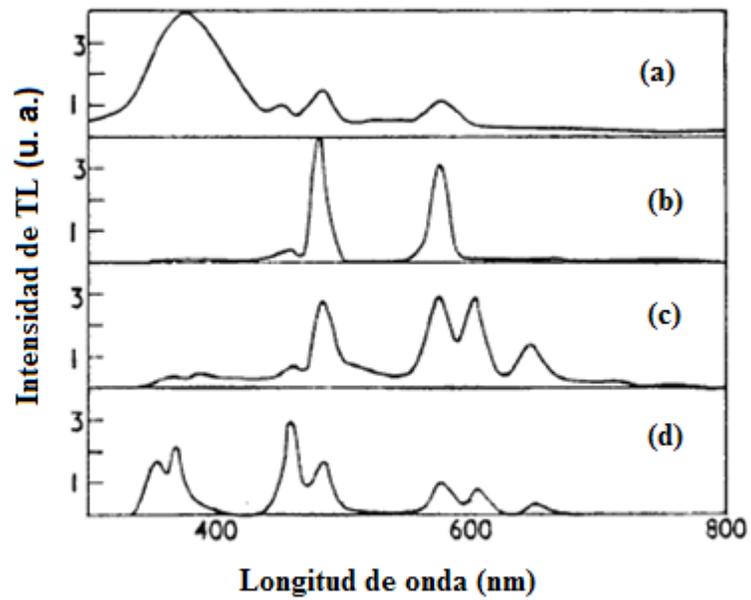


Figura 15. Espectro de emisión termoluminiscente de muestras de CaSO₄ no dopadas, obtenidas siguiendo distintos métodos de síntesis. (a) CaSO₄ sin dopar (sintetizado en Japón), (b) CaSO₄ sin dopar (precipitado por CaCl₂), (c) CaSO₄·2H₂O (mineral gypsum) y (d) CaSO₄ analar (tratado con ácido).

El aumento de la emisión correspondiente al Dy^{3+} debido al aumento en la concentración de disprosio, acompañada con la disminución de la banda a 350 nm en el $CaSO_4:Dy$ indica posiblemente un proceso de transferencia de energía que se explicará más adelante (Lakshmanan, 1999).

Kása, *et al.* (Kása *et al.*, 2007) reportaron la preparación y las propiedades termoluminiscentes de $CaSO_4:Tm,Cu$ con tamaño de grano entre 63 y 200 μm tratadas térmicamente a 700 °C durante 2 horas. Su respuesta termoluminiscente es lineal hasta 2 kGy de radiación γ en comparación con las muestras de $CaSO_4:Tm$ que responden linealmente hasta 1 Gy. En el caso de $CaSO_4:Dy,Cu$, la linealidad llega hasta los 25 Gy, por lo que el Cu como codopante tiene diferentes efectos en la matriz de $CaSO_4$ dopado con distintos elementos de tierras raras.

Las tierras raras son muy utilizados como dopantes de materiales fósforos dosimétricos. Yamashita y colaboradores. (Yamashita *et al.*, 1968, 1971) realizaron un estudio de la TL de muestras de $CaSO_4:Eu$ encontrando que presenta curvas de brillo con dos máximos localizados en 120 y 210 °C. El efecto del Europio es aumentar la sensibilidad y dar estabilidad al material huésped. Lakshmanan (Laksmanan, 1999) también reportó curvas de brillo de $CaSO_4:Eu$ con características similares al $CaSO_4:Eu$ estudiado por el grupo de Yamashita (Figura 16). Además, mediante estudios de Fotoluminiscencia (FL) y de Resonancia de Spin Electrónico (RSE), encontraron que la emisión termoluminiscente a 210 °C se debe a transiciones del ión Eu^{3+} del estado excitado 5D_0 a los niveles 7F_1 , 7F_2 y 7F_4 que corresponden a las bandas a 590, 615 y 700 nm respectivamente, y la señal termoluminiscente que aparece a menor temperatura (120 °C) se debe a transiciones del Eu^{2+} , con la emisión a 382 nm (Laksmanan, 1999).

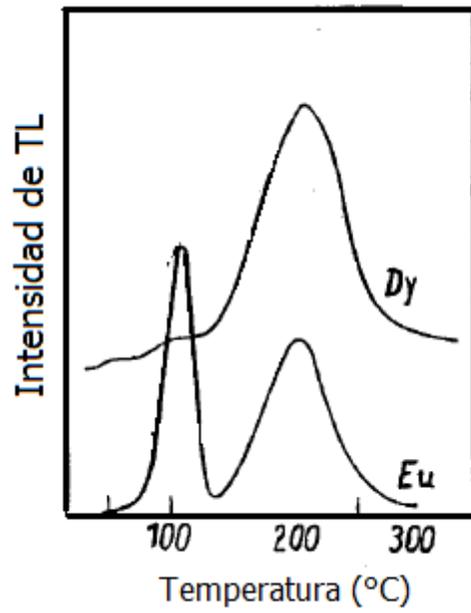


Figura 16. Curvas de brillo de muestras de CaSO₄ dopadas con Dy y Eu, después de haber sido expuestas a rayos X.

Hemos mencionado algunas de las propiedades termoluminiscentes del CaSO_4 dopado con distintos elementos. El dopaje con iones de elementos de tierras raras, puede dar lugar a procesos en que esté involucrado algún mecanismo de compensación de carga (Ayyangar *et al.*, 1979; Bratt *et al.*, 1996; Nair *et al.*, 1997). Nambi *et al.* (1974), Sunta, (1984) y Nair *et al.* (1997), han reportado que los iones de tierras raras (en estado trivalente) reemplazan sustitucionalmente al ión Ca^{2+} , cuyo radio iónico es muy cercano al de Tm^{3+} , Dy^{3+} y Eu^{3+} (Laksmanan, 1999). La tabla 5 muestra la relación de radios iónico de los elementos de tierras raras (TR^{3+}).

Los sulfatos de metales alcalino térreos presentan una estructura cristalina más complicada que la de los halogenuros alcalinos (Laksmanan, 1999). Sin embargo, el sistema $\text{CaSO}_4:\text{TR}$ es capaz de acomodar una gran variedad de tipos de defectos localizados en distintas posiciones cristalográficas. Una consecuencia es que un tipo de defecto dado (como por ejemplo oxígeno intersticial) puede existir en más de una configuración, es decir, que difiere ligeramente dependiendo de la naturaleza del ambiente local. En estas diferencias en el mismo tipo de defecto pueden esperarse energías de activación ligeramente distintas dando la apariencia de una distribución continua de trampas o quasi-continua y un traslape de picos de TL y bandas de absorción óptica (AO). Estudios de AO y RSE han confirmado la presencia de una gran variedad de radicales oxígeno y oxi-sulfuros (SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , O_3^- y O^-) en muestras de CaSO_4 después de ser irradiadas (Nambi *et al.*, 1974; Huzimura, 1979; Morgan *et al.*, 1989). Sin embargo, no está claro si estos radicales se forman sólo como resultado de la radiólisis o si se deben a la transferencia de carga en sitios precursores. También hay evidencia que sugiere que una pequeña fracción de las impurezas de tierras raras puede ser reducida, durante la irradiación, al estado de valencia TR^{2+} (Sunta, 1984; Upadeo *et al.*, 1995; McKeever *et al.*, 1995; Laksmanan, 1999).

Tabla 5. Radios iónicos de tierras raras y de algunos metales del grupo I y IIA (Catherine *et al.*, 2005).

<i>Z</i>	<i>Símbolo</i>	<i>ConFiguración electrónica</i>	<i>Valencias</i>	<i>Radio iónico</i> <i>M³⁺ (Å)</i> <i>CN =6</i>	<i>Radio Iónico</i> <i>M³⁺ (Å)</i> <i>CN =8</i>
57	La	[Xe]	3	1.03	1.16
58	Ce	[Xe] 4 <i>f</i> ¹	3	1.02	1.14
59	Pr	[Xe] 4 <i>f</i> ²	3,4	0.99	1.13
60	Nd	[Xe] 4 <i>f</i> ³	3	0.983	1.11
61	Pm	[Xe] 4 <i>f</i> ⁴	3	0.97	1.09
62	Sm	[Xe] 4 <i>f</i> ⁵	2,3	0.96	1.08
63	Eu	[Xe] 4 <i>f</i> ⁶	3	0.95	1.07
64	Gd	[Xe] 4 <i>f</i> ⁷	3	0.94	1.05
65	Tb	[Xe] 4 <i>f</i> ⁸	3,4	0.92	1.04
66	Dy	[Xe] 4 <i>f</i> ⁹	3	0.91	1.03
67	Ho	[Xe] 4 <i>f</i> ¹⁰	3	0.89	1.02
68	Er	[Xe] 4 <i>f</i> ¹¹	3	0.88	1.0
69	Tm	[Xe] 4 <i>f</i> ¹²	3	0.87	0.99
70	Yb	[Xe] 4 <i>f</i> ¹³	2,3	0.86	0.98
71	Lu	[Xe] 4 <i>f</i> ¹⁴	3	0.85	0.97
3	Li ⁺			.76	1.12
11	Na ⁺			1.02	1.18
12	Mg ²⁺			.72	0.89
19	K ⁺			1.38	1.51
20	Ca ²⁺			1.00	1.06
25	Mn ²⁺			0.67	-
38	Sr ²⁺			1.26	1.26
56	Ba ²⁺			1.42	1.42
	Ce ⁴⁺	[Xe] 4 <i>f</i> ⁰	4	0.87	0.97
	Eu ²⁺	[Xe] 4 <i>f</i> ⁷	2	1.17	1.25
	Dy ²⁺	[Xe] 4 <i>f</i> ¹⁰	2	1.07	1.19
	Tm ²⁺	[Xe] 4 <i>f</i> ¹³	2	1.03	-

1.4.2. Fotoluminiscencia de CaSO₄:TR

A continuación se discute sobre algunos espectros de emisión de elementos de tierras raras como dopantes de CaSO₄:

El espectro de emisión del CaSO₄:Dy micro y nanocristalino muestra dos bandas localizadas a 482 y 573 nm, que son características de los iones Dy³⁺ debidas a las transiciones ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ respectivamente (Figura 17). Estas emisiones fueron obtenidas al excitar con luz de longitud de onda de 350 nm (Salah *et al.*, 2006).

En la Figura 18, se muestran las emisiones a 305 y 325 nm características del ión Ce³⁺ en polvo de CaSO₄:Ce (Maghrabi *et al.*, 2000).

La Figura 19(i) muestra el espectro de emisión del CaSO₄ dopado con iones europio. Es conocido que los iones Eu³⁺ y Eu²⁺ exhiben distintas características fotoluminiscentes. La emisión del europio trivalente se debe a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 4$) que corresponden a las tres bandas de emisión a 593, 617 y 700 nm; la emisión a 385 nm del europio divalente, se debe a las transiciones del estado $4f^65d^1$ al estado base ${}^8S_{7/2}$ (Xiong *et al.*, 2000; Ingle *et al.*, 2008). Sin embargo, en la Figura 19(ii) la emisión del Eu²⁺ no se observa para nanocristales de CaSO₄:Eu, al ser excitados con una longitud de onda de 246 nm. Está reportado que el CaSO₄ dopado con europio, dependiendo del método de síntesis, muestra la señal de Eu²⁺ sin estar previamente irradiado (Lakshmanan, 1999). Por ejemplo, Bapat (Bapat, 1977) reportó que la emisión fluorescente de muestras de CaSO₄:Eu sin irradiar consiste en una banda ancha centrada a 385 nm atribuida al Eu²⁺ y otras bandas asociadas a iones Eu³⁺. Una vez que las muestras son irradiadas con dosis de alrededor de 10² Gy, así

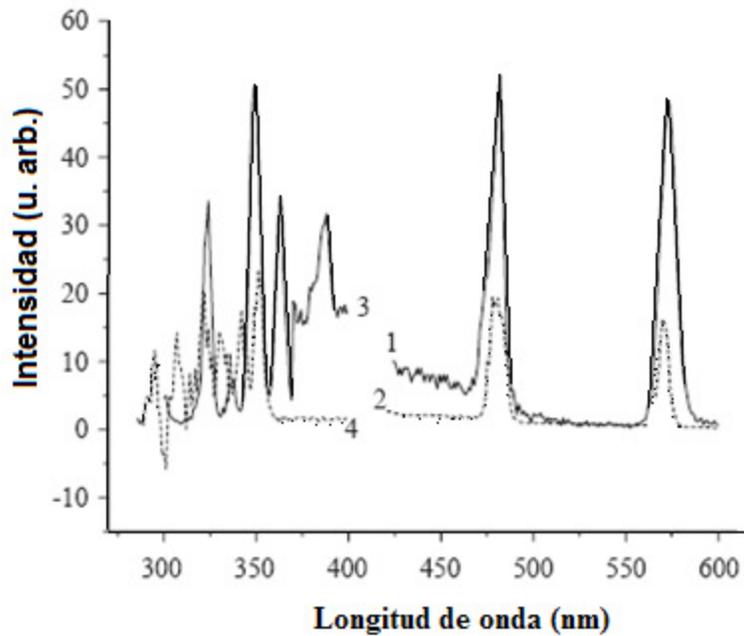


Figura 17. (1) Espectro de emisión de micropartículas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, y (2) espectro de emisión de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ nanocristalino. Ambos espectros fueron obtenidos excitando con luz de 350 nm de longitud de onda. (3) y (4) corresponden a espectros de excitación de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ micro y nanocristalino, respectivamente, al ser utilizada una longitud de onda de emisión de 573 nm (Salah *et al.*, 2006).

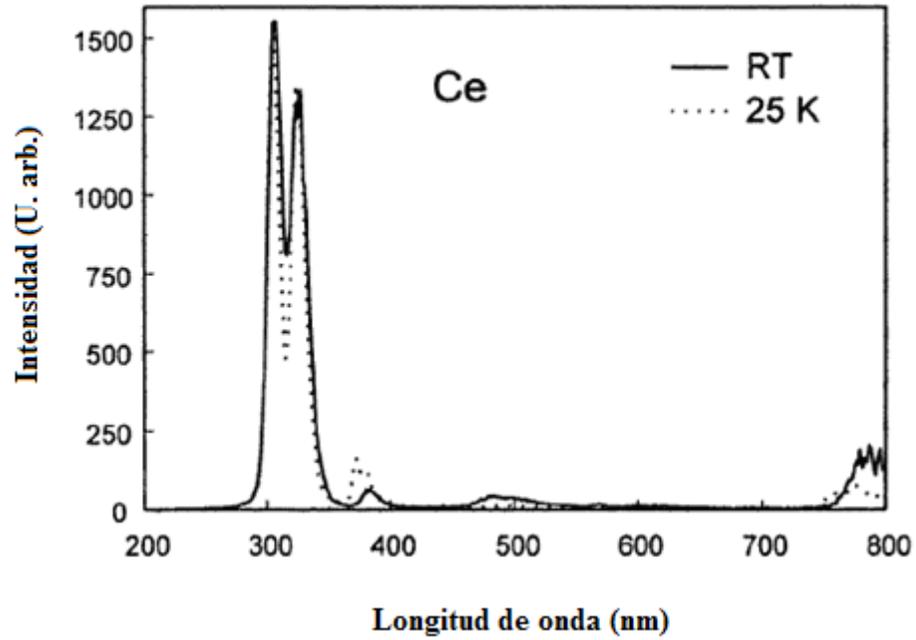
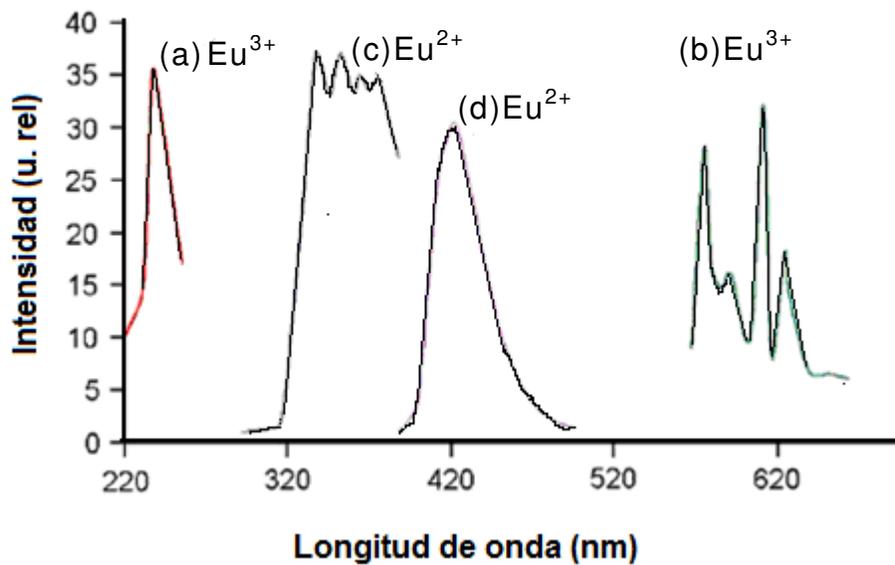
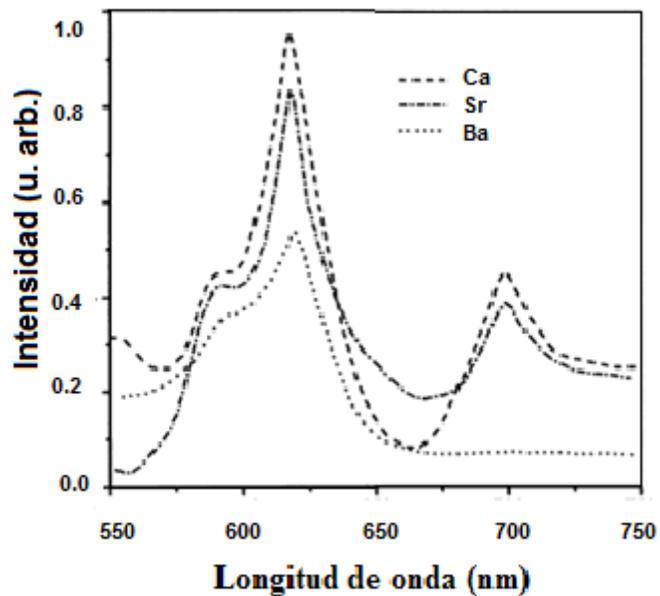


Figura 18. Espectro de emisión de $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$, al ser excitado con una longitud de onda de 258 nm (Maghrabi, *et al.*, 2000).



(i)



(ii)

Figura 19. (i) Espectro de emisión de CaSO_4 dopado con europio. Las emisiones (a) y (b) están asociadas a Eu^{3+} , mientras que (c) y (d) corresponden a Eu^{2+} (Ingle *et al.*, 2008). (ii) Espectro de emisión de $\text{MSO}_4:\text{Eu}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), al excitar con luz de 246 nm de longitud de onda (Xiong *et al.*, 2000).

como después de ser tratadas a 500 °C posterior a la irradiación, la muestra presenta una disminución en la señal de emisión del Eu^{2+} y un aumento en la señal correspondiente al Eu^{3+} . Lo anterior, sugiere que en el proceso de irradiación se formaron iones Eu^{2+} , los cuales al ser expuestos al calentamiento pasan al estado trivalente (Eu^{3+}). Esta transferencia de electrones es conocida como un proceso de oxido-reducción (Lakshmanan, 1999).

Ingle y colaboradores (Ingle *et al.*, 2008) reportaron que en muestras de CaSO_4 no irradiadas no se observa la emisión característica del ión Eu^{2+} . Sin embargo, la exposición a radiación ionizante, produce la conversión $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ por lo que en muestras irradiadas puede observarse la emisión característica del Eu^{2+} . Aunque la concentración de Eu^{2+} debiera ser proporcional a la exposición a la radiación, en dicho estudio no es observada esta tendencia.

1.4.3. Mecanismos termoluminiscentes propuestos en la literatura.

El mecanismo de la termoluminiscencia en el CaSO_4 aún no ha sido definido. Sin embargo se han propuesto dos tipos de modelos. Upadeo y colaboradores (Upadeo *et al.*, 1994) realizaron un estudio respecto a estos modelos. El primer modelo, llamado redox (propuesto por Merz y Pershan en 1967, Nambi en 1974), involucra la conversión de Eu^{3+} a Eu^{2+} y huecos atrapados durante la irradiación y la liberación de ambos portadores de carga durante el calentamiento para recombinarse con los iones Eu^{2+} el cual a su vez se convierte en Eu^{3+} , tal como se muestra en la Figura 20. Este modelo fue aceptado por algunos investigadores y fue propuesto inicialmente para explicar la TL de CaF_2 .

Sin embargo, el proceso de termoluminiscencia en $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ es en realidad más complicado que el modelo redox (Upadeo *et al.*, 1995, Lakshmanan, 1999).

El segundo modelo fue propuesto por Huzimura y colaboradores (Huzimura *et al.*, 1980) y Nambi y colaboradores (Nambi *et al.*, 1974) y de acuerdo con este durante la etapa de

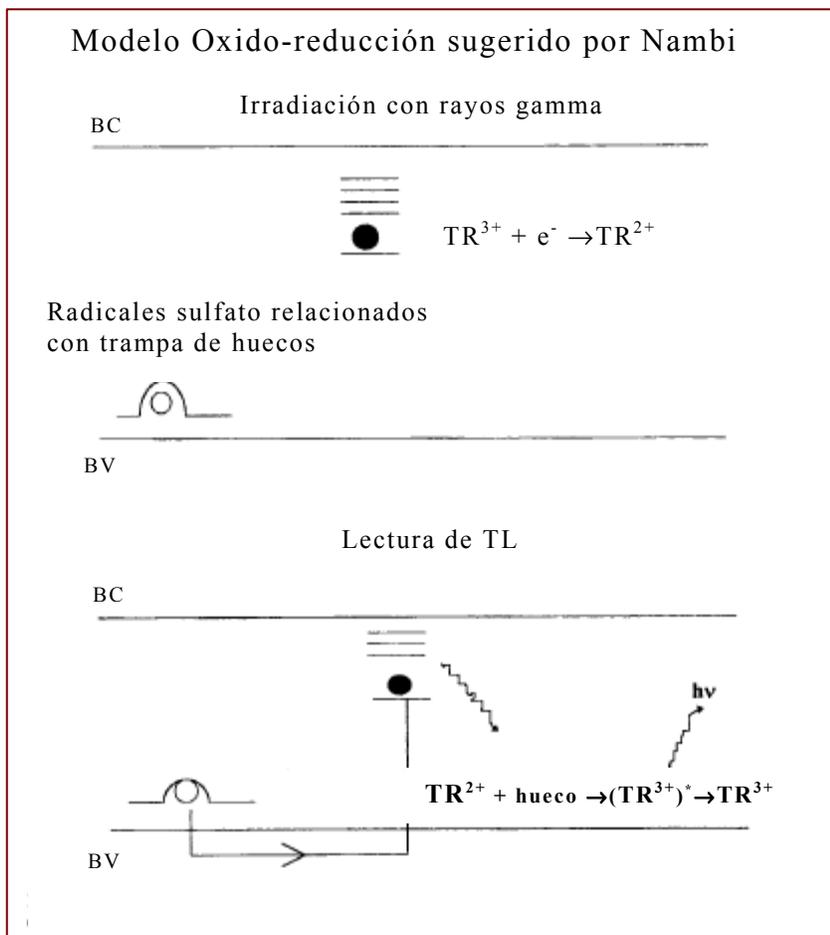


Figura 20. Diagrama de bandas de energía que describe el modelo redox propuesto por Nambi. CB indica la banda de conducción, VB la banda de valencia. Los símbolos • y o representan electrón y hueco, respectivamente.

irradiación se generan pares electrón-hueco que son atrapados en estados en el gap y su liberación térmica permite la recombinación de estas especies electrónicas. Dicha recombinación involucra únicamente radicales paramagnéticos o defectos dentro de la red de CaSO_4 y no incluye a la impureza del ión TR; este modelo se representa en el diagrama de bandas de energía de la Figura 21. Este modelo fue modificado por Mathews y Stoebe (1982) quienes propusieron dos alternativas que se involucran en el mecanismo de TL. La primera consiste en que durante la irradiación, hay conversión del ión SO_4^{2-} en radicales SO_3^- y el ión de oxígeno intersticial, O_i^- . Durante la excitación térmica, estos radicales se vuelven a juntar para formar un ión sulfato (SO_4^{2-}) excitado, esta excitación permite la transferencia de energía a iones TR cercanos o adyacentes, provocando excitación de los iones de tierras raras (debida a la absorción de la energía transferida) y a su vez la relajación de las mismas con la emisión de luz detectada en la señal de TL. La segunda alternativa en el modelo de transferencia de energía, sugiere que durante la irradiación, un electrón liberado del ión SO_4^{2-} es atrapado por el ión TR^{3+} , el cual durante la etapa de calentamiento se recombina con el radical SO_4^- y esa energía de recombinación será transferida a iones TR^{3+} cercanos, los cuales en su relajación emitirán luz como TL. En este modelo a diferencia del primero (Modelo de Nambi), el ión TR no actúa como centro de recombinación (Lakshmanan, 1999).

El primer mecanismo propuesto (Redox) en el CaSO_4 dopado con TR ha sido criticado y cuestionado por varias razones: una de ellas se refiere a un problema “conceptual” dado que la captura de huecos no solamente estimula la luminiscencia del ión TR^{3+} sino lo hace a partir de estados con valores de energía altos, como 4 eV, por ejemplo, para longitudes de onda menores de 300 nm como se ha visto en dopantes como Tm, Ce y Nd. Otro punto tiene

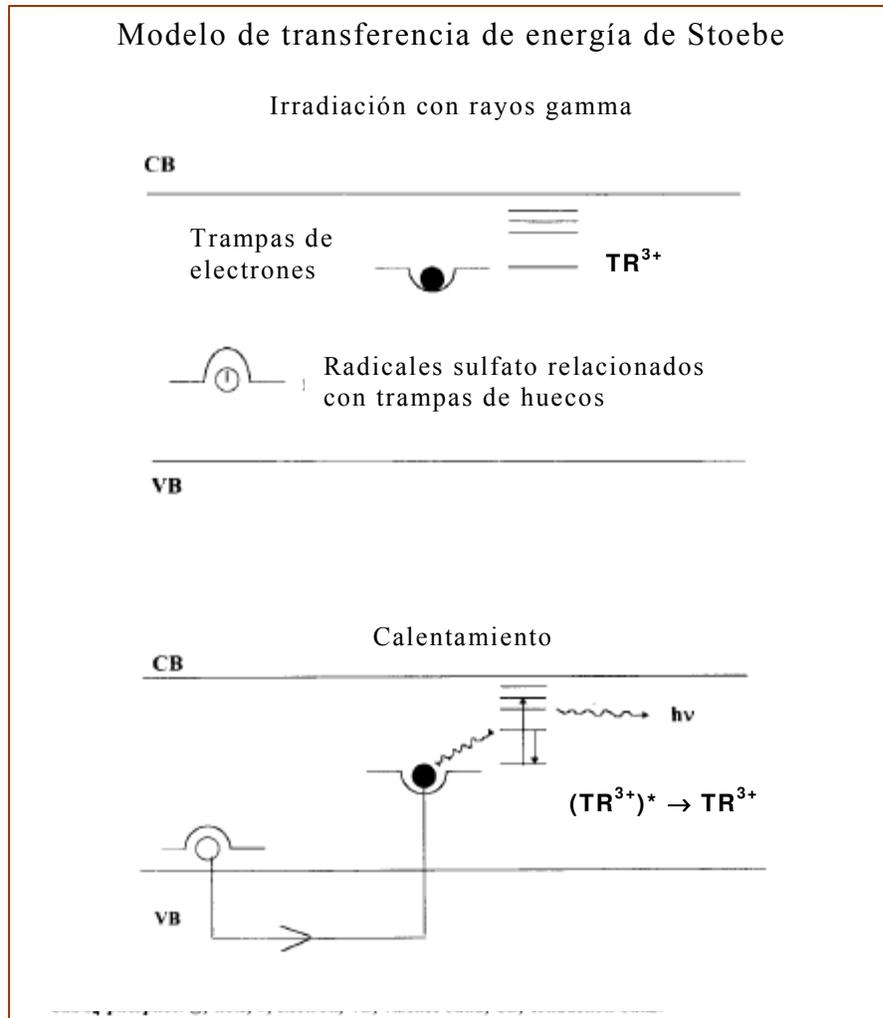


Figura 21. Diagrama de bandas de energía que describe el modelo de transferencia de energía propuesto por Stoebe. CB indica la banda de conducción, VB la banda de valencia, y los símbolos • y o representan electrón y hueco, respectivamente.

que ver con la tensión que presenta la red cristalina por la substitución de dopantes como Dy^{3+} o Na^+ por iones Ca^{2+} . En el caso de Dy^{2+} el radio iónico es de 20 a 25 % más grande que el del calcio. Este mecanismo tampoco explica porque algunos elementos de tierras raras presentan alta sensibilidad de TL, mientras que en otros casos, (por ejemplo Ce), su intensidad es baja. En el $CaF_2:Dy$, la irradiación produce la conversión de iones Dy^{3+} a Dy^{2+} en 1 %, además de la coloración característica de los cristales al ser irradiados. En el $CaSO_4:Dy$ no se observa esto, lo que indica que solo muy pocos iones TR^{3+} se reducen a TR^{2+} . Por otro lado, se ha reportado que en algunos casos, como en el $CaSO_4$ dopado con europio, las emisiones de ambos iones (Eu^{2+} y Eu^{3+}) están involucradas en la señal de TL. Sin embargo, esta es más intensa en el $CaSO_4$ dopado predominantemente con iones Eu^{2+} por lo que la irradiación no produce cambio de valencia (Lakshmanan, 1999).

Estudios espectroscópicos y de RSE revelan que en el $CaSO_4:Eu^{3+}$, el proceso redox solamente ocurre en sitios del ión TR^{3+} de alta simetría y no en lugares donde el ión RE^{3+} este situado cerca de vacancias del ión Ca^{2+} . Sin embargo, el radical sulfato relacionado con trampas de hueco, proporciona el aumento de la señal principal (pico a 200 °C) y se forma en sitios cercanos a las vacancias del Ca, y aunque los iones TR^{3+} actúan como trampas de electrones, el proceso redox no juega un papel principal en la TL inducida con radiación ionizante (Lakshmanan, 1999).

El efecto de los dopantes no solo altera la eficiencia luminiscente, sino también modifica las probabilidades de las transiciones. La ionización puede generar muchos tipos de defectos. Esos pueden ser alternativas de compensación de carga de los iones TR^{3+} que reemplazan al iones divalentes material base (Ca), y pueden ser complejos que se encuentren cercanos como $TR^{3+} + SO_3^-$, $Na^+ + SO_3^-$, formación de dipolos ($V_{-Ca}-SO_4^{2-}$), ($V_{-Ca}-SO_4^-$), alguna impureza que se encuentre en un sitio vecino al oxígeno, iones $SO_4^{=}$, SO_3^- , O^- , etc. Muchas

preguntas aún siguen sin respuesta, por lo que se sigue estudiando el sistema $\text{CaSO}_4:\text{TR}$ con el fin de mejorar sus propiedades termoluminiscentes y dosimétricas, y mediante diversas técnicas, buscar una explicación del mecanismo que se presenta en este material en función de sus características luminiscentes.

CAPITULO 2

PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

2.1 Motivaciones para la investigación

El monitoreo de los niveles de radiación (dosimetría de radiaciones) es de gran importancia en disciplinas científicas, y en cualquier otra disciplina, que involucre el uso de radiaciones, para garantizar que estas sean empleadas de forma adecuada y segura tanto para los usuarios directos como para terceras personas. El fenómeno llamado termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un material al ser calentado después de haber sido expuesto previamente a algún tipo de irradiación. Este fenómeno es la base de una técnica útil y confiable para medir la dosis de radiación.

Para detectar niveles de radiación bajos, se requieren materiales muy sensibles, es decir, materiales que emitan buena intensidad de TL aún al ser expuestas a dosis bajas de radiación. La detección de niveles muy bajos de exposición es de interés en dosimetría personal o ambiental. Dada la importancia de estas ramas de la dosimetría, actualmente muchas investigaciones tienen como objetivo el desarrollo de materiales termoluminiscentes altamente sensibles.

El LiF es actualmente uno de los materiales más utilizado para dosimetría personal, a pesar que no es el material más sensible disponible. Alternativas al LiF son los sulfatos y los boratos de metales alcalinos. Los boratos son más sensibles que el LiF, pero presentan problemas de desvanecimiento de la TL, y son sensibles a la humedad y a la luz, razones de peso por las que no han desplazado al LiF como el material dosimétrico más comercial. Por otra parte, los sulfatos son altamente sensibles y son adecuados para aplicaciones que

involucran dosis bajas, como por ejemplo, para dosimetría ambiental. Los materiales dosimétricos reportados por Yamashita (Yamashita *et al.*, 1971), $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, son excelentes opciones ya que tienen una respuesta unas 30 veces más sensible que la del LiF (TLD-100). Estos dosímetros exhiben una respuesta lineal en el rango de interés para dosimetría personal y los efectos de saturación o los efectos no lineales de la TL en función de la dosis solo aparecen para dosis mayores a 10 Gy (McKeever *et al.*, 1995).

La preparación de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ fue realizada por el método desarrollado por el mismo Yamashita, y consiste en disolver los activadores (Dy_2O_3 u Tm_2O_3) en H_2SO_4 concentrado. Esta solución es puesta dentro de un crisol, donde es calentada a 250 °C y enseguida se añade el CaSO_4 . Finalmente la solución es calentada a 300 °C hasta obtener cristales de CaSO_4 . Los cristales son pulverizados y seleccionados en base a su tamaño de grano (entre 100 y 200 μm). Finalmente, el polvo microcristalino es tratado térmicamente a 700 °C durante 15 minutos. Actualmente, este método ha sido modificado, partiendo de otros reactantes para obtener polvo de CaSO_4 , pero en todos los casos el uso del ácido sulfúrico está presente, lo cual involucra una serie de cuidados personales y ambientales para su manejo. También se ha reportado la obtención de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ en forma de pastilla, para facilitar el manejo de fósforo como dosímetro, pero utilizando un material aglomerante, por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE) para poder fabricar muestras sólidas (Azorín *et al.*, 1984, Yamashita *et al.*, 1971, Yang *et al.*, 2002).

Con el propósito de mejorar el método de síntesis de $\text{CaSO}_4:\text{TR}$, respecto a los reportados previamente en la literatura, así como lograr un material con mejores características mecánicas y propiedades termoluminiscentes, en este proyecto se plantea la síntesis de CaSO_4 y CaSO_4 dopados con tierras raras (concretamente Eu, Dy, Ce, y Tm), mediante la técnica de

co-precipitación en solución acuosa. El método que se propone es sencillo, económico, y no es agresivo al ambiente. Se espera obtener materiales con mejores características que el CaSO_4 comercial (como es la auto-aglomeración) lo que permitirá trabajar con muestras en forma de pastillas para el estudio y evaluación de las propiedades dosimétricas.

2.2 Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar CaSO_4 dopado con tierras raras por un método de co-precipitación y llevar a cabo su caracterización termoluminiscente después de ser expuesto a irradiación con partículas beta.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar CaSO_4 por un método químico de co-precipitación.
2. Sintetizar $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ por el método mencionado en 1, con una concentración de EuCl_3 de 1.0 % mol, y llevar a cabo un estudio de la influencia de diferentes tratamientos térmicos (cambiando las condiciones de atmósfera, tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos) sobre su respuesta de termoluminiscencia (TL), al ser irradiado con partículas beta.
3. Con base en lo planteado en el objetivo 2, establecer las condiciones de sinterizado que proporcionan la TL más eficiente de los fósforos de CaSO_4 . En adelante, estas condiciones serán citadas como OC, y se denotará por CaSO_4 al fabricado aplicándole las condiciones OC.
4. Sintetizar $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ con varias concentraciones de Eu y aplicarle las condiciones OC. De aquí, determinar la concentración de Eu que maximiza la TL.
5. Sintetizar $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, con diferentes concentraciones del dopante y aplicarle las condiciones OC.

6. Obtener la termoluminiscencia de cada una de las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y discutir el efecto de los distintos dopantes, sobre las características generales de las curvas de brillo.
7. Llevar a cabo la caracterización dosimétrica termoluminiscente de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, al ser expuestos a radiación beta. Esta caracterización incluye el estudio de la respuesta de TL en función de la dosis, análisis del desvanecimiento de la TL al almacenar las muestras irradiadas, estudio de la sensibilidad en función del número de ciclos de irradiación, y de la TL como función de la razón de calentamiento.
8. Realizar un estudio cinético de la TL de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ seleccionado. Este estudio incluye la deconvolución de los picos de TL y la obtención de los parámetros cinéticos asociados a los mismos, tales como profundidad de trampas y factores de frecuencia.
9. Los resultados sobre las propiedades de TL de las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ que se obtengan al desarrollar los objetivos anteriores, se complementarán con la caracterización por difracción de rayos X de polvos (XRD), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental, y fotoluminiscencia (FL).

CAPÍTULO 3

ESTUDIO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo se enlistan a continuación:

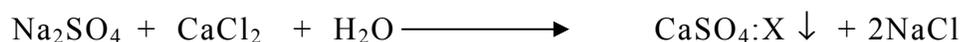
1. Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), granular, marca Baker, 98 % de pureza.
2. Cloruro de calcio (CaCl_2), marca Merck, 98 % de pureza.
3. Cloruro de europio (III) hidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) REacton, marca Alfa Aesar, 99.99 % de pureza.
4. Cloruro de disprosio (III) hidratado ($\text{DyCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), marca Alfa Aesar, 99.99% de pureza.
5. Cloruro de tulio (III) hidratado ($\text{TmCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) REacton, marca Alfa Aesar, 99.99 % de pureza.
6. Cloruro de cerio (III) anhidro (CeCl_3), marca Alfa Aesar, 99.5 % de pureza.

3.2. Métodos

El desarrollo experimental del presente trabajo consistió en tres etapas: síntesis de materiales, fabricación de muestras en forma de pastilla, y caracterización de las mismas. La síntesis de CaSO_4 y $\text{CaSO}_4:\text{TR}$ (TR: Eu, Dy, Tm y Ce), se llevó a cabo por un método de co-precipitación química cuya reacción es llamada metátesis. La obtención de estos materiales fue la siguiente:

3.2.1. Síntesis de CaSO₄ y CaSO₄:TR

El procedimiento de la síntesis de CaSO₄ está basado en la siguiente reacción de metátesis:



por lo que inicialmente se pesaron sales de Na₂SO₄ y CaCl₂ de alta pureza, en cantidades estequiométricas para obtener un mol de CaSO₄. De estas sales, se prepararon dos soluciones acuosas: la primera corresponde al sulfato de sodio disuelto en agua deionizada, y la segunda, a la sal de calcio y el dopante en cierto volumen de agua deionizada. El volumen de agua utilizada fue calculado de acuerdo al valor de la solubilidad de cada sal. La solubilidad del CaCl₂ en agua es de 74.5 g/100 mL. Para el Na₂SO₄ reportan una solubilidad muy elevada. Ambas soluciones fueron colocadas en una placa con agitación magnética durante 2 h a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C) para permitir que las sales se disolvieran completamente.

Para obtener el polvo de CaSO₄, se mezclaron ambas soluciones y se obtuvo un precipitado blanquecino que corresponde al CaSO₄ en una solución de NaCl, la cual se filtra para separar el CaSO₄, y posteriormente se llevó a cabo un secado en un sistema de vacío durante 3 h.

La metodología de la síntesis de CaSO₄:TR es prácticamente la misma que la utilizada en las muestras de CaSO₄. La única variante se debe a que el dopante (TRCl₃) se añadió en la solución acuosa de cloruro de calcio y de igual manera se siguió el procedimiento descrito anteriormente para obtener muestras de CaSO₄:TR.

Antes de ser utilizado para la fabricación de pastillas, el polvo de CaSO_4 o $\text{CaSO}_4\text{:TR}$ obtenido se colocó en un mortero de ágata para ser homogenizado, y enseguida se pasó por un tamiz de tamaño de poro de $53\ \mu\text{m}$, para llevar a cabo la selección del tamaño de partícula del material. La obtención de CaSO_4 se confirmó por difracción de rayos X.

3.2.2 Fabricación de pastillas

Para la fabricación de cada muestra, se pesó $0.0836\ \text{g}$ de $\text{CaSO}_4\text{:X}$ sintetizado, para ser colocado en un molde para fabricar pastillas, dentro del que se comprimieron a una presión de $0.5\ \text{ton}$ durante tres minutos utilizando una prensa hidráulica. Con este procedimiento se obtuvieron pastillas de $6\ \text{mm}$ de diámetro por aproximadamente $1\ \text{mm}$ de espesor que posteriormente fueron colocadas en un crisol de alúmina para ser sinterizadas en aire a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado en un horno Thermolyne modelo 1400. Algunas de las muestras fueron sinterizadas en un horno automatizado marca Neytech Qex, el cual permite llevar a cabo tratamientos térmicos en vacío. Después del sinterizado, se permitió que las muestras alcanzaran el equilibrio térmico con el ambiente antes de retirarlas del horno. Durante el sinterizado, las pastillas de CaSO_4 perdieron el $24\ \%$ de su peso inicial, y sus dimensiones fueron reducidas.

La Figura 22, ilustra el procedimiento llevado a cabo en la primera etapa del desarrollo experimental. Parte del equipo y material utilizado en la fabricación de pastillas de CaSO_4 son presentados en la Figura 23.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 22. Etapas que se llevan a cabo durante la síntesis de polvo de CaSO_4 : (a) pesado de los reactivos en la balanza analítica, (b) la solución acuosa es puesta en una placa con agitación magnética, (c) obtención del precipitado después de la mezcla de las soluciones, (d) separación del precipitado y la solución mediante un sistema de filtrado en vacío, (e) secado del polvo en un desecador en vacío.



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Parte del material y equipo utilizado para fabricar las muestras de CaSO_4 en forma de pastilla estudiadas en esta tesis. (a) Molde para fabricar pastillas, (b) prensa hidráulica, (c) horno Thermolyne utilizado para el sinterizado de las muestras.

3.2.3 Caracterización de las muestras

Se llevó a cabo la caracterización termoluminiscente de las pastillas de CaSO_4 , $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ obtenidas por el método descrito anteriormente. La caracterización fue complementada con fotoluminiscencia (FL), difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), para confirmar la estructura obtenida en los materiales y así mismo observar la morfología que presentan.

Termoluminiscencia. La caracterización termoluminiscente se llevó a cabo utilizando un sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20 (Figura 24), el cual está equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr con una razón de dosis de 5 Gy/ min en la posición de la muestra. Todas las lecturas de TL se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

Fotoluminiscencia. Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas utilizando un Espectrofluorómetro SPEX modelo FLUOROMAX.

Microscopía electrónica de barrido (MEB). Las imágenes de microscopía y el análisis elemental de las pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector para Espectroscopía de Dispersión de energía de Rayos X o EDS, Energy Dispersive Spectroscopy.

Difracción de rayos X de polvos (DRX). Para la caracterización estructural, se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en un difractómetro

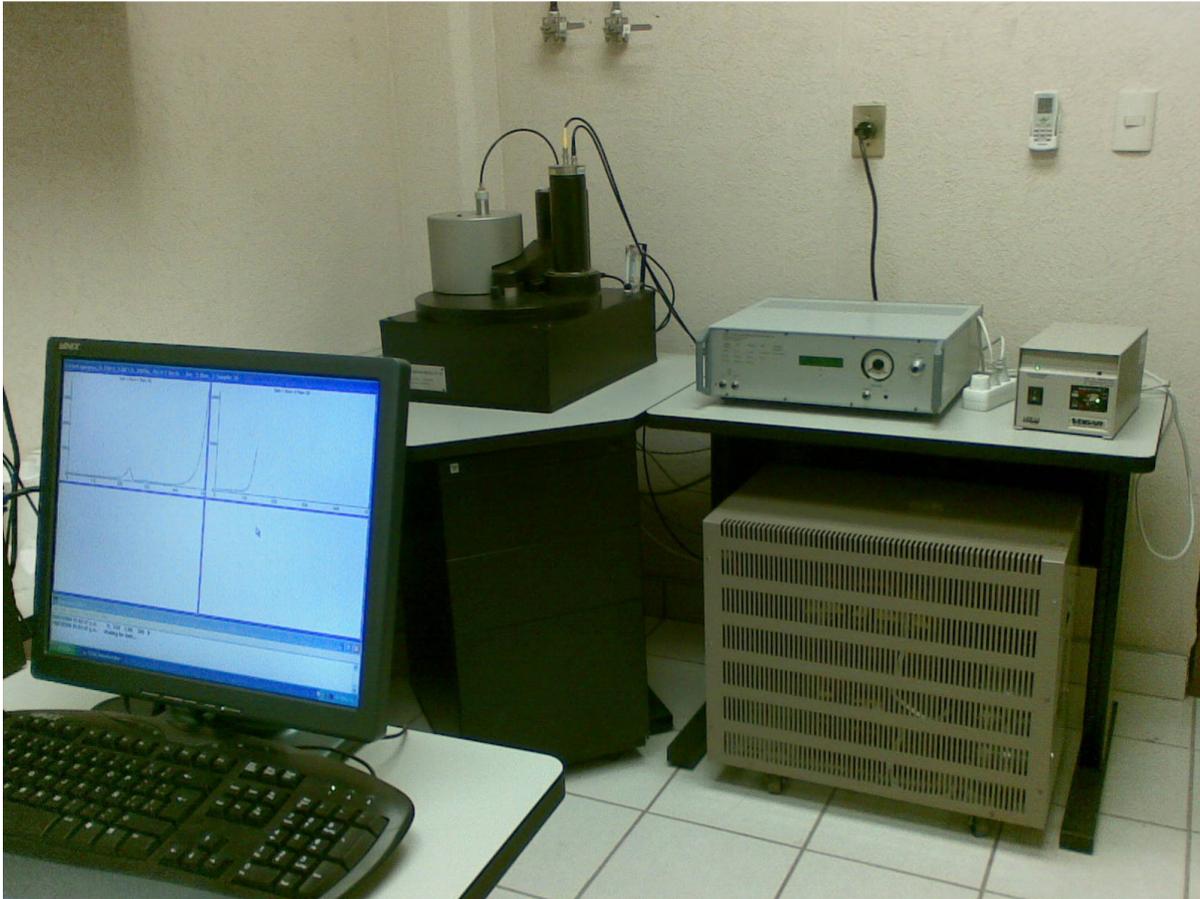


Figura 24. Sistema automatizado Risø modelo TL/OSL-DA-20, utilizado para las irradiaciones y lecturas de termoluminiscencia de las muestras estudiadas.

de rayos X, marca Rigaku Geirgerflex, equipado con radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Termoluminiscencia de pastillas de CaSO_4 y $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$

Las pastillas de CaSO_4 o $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ fabricadas a partir del polvo obtenido mediante la reacción de co-precipitación, tienen un aspecto compacto y blanquecino. Después del proceso de sinterizado, las pastillas se compactan y reducen sus dimensiones presentando mejores propiedades mecánicas que facilitan su manejo. Las pastillas de CaSO_4 , dopadas con 1.0 % mol y sin dopar se sinterizaron a 700 °C durante 5 h, enseguida se irradiaron con radiación beta (2.5 Gy) y se obtuvieron sus curvas termoluminiscentes. A menos que se especifique otra, la razón de calentamiento utilizada para las mediciones de TL de las muestras estudiadas fue de 5 °C/s.

La Figura 25 muestra las curvas de brillo de ambas pastillas de CaSO_4 . En la gráfica puede observarse que la curva de brillo de CaSO_4 exhibe una estructura compleja formada por al menos cuatro picos principales. En cambio, el $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ presenta una curva termoluminiscente más simple, compuesta de tres picos a 200, 240 y 320 °C. El pico localizado alrededor de 200 °C, es considerado adecuado para fines dosimétricos. La curva de brillo observada en el $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ es similar a la reportada para CaSO_4 dopado con Dy sintetizado por otros métodos, salvo por la posición del máximo de emisión (Yamashita, 1984; Azorín, 1993).

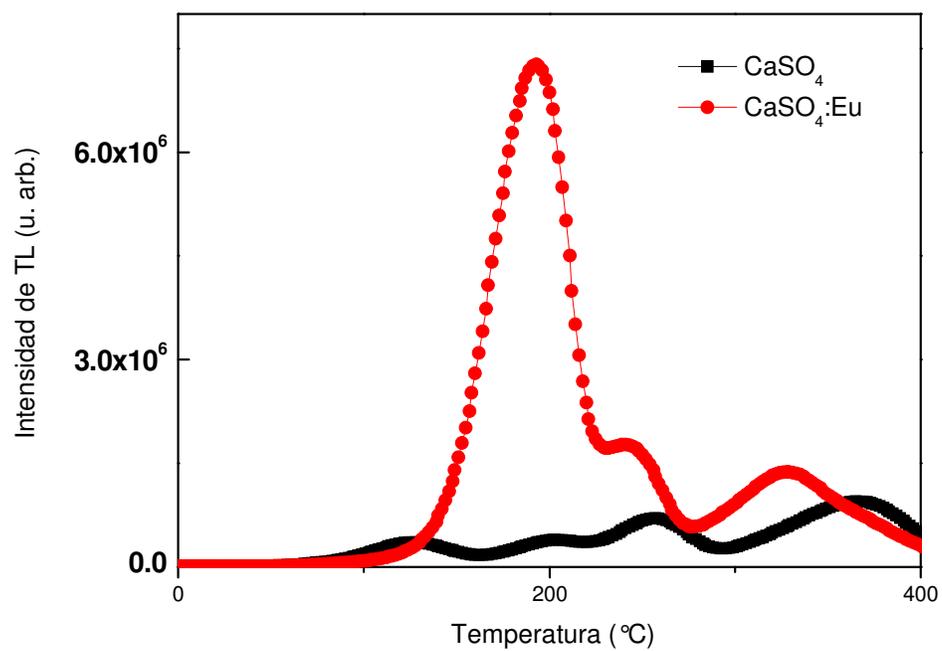


Figura 25. Curvas de brillo de pastillas de CaSO₄ y CaSO₄ dopado con Eu (1.0 % mol) sinterizadas a 700 °C por 5 h, luego de ser expuesta a 2.5 Gy de radiación beta.

Las diferencias en las curvas de brillo y en la intensidad de la TL de muestras de CaSO_4 con y sin EuCl_3 se deben al efecto del dopante en el material base. Desde hace muchos años los elementos de tierras raras, y otros iones metálicos son considerados y utilizados como activadores de materiales luminiscentes, ya que crean niveles de energía localizados dentro de la banda prohibida, lo cual puede favorecer la señal de TL, según el tipo de impureza y la cantidad de ésta.

En la Figura 26 se muestran las curvas de brillo de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (1.0 % mol), obtenidas en tres ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, utilizando una dosis de 0.5 Gy. Puede observarse una notable reproducibilidad de los resultados, lo cual sugiere una buena reusabilidad de la muestra.

4.1.1. Efecto de la temperatura y tiempo de sinterizado

La Figura 27 muestra las curvas de emisión termoluminiscente de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (1.0 % mol) sinterizadas a temperaturas de 650, 700 ó 750 °C por 5 h. Puede observarse que los máximos de las intensidades son del mismo orden de magnitud, encontrándose que mayor sensibilidad corresponde a la muestra sinterizada a 650 °C. Sin embargo, el tratamiento térmico que utilizaremos en adelante corresponde a una temperatura de 700 °C debido a que existe poca diferencia en intensidad entre esta y la de 650 °C, y de acuerdo a la forma de la curva de brillo y a la temperatura sugerida en el sinterizado de cualquier material, seleccionamos dicha temperatura.

En la Figura 28 se muestra las intensidades del pico máximo de emisión termoluminiscente a 200 °C de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas a 700 °C por

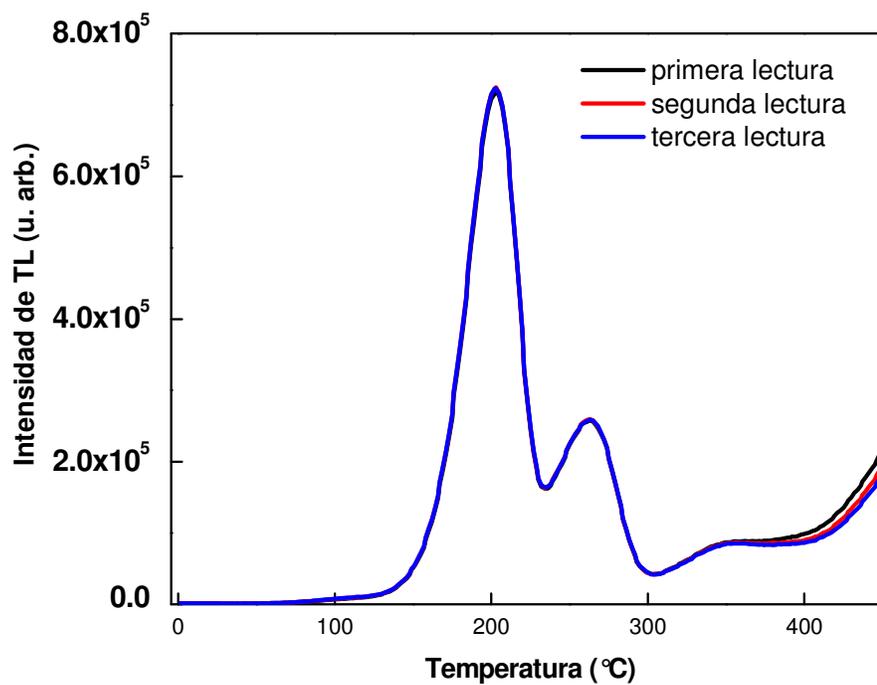


Figura 26. Curvas de brillo de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (1% mol) sinterizada a 700°C durante 5 h, obtenidas en tres ciclos de irradiación-lectura sucesivos. Antes de cada lectura de termoluminiscencia la muestra se expuso a 0.5 Gy de radiación beta.

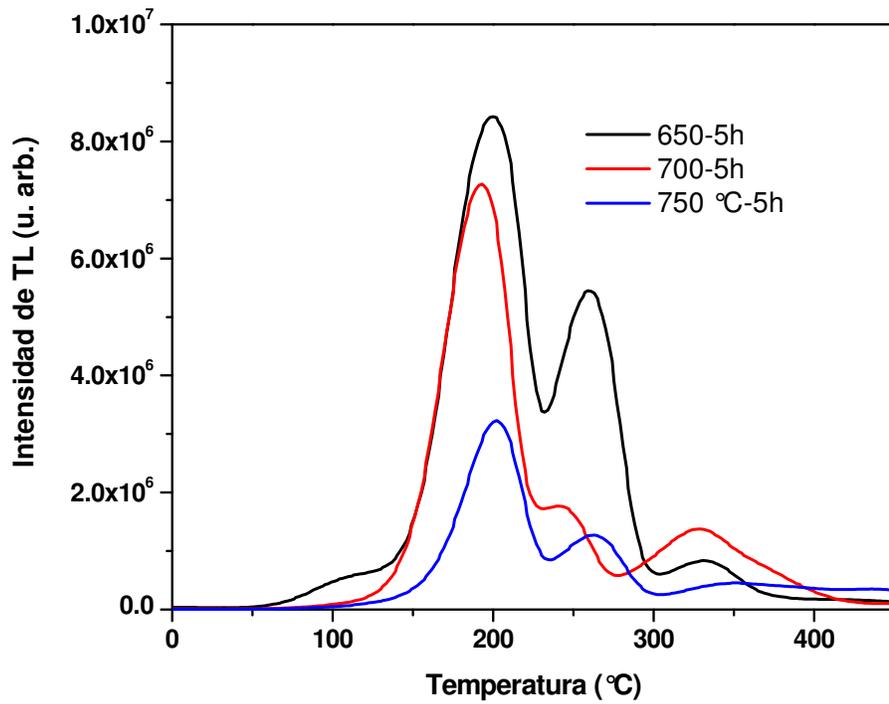


Figura 27. Curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de CaSO₄:Eu (1 % mol), sinterizadas a diferentes temperaturas durante 5 h en atmósfera de aire. En todos los casos las muestras fueron expuestas a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta.

diferentes intervalos de tiempo (3, 5, 9, 12, 15 y 24 h). Como puede observarse Figura 28. Como puede observarse, las señales más intensas se obtienen de las pastillas sinterizadas durante 3, 9 y 12 h. Las condiciones de sinterizado que se utilizarán en adelante para las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ son $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h y son indicadas como condiciones óptimas (OC).

La eficiencia termoluminiscente de las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ tratadas a las condiciones óptimas resultó ser 2.5 veces mayor que la del dosímetro comercial TLD-100. Las curvas de brillo de ambas muestras se comparan en la Figura 29. Como puede observarse, el TLD-100 presenta una curva de brillo más compleja que la de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$.

En la Figura 30 se muestran imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h (a), 5 h (b) y 9h (c). En la Figura 30(a) puede observarse estructuras con morfología y tamaño de grano diferentes, por ejemplo, estructuras del orden nanométrico con apariencia de “huesitos”, además de pequeños grumos blancos que se atribuyen al europio. En el caso de la pastilla sinterizada durante 9 h, de igual manera se observan diversos tamaños de grano aunque las estructuras nanométricas casi no se observan. El análisis elemental obtenido por EDS de pastillas sinterizadas durante 3 y 9 h es muy similar, indicando un porcentaje de peso relativo de 51.73 % de Ca, 45.55 % de S, 2.73 % de Eu y 52.94 % de Ca, 43.16 % de S, y 3.9 % de Eu, respectivamente. En la microscopía correspondiente a la muestra sinterizada durante 5 h, también se observan estructuras similares a las de la Figura 30(c) con la diferencia de la presencia de mayor cantidad de grumos

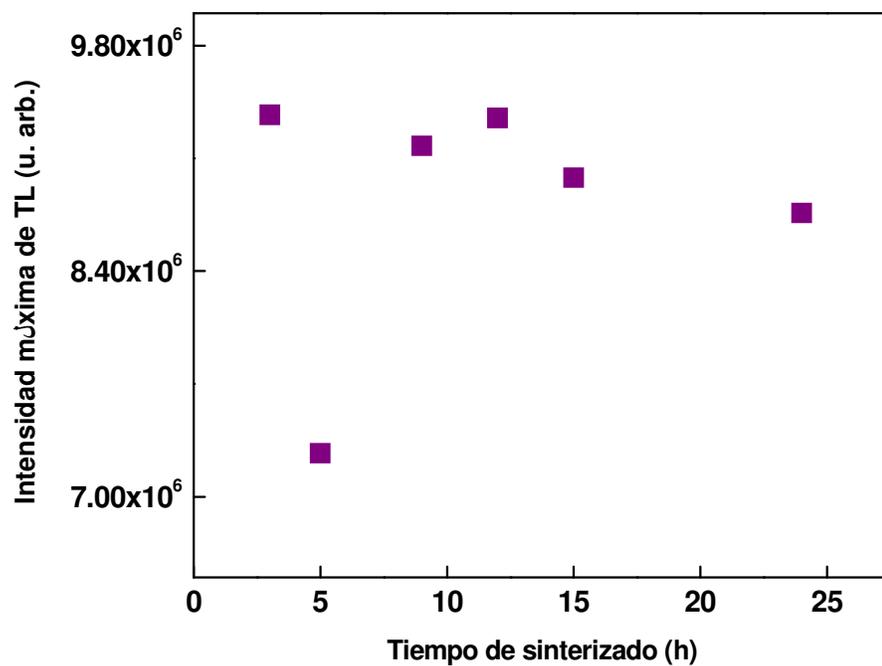


Figura 28. Intensidades máximas de emisión termoluminiscente a 200 °C de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas a 700 °C por diferentes intervalos de tiempo (3, 5, 9, 12, 15 y 24 h). En todos los casos, las muestras fueron expuestas a 2.5 Gy de radiación beta previo a cada lectura de termoluminiscencia.

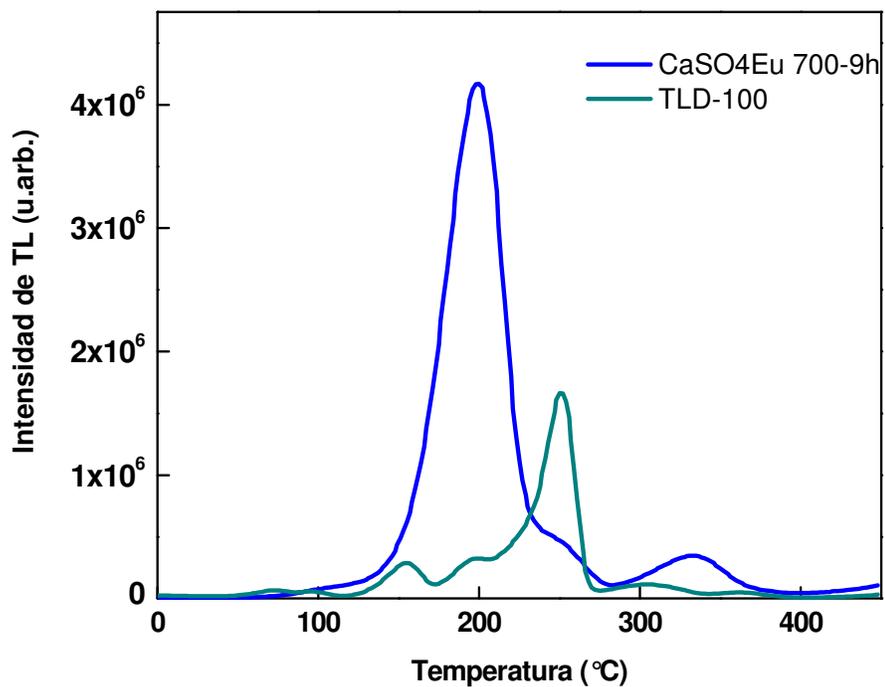
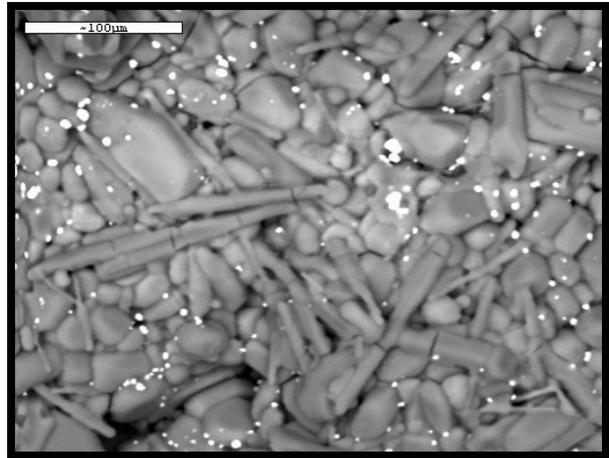
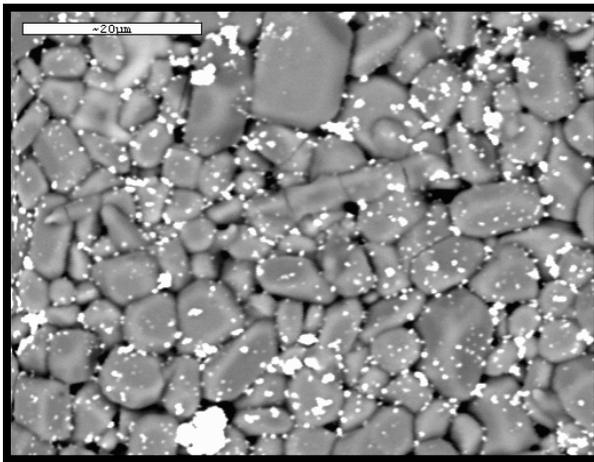


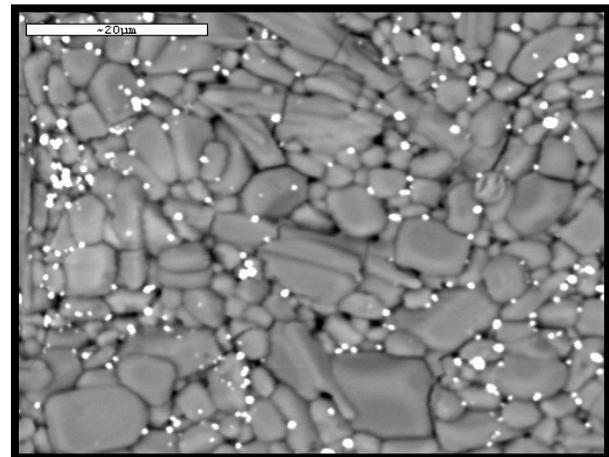
Figura 29. Curvas de brillo de una muestra de CaSO₄:Eu sinterizada a 700 °C durante 9 h y del dosímetro comercial TLD-100 expuestos a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de: (a) una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{EuCl}_3$ sinterizada durante 3 h, (b) sinterizada durante 5 h, y (c) h a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

blancos correspondientes al europio. En este caso, el análisis elemental indicó un mayor contenido de europio (41.62 % de Ca, 53.12 % de S y 5.27 % de Eu), lo que confirma la naturaleza de éstas partículas.

4.1.2. Efecto de la concentración de EuCl_3

En la Figura 31 se muestra la dependencia de la intensidad termoluminiscente máxima como función de la concentración de Eu, para pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas en las condiciones OC en atmósfera de aire. La concentración de 0.5 % mol es en la que se obtiene mayor sensibilidad de TL, por lo que es la utilizada en la fabricación de las muestras que se caracterizaron. En base a los resultados anteriores, para llevar a cabo la caracterización termoluminiscente se fabricaron pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (0.5 %mol de EuCl_3) sinterizadas a 700 °C durante 9 h en atmósfera de aire.

4.2. Caracterización y propiedades termoluminiscentes de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$

La Figura 32 muestra el difractograma de rayos X de una pastilla pulverizada de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ cuya respuesta termoluminiscente se muestra en la Figura 29. Así mismo, se hace la comparación con el patrón de difracción de su referencia, *anhydrite* (ICDD, No. 37-1496). Puede observarse claramente que las posiciones de los picos de la pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ coinciden con los picos principales reportados para el CaSO_4 monocristalino simple, con una orientación preferencial en el plano (020). Estos resultados confirman la formación de CaSO_4 (anhidrita) a partir de la reacción de co-precipitación química. Cabe señalar que el patrón de difracción de una muestra no sinterizada corresponde al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El europio puede entrar dentro de la red cristalina de manera sustitucional o intersticial debido a que el radio iónico de esta impureza es similar al radio iónico del ión Ca^{2+} , por lo que no se espera observar cambio del parámetro de red.

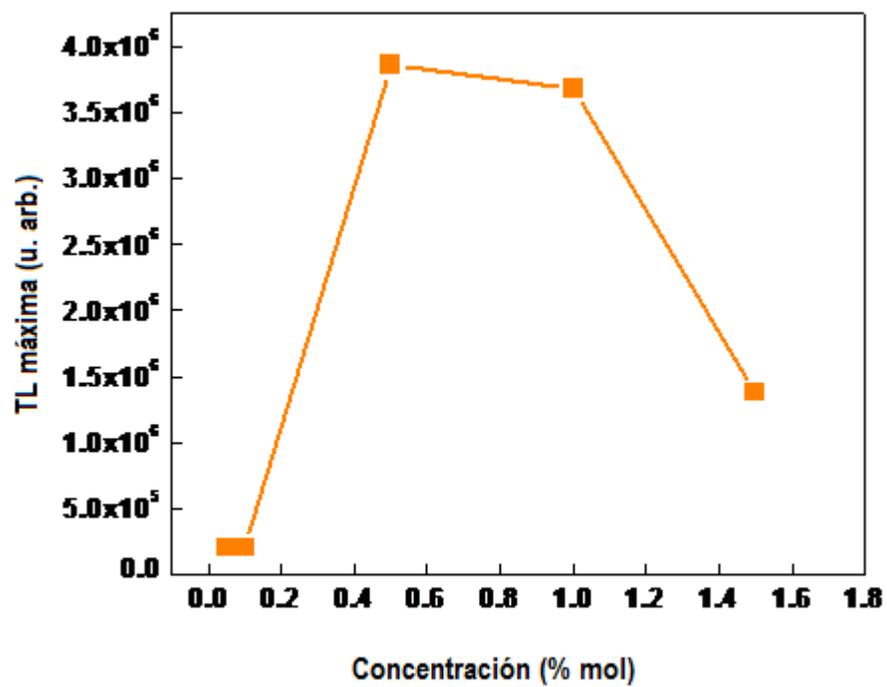


Figura 31. Intensidad máxima de TL como función de la concentración de EuCl₃ (0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 % mol) de pastillas de CaSO₄:EuCl₃ sinterizadas a las condiciones OC en atmósfera de aire.

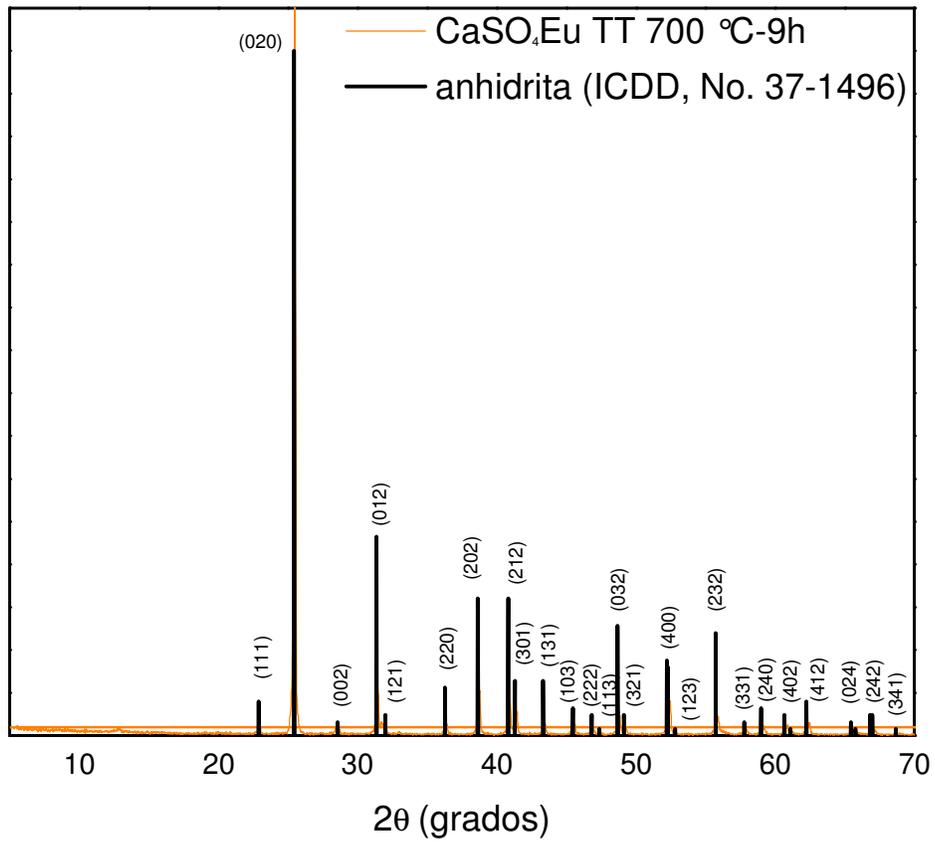


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X de una pastilla de CaSO₄:Eu sinterizada a 700 °C durante 9 horas. Las líneas de color naranja corresponden al patrón de difracción de referencia, anhidrita (ICCD No. 37-1496).

En la Figura 33 se presenta la curva de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ con 0.5 % mol de impureza y sinterizada a las condiciones OC. Como se mencionó anteriormente, la curva de brillo del $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ está constituida por al menos tres picos, en el que pico principal (situado alrededor de los 200 ° C) corresponde a un nivel de trampa estable, ya que se encuentra dentro del rango considerado adecuado para dosimetría termoluminiscente. Otras características documentadas en la evaluación de materiales dosimétricos y en este caso, evaluadas para el caso de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, son la reproducibilidad, reusabilidad, respuesta a la dosis, sensibilidad y fading (McKeever, 1985).

4.2.1. Reusabilidad y reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad de la señal termoluminiscente entre muestras distintas, se sintetizaron dos lotes de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, obteniéndose ocho pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ por cada lote. Uno de los lotes de ocho muestras, fue tratado térmicamente (TT) en atmósfera de aire, y las otras ocho pastillas se trataron térmicamente en vacío. La Figura 34 muestra las curvas de brillo de cada una de las muestras sinterizadas en atmósfera de aire, al ser expuestas a 0.66 Gy de radiación beta. Se observan curvas de brillo similares en cuanto a la forma, con variaciones en las temperaturas donde se sitúan los máximos (entre 190 y 205 ° C) y en las intensidades de las distintas muestras. Este mismo efecto puede observarse en la Figura 35, donde se presentan las curvas termoluminiscentes de las muestras con tratamiento térmico en vacío. No se observa algún cambio significativo en la sensibilidad termoluminiscente de muestras tratadas térmicamente en distinta atmósfera.

Las pastillas obtenidas para llevar a cabo la caracterización termoluminiscente que sigue, incluyendo la de reusabilidad, se hicieron con un nuevo molde, por lo que las

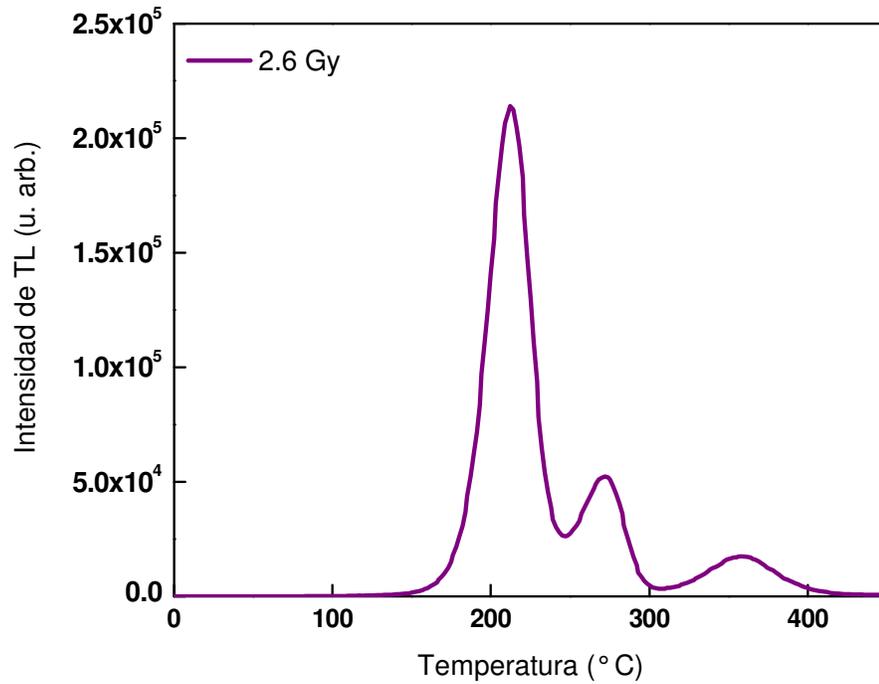


Figura 33. Curva de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ con 0.5 % mol de impureza, sinterizada a las condiciones OC y expuesta a 2.6 Gy de radiación beta.

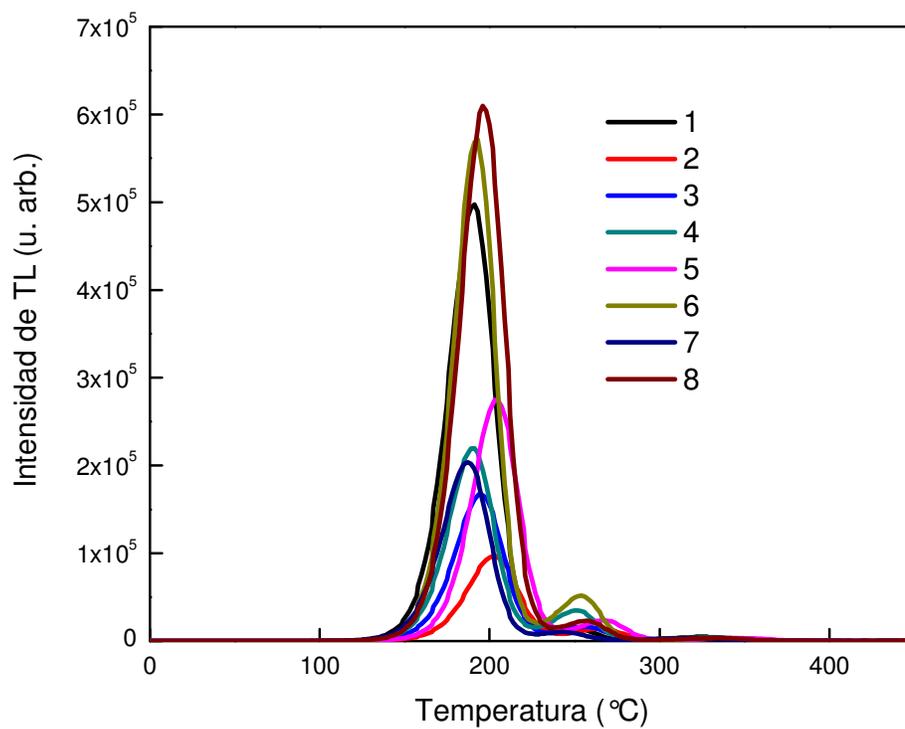


Figura 34. Curvas de emisión termoluminiscente para dosis de exposición a radiación β de 0.66 Gy de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ TT a 700 ° C durante 9 h en atmósfera de aire.

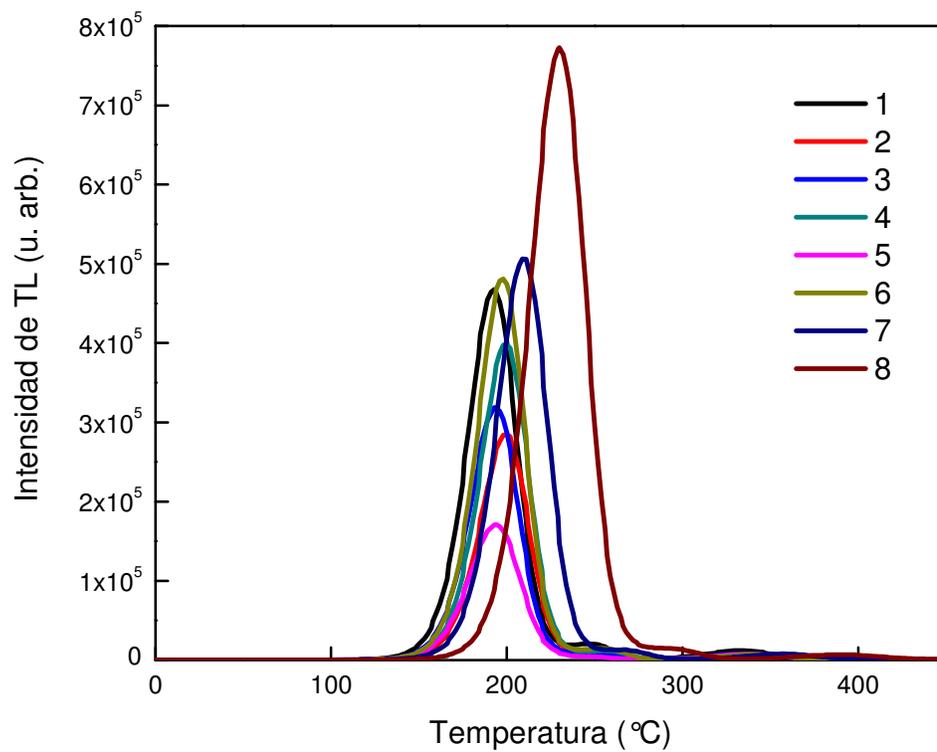


Figura 35. Curvas de emisión termoluminiscente de muestras de CaSO₄:Eu TT en vacío a las condiciones OC, expuestas a una dosis de exposición a radiación β de 0.66 Gy.

dimensiones de las muestras cambiaron. Además, las mediciones de TL se realizaron en otro equipo (sistema automatizado marca Risø modelo TL/OSL-DA-20), con condiciones distintas a las utilizadas en la termoluminiscencia de las muestras anteriores a la parte 4.2 del presente trabajo (el equipo utilizado para éstas mediciones anteriores fue de la marca Risø modelo TL/OSL-DA-15B/C).

La diferencia en intensidades y en la posición de la temperatura donde se sitúan los máximos de las curvas de brillo en la Figura 34 y 35, puede deberse a la variación en el tamaño de partícula que existe en el material y a la presión ejercida al comprimir el polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ para la fabricación de pastillas (McKeever *et al.*, 1995; Lakshmanan, 2004).

Con el fin de mejorar la reproducibilidad en las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, se llevaron a cabo las mediciones termoluminiscentes de muestras tamizadas. En la Figura 36(a) se muestran las curvas termoluminiscentes de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ obtenidas con polvo tamizado (con un tamaño de partícula menor a $53\ \mu\text{m}$), después de un tiempo de exposición de $0.66\ \text{Gy}$ a radiación beta. La Figura 36(b) corresponde a pastillas obtenidas de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ utilizado durante el proceso de tamizado, pero el cual quedó sin pasar por el tamiz, es decir, con tamaño de grano mayor a $53\ \mu\text{m}$. Puede observarse que la intensidad de la respuesta termoluminiscente es mayor en las muestras que presentan mayor tamaño de grano, como se muestra en la Figura 36(b) y como se ha reportado por McKeever (McKeever *et al.*, 1995). Este comportamiento en la señal TL de las pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ a partir de polvo tamizado y el no tamizado fue confirmado con otros dos otros lotes, en los que se observa el mismo efecto.

Para las mediciones que siguen, se utilizaron muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ tamizadas con el mayor tamaño de grano, las cuales se obtuvieron como en el caso de las muestras con

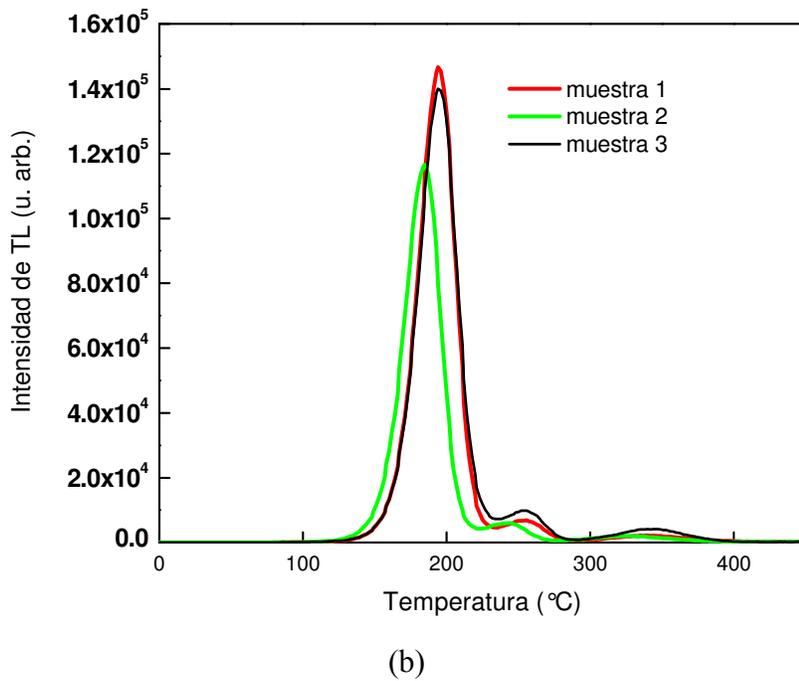
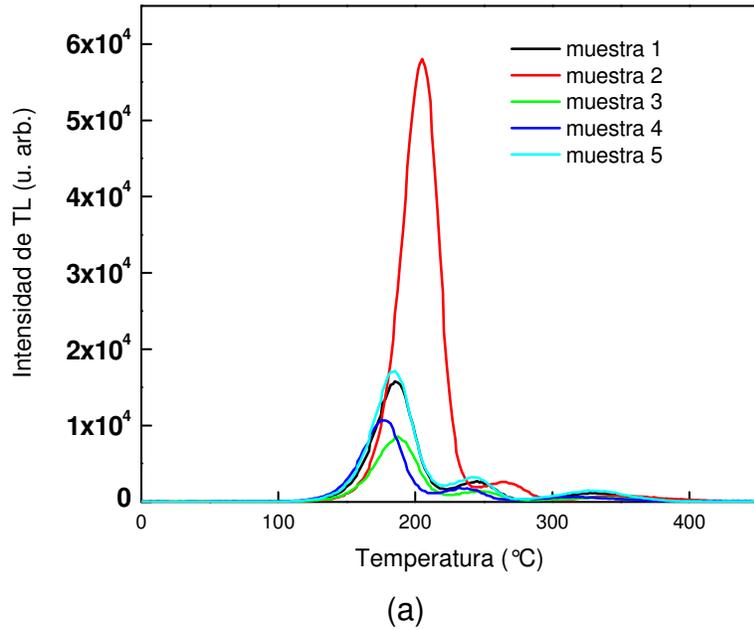


Figura 36. (a) Curvas de emisión termoluminiscente de cuatro pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ tamizadas con un tamaño de grano menor a $53 \mu\text{m}$, expuestas a 0.67 Gy de radiación β . (b) Termoluminiscencia de tres muestras fabricadas con polvo con tamaño de partícula mayor a $53 \mu\text{m}$ al ser expuestas a 0.67 Gy de radiación β .

las que se obtuvieron curvas de brillo de la Figura 36(b), es decir a partir del polvo que se quedó sin pasar por el tamiz. La Figura 37 muestra las curvas de emisión termoluminiscente de dos pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ sinterizadas a las condiciones óptimas expuestas a una dosis de exposición a radiación β de 1.0 Gy.

En la Figura 38(a) se muestran las curvas de brillo obtenidas en ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. En cada ciclo se utilizó una dosis de irradiación con partículas β de 1.0 Gy. Puede observarse gran reproducibilidad de la sensibilidad de este material durante los diez ciclos. En la Figura 38(b) se muestra la TL integrada normalizada obtenida de las curvas de brillo presentadas en la Figura 38(a). La variación en la sensibilidad relativa desde el primer ciclo hasta el último es sólo del 3 %.

4.2.2. Respuesta a la dosis

En la Figura 39(a) se presenta la evolución de las curvas de brillo de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ expuesta a diferentes dosis de irradiación con partículas β en el intervalo de 0.08 a 1.0 Gy. La Figura 39(b) muestra las curvas de brillo de la misma muestra expuesta a dosis de radiación beta en el rango de 1 a 10 Gy. Para todas las dosis utilizadas, la TL aumenta conforme aumenta la dosis de exposición sin que se observe desplazamiento del máximo de TL al incrementarse la dosis, lo cual es una característica de los procesos termoluminiscentes que siguen una cinética de primer orden. Además, la forma de la curva de TL es asimétrica, y si se calcula el factor de forma del pico principal se obtiene un valor de 0.44, cercano al valor de 0.42 característico de los picos de TL asociados a procesos de primer orden (Furetta y Weng, 1998). El máximo de emisión está situado alrededor de los 200 °C, y para aplicaciones

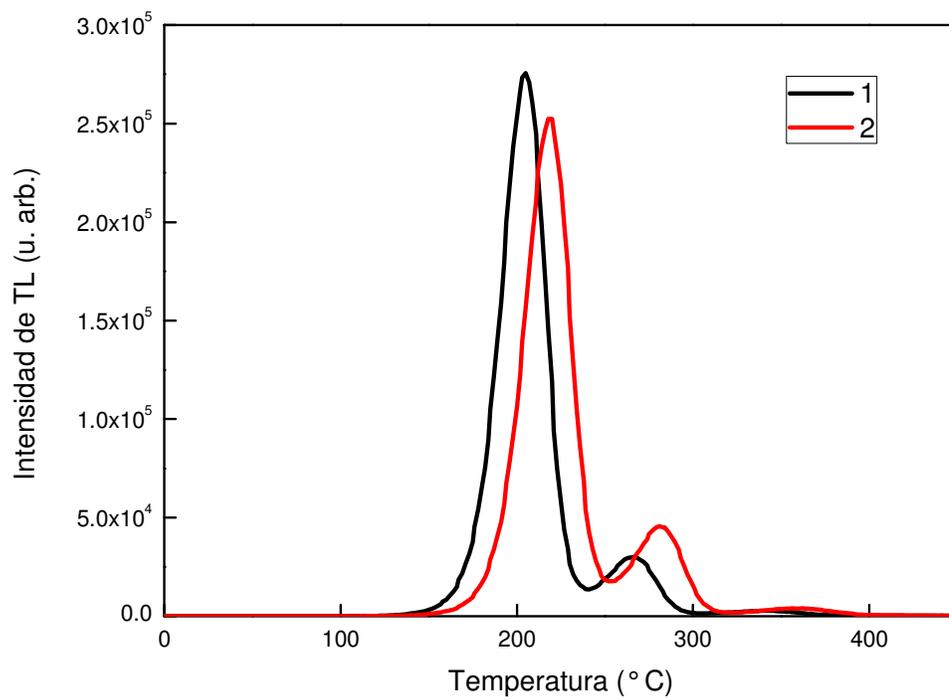


Figura 37. Curvas de emisión termoluminiscente de dos pastillas de CaSO₄:Eu obtenidas a partir de polvo con tamaño de partícula mayor a 53 μm , después de ser expuestas a 1.0 Gy de radiación β .

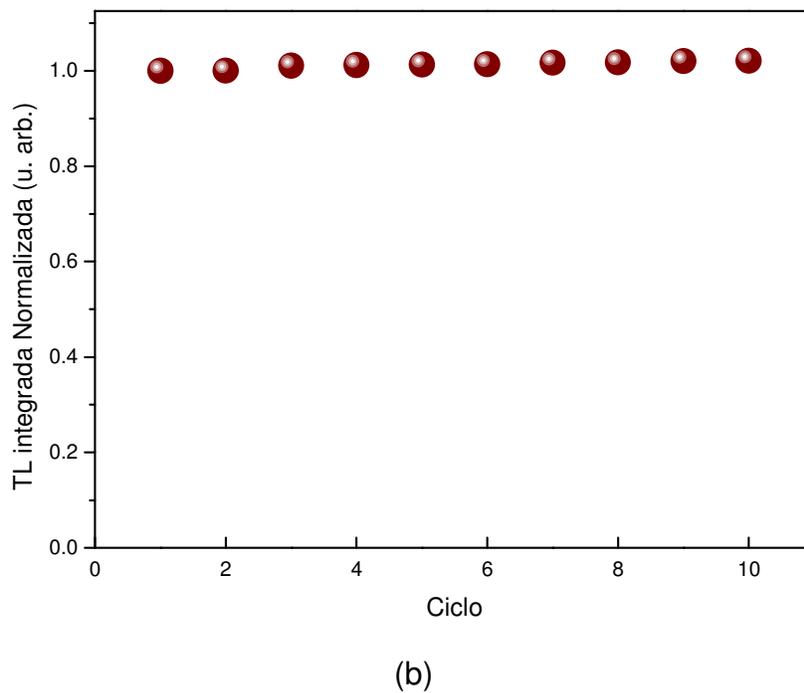
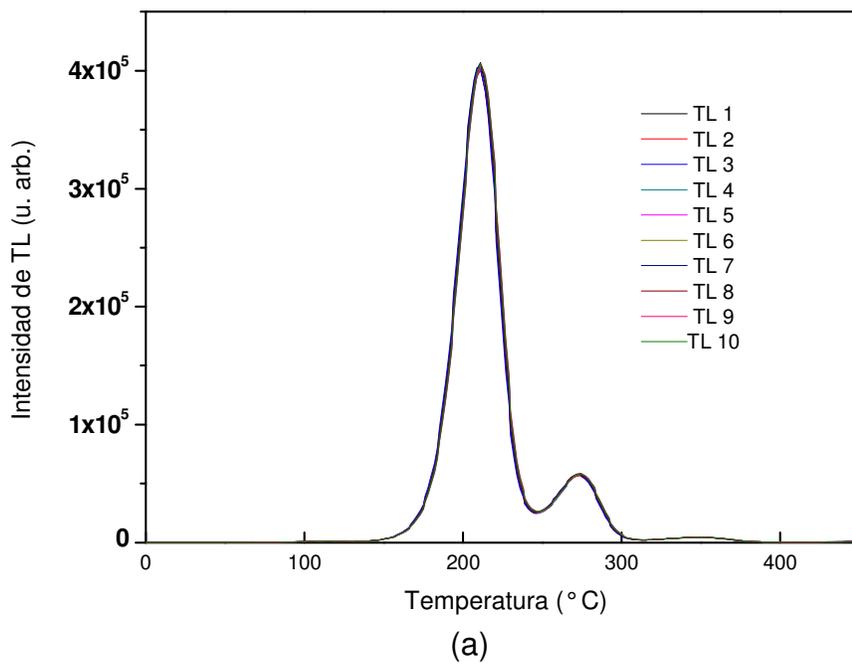
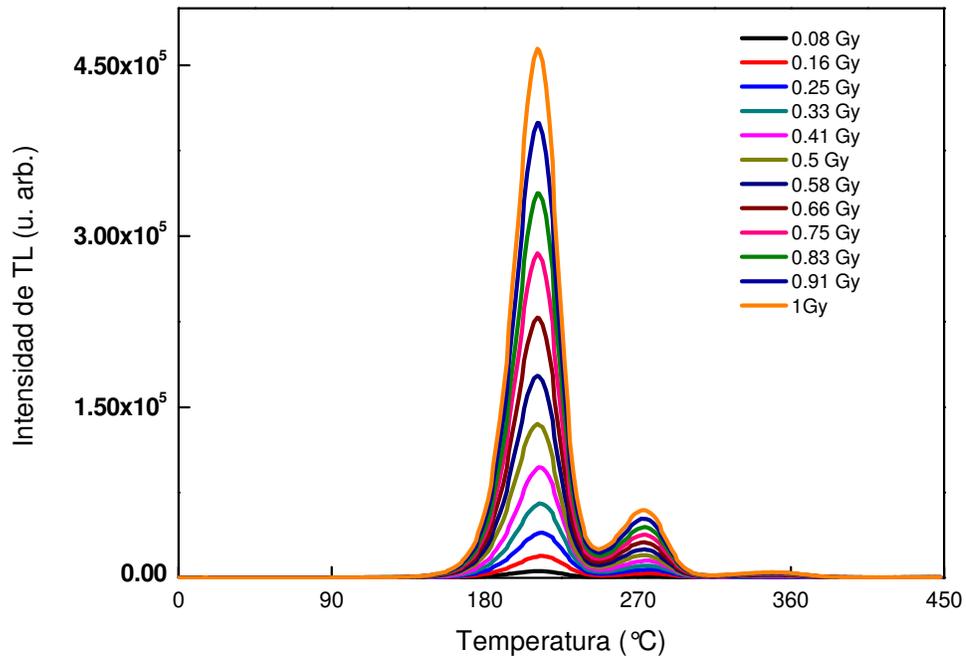
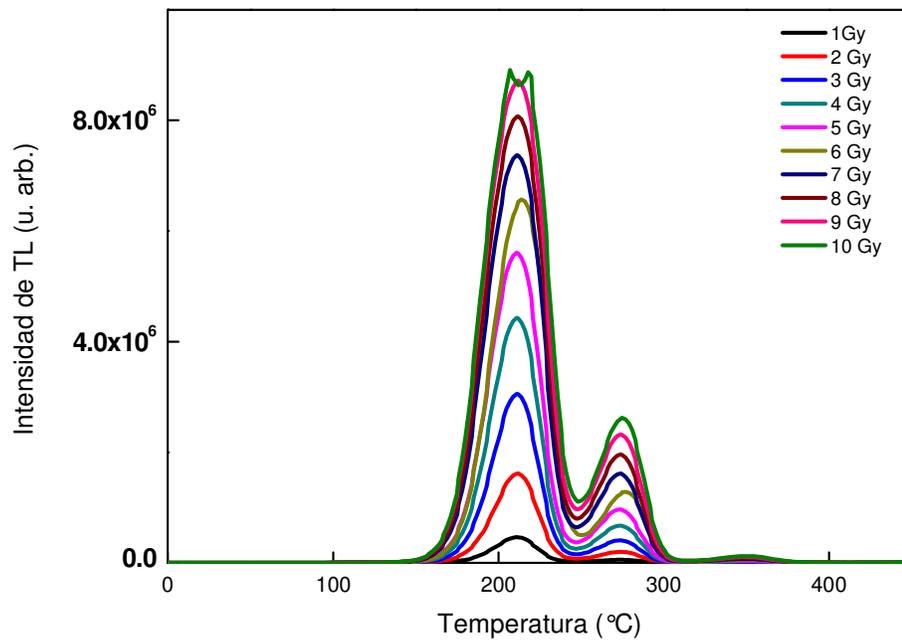


Figura 38. (a) Curvas de emisión termoluminiscente obtenidas al llevar a cabo ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL, de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. (b) TL integrada normalizada en función del número de ciclos de irradiación y lectura de TL.



(a)



(b)

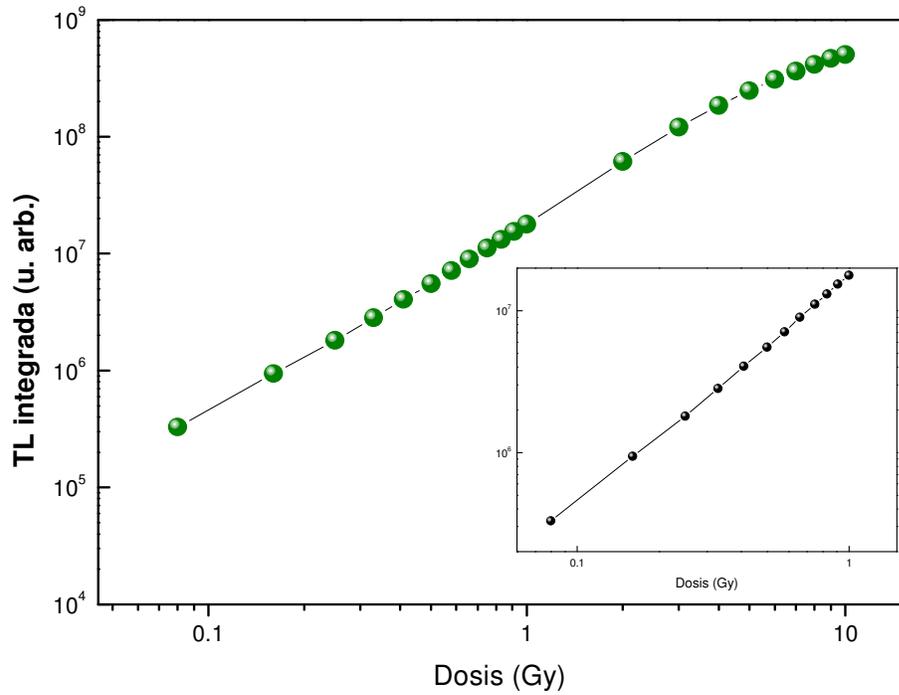
Figura 39. Curvas de brillo termoluminiscente de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, (a) expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.08 Gy a 1 Gy, y (b) expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 1.0 a 10 Gy.

dosimétricas se consideran adecuados picos termoluminiscentes localizados entre 200 y 250 °C, para evitar desvanecimiento térmico al almacenar el dosímetro a temperatura ambiente, y evitar la interferencia de la radiación térmica con la señal de TL del material (McKeever, 1985).

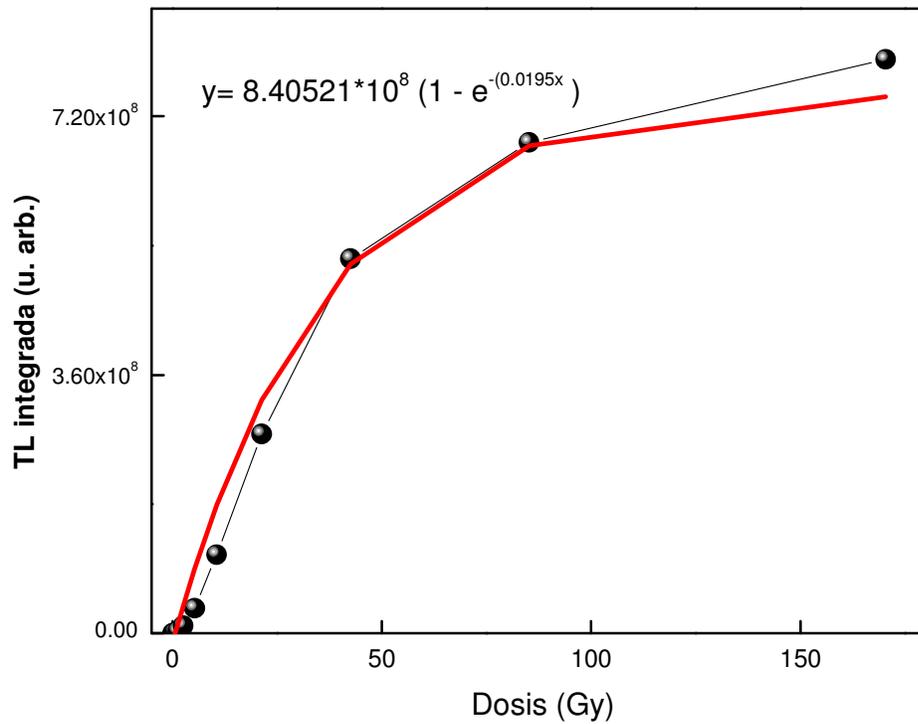
En la Figura 40(a) se muestra la dependencia de la TL integrada en función de la dosis en el intervalo de dosis desde 0.08 a 10 Gy de radiación beta, y en el rango de dosis de 0.08 a 1.0 Gy. Esta exhibe un comportamiento superlineal en todo el intervalo estudiado, y se incrementa al aumentar la dosis, sin presentar indicios de saturación. La Figura 40(b) muestra el comportamiento hasta dosis de 170 Gy, así como el ajuste no lineal (junto con la función utilizada) obtenido mediante Origin 8.0, para calcular la dosis a la cual se puede obtener la señal de TL sin llegar a la saturación considerando este valor un 20 % por debajo del valor de saturación. El resultado de este cálculo es de 82.5 Gy.

4.2.2.1 Dosis mínima detectable

El límite de detección más bajo (D_{LDL} , por sus siglas en inglés), es decir la mínima dosis detectable, se define como tres veces la desviación estándar de la lectura de TL de una muestra no irradiada o background (σ_{bkg}) y está dada en unidades de dosis (Gy). Este valor puede determinarse mediante un método establecido en la literatura (Pagonis *et al.*, 2006). Este consiste en tomar 10 veces las lecturas de fondo de la muestra (M_0) (sin irradiación previa) y las lecturas de termoluminiscencia (M_i) al exponer la muestra a una dosis fija determinada. Los resultados de estas lecturas para $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ expuesto a 1 Gy de radiación beta se muestran en la tabla 6.



(a)



(b)

Figura 40. Termoluminiscencia integrada en función de la dosis, de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$: (a) la dosis de exposición a radiación beta fue de 0.08 a 10 Gy, y en el recuadro interno se muestra la respuesta para dosis en el intervalo de 0.08 a 1 Gy, y (b) respuesta de la TL a la dosis en el intervalo de 0.08 Gy hasta 170 Gy.

Table 6. Datos de las lecturas del background y de la termoluminiscencia de CaSO₄:Eu, utilizadas para el cálculo del límite de detección más bajo.

No. de lectura	Lectura del background intrínseco (M_0) (u. arb.)	TL de la de la muestra (M_i) (después de la irradiación) (u. arb.)	Lectura de TL menos el background intrínseco ($M_i - M_0$)
1	24389	1.57×10^7	1.57×10^7
2	21668	1.57×10^7	1.57×10^7
3	19444	1.59×10^7	1.58×10^7
4	18093.5	1.59×10^7	1.59×10^7
5	15781.5	1.59×10^7	1.59×10^7
6	15815.5	1.59×10^7	1.59×10^7
7	14924.5	1.59×10^7	1.59×10^7
8	14659	1.60×10^7	1.59×10^7
9	13528.5	1.60×10^7	1.60×10^7
10	13205	1.60×10^7	1.60×10^7
	$\bar{M} \pm \sigma_{\text{bkg}} = 1.7 \times 10^5 \pm 3.68 \times 10^3$		$\bar{M}_{\text{neto}} \pm \sigma = 1.59 \times 10^7 \pm 1.19 \times 10^5$

Una vez obtenidos los valores de la media (\bar{M}) y la desviación estándar (σ) del background y de la lectura de TL neta o efectiva ($M_i - M_{0i}$), se procede a calcular el factor de calibración del lector de TL (ϕ_c) mediante la siguiente expresión:

$$\phi_c = \frac{D_c}{\bar{M}_{neta}} = \frac{D_c}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - M_{0i})},$$

donde D_c es la dosis de calibración, y N es el número de lecturas del dosímetro termoluminiscente. Como el valor de la media de las 10 lecturas de la TL efectiva es $\bar{M}_{neta} = 1.59 \times 10^7$ (u. arb.), con una desviación estándar $\sigma = 1.19 \times 10^5$, el factor de calibración $\phi_c = 6.28 \times 10^{-8}$ Gy, y su error está dado por la siguiente ecuación:

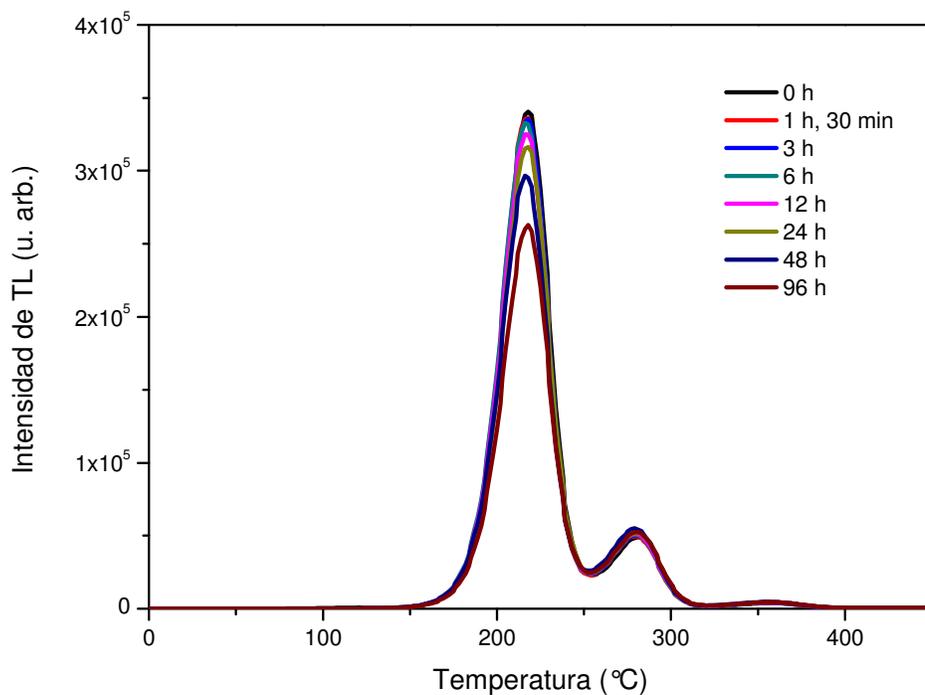
$$\frac{\Delta \phi_c}{\phi_c} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta M}{M} = \frac{1.19 \times 10^5}{1.59 \times 10^7} = 0.00748$$

Finalmente el valor de la dosis mínima detectable puede calcularse mediante la siguiente expresión:

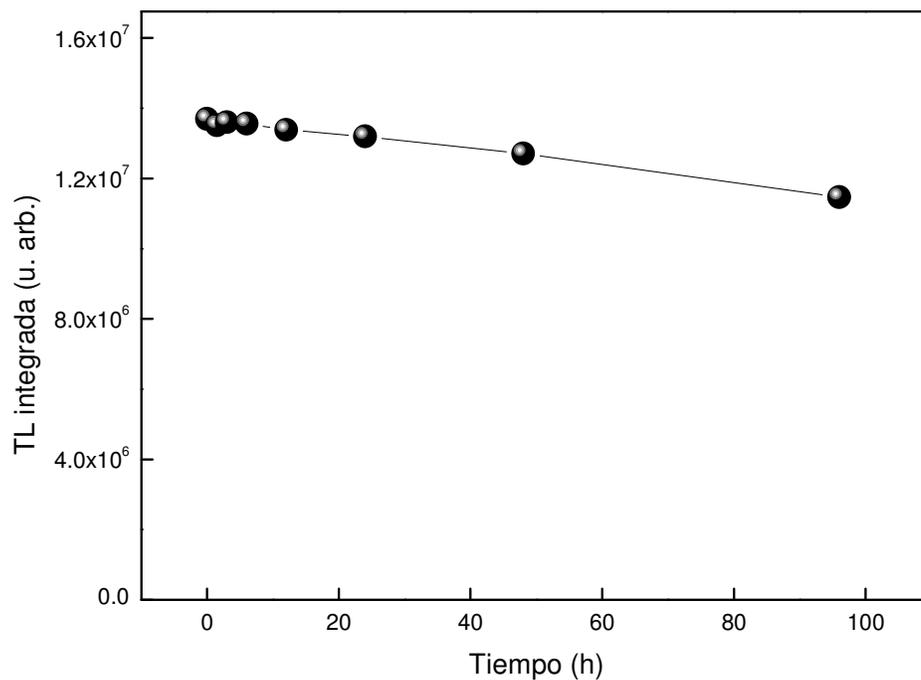
$$D_{LDL} = 3 \sigma \times \phi_c = 3(3688.69093) \times 6.2893 \times 10^{-8} = 0.000695 \text{ Gy} = 0.69 \text{ mGy}$$

4.2.3. Desvanecimiento de la señal termoluminiscente en función del tiempo entre irradiación y lectura de TL.

En la Figura 41(a) se muestran las curvas de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ obtenidas dejando transcurrir diferentes lapsos de tiempo entre irradiación y lectura de TL. En cada caso, la muestra fue expuesta a 1.0 Gy de radiación beta. La Figura 41(b) muestra la curva de decaimiento de la TL integrada de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ como función del tiempo transcurrido entre la irradiación con 1.0 Gy de partículas β , y la correspondiente lectura de TL. Se puede observar, que en las primeras 24



(a)



(b)

Figura 41. (a) Evolución de las curvas de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. (b) Desvanecimiento de la TL integrada de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, en función del tiempo de espera entre la exposición de la muestra y la lectura termoluminiscente. En cada caso, la muestra se expuso a 1.0 Gy de radiación beta.

horas ocurre un bajo desvanecimiento de la señal (3.6 %), y para tiempos mayores, el desvanecimiento de la señal sigue observándose sin mostrar estabilidad. Tomando en cuenta la posición del máximo de emisión, este decaimiento anómalo puede deberse a que la sensibilidad de la muestra disminuye con el tiempo. Este comportamiento podría revelar la necesidad de aplicar tratamientos térmicos pre-irradiación.

4.2.4. Borrados térmicos parciales y Deconvolución Computarizada de la Curva de Brillo de CaSO₄:Eu.

La deconvolución de las curvas de brillo (GCD, de Glow Curve Deconvolution) experimentales de muestras de CaSO₄:Eu se llevó a cabo partiendo de las curvas de brillo obtenidas siguiendo el método de McKeever. En el método de McKeever, inicialmente se irradia una muestra y se lee la TL desde la temperatura del laboratorio hasta cierta temperatura T_{stop} . Enseguida se realiza una nueva lectura de TL de la muestra hasta la temperatura máxima T_f de una lectura normal (por ejemplo 400 °C), llamada curva de brillo residual. El experimento se repite incrementando la temperatura T_{stop} a un nuevo valor $T_{stop} + \Delta T$ hasta que $T_{stop} = T_f$. A partir de los datos obtenidos de las mediciones de las curvas de TL residuales, si se registra la posición del primer máximo de la curva de brillo residual, T_M , en función de la temperatura T_{stop} asociada a esa curva residual, se obtiene una gráfica $T_M - T_{stop}$, mostrada en la Figura 42, de la cual se puede observar que tan compleja es la curva de brillo, y se puede tener una idea de la cinética que siguen los procesos termoluminiscentes involucrados (McKeever, 1985).

Los resultados de la gráfica $T_M - T_{stop}$ de la Figura 42 muestran que experimentalmente se distinguen tres emisiones principales, tal como puede corroborarse de las curvas de brillo de CaSO₄:Eu. Cada región plana representa una de esas regiones de emisión bien diferenciadas

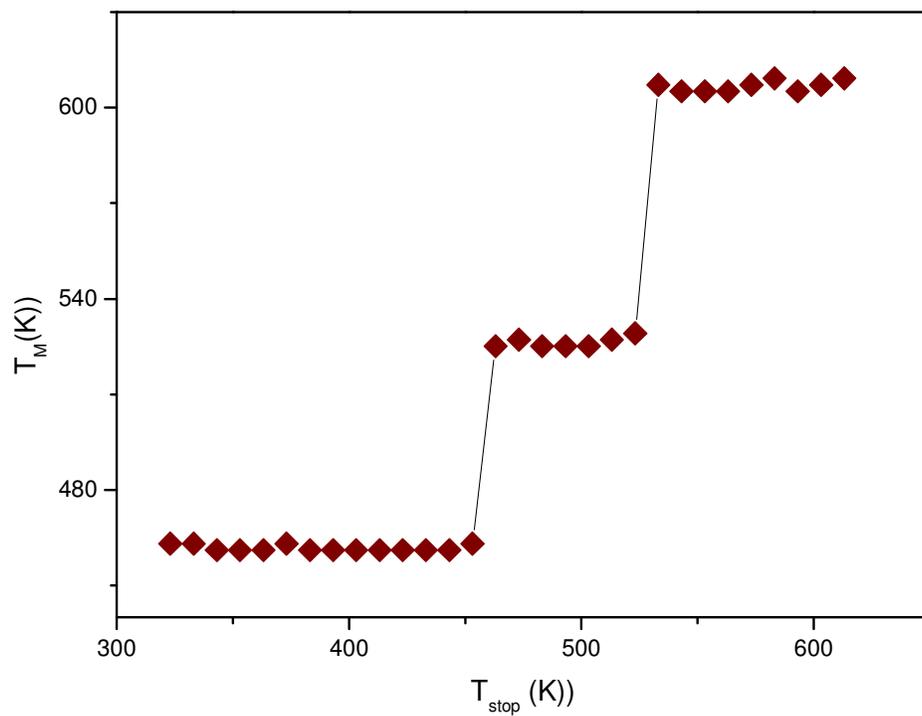


Figura 42. Gráfica $T_M - T_{stop}$ correspondiente que se obtiene llevando a cabo “experimentos de McKeever” y determinando el valor de T_M de las curvas de brillo residuales. En cada caso, la muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ se expuso a 1.0 Gy de radiación beta.

en las curvas de brillo. Sin embargo, las dos regiones planas a temperaturas mayores presentan una leve curvatura que podría revelar que las emisiones asociadas son la superposición de más de un pico individual, lo cual concuerda con que los valores del factor de forma no son exactamente los que corresponderían a cinética de primer orden. También podría ser indicio de que la cinética de los procesos involucrados es de orden intermedia. Debido a lo anterior, para los ajustes de las curvas de brillo residuales se utilizó una aproximación de orden general, en que no se presupone a priori un orden determinado de la cinética.

Para la deconvolución, se ajustaron las curvas residuales utilizando la siguiente expresión:

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

que es la expresión utilizada para una cinética de orden general (Kitis *et al.*, 1999). En esta expresión, $I(T)$ es la intensidad de la TL a la temperatura T durante el calentamiento, I_m es la intensidad máxima de la curva de brillo, T_m la temperatura a la que ocurre este máximo, $Z_m = 1 + (b-1)$, $\Delta = 2kT/E$ y $\Delta_m = 2kT_m/E$, con E la energía de activación y T la temperatura.

Para los experimentos de Mckeever de las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ se usó una dosis de 1 Gy de radiación beta.

El ajuste de las curvas de brillo se llevó a cabo usando el programa MINUIT (James y Ross, 1977), mientras que la calidad del ajuste fue evaluada utilizando la Figura de Merito (FOM, de Figure Of Merit) (Balian y Eddy, 1997), dada por:

$$FOM = \sum_i \frac{|Y_{Exper} - Y_{Fit}|}{A}$$

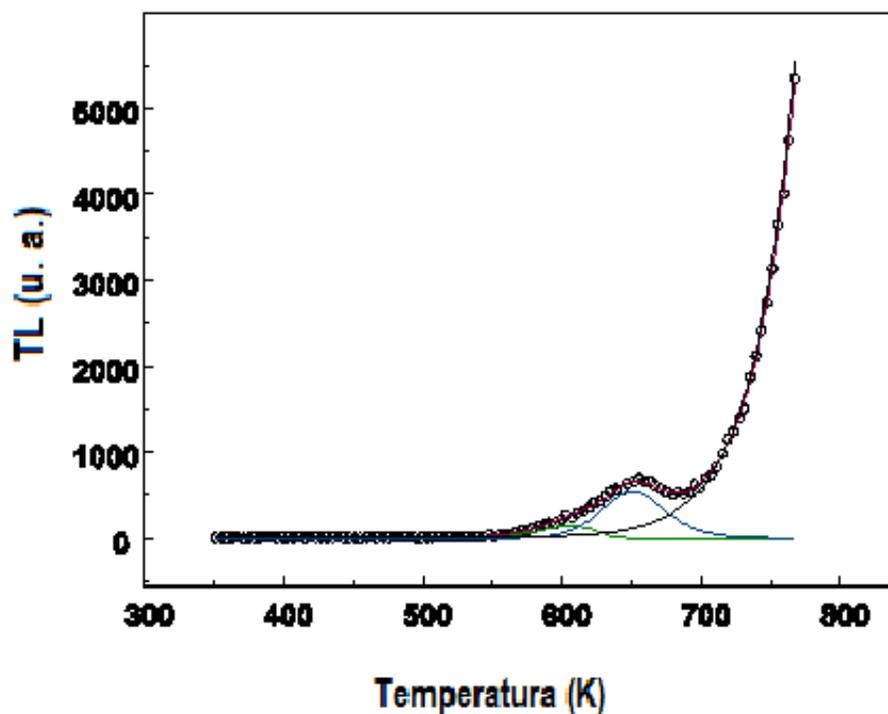
en donde Y_{Exper} es la curva de brillo experimental, Y_{Fit} es la curva de brillo ajustada, y A es el área de la curva de brillo ajustada.

Las mediciones de la señal de fondo se ajustaron a una ecuación de la forma:

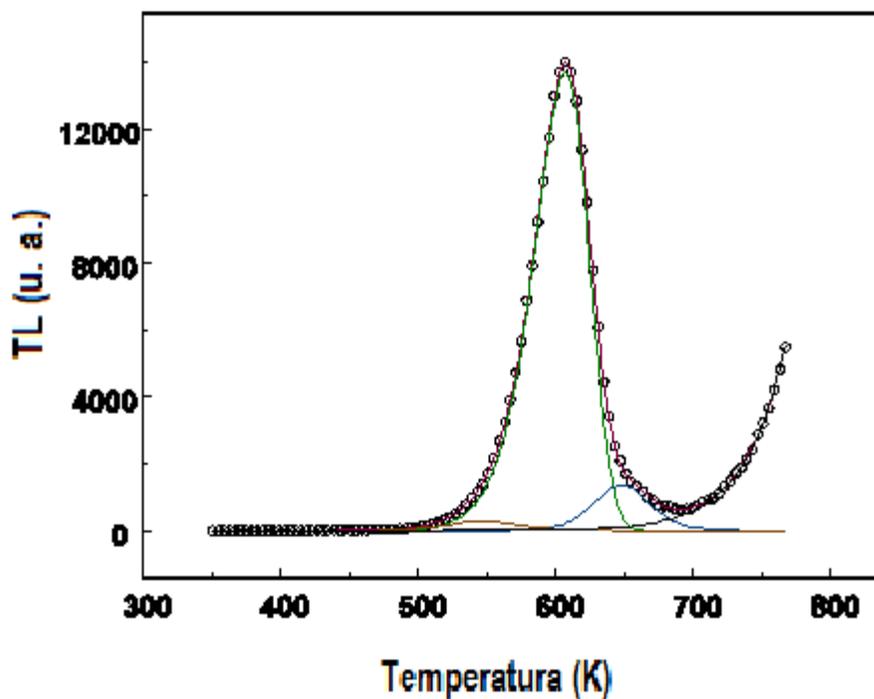
$$B_g = B_0 + C \cdot \exp\left[\frac{T}{a}\right]$$

donde B_0 , C y a son constantes, las cuales fueron evaluadas experimentalmente por ajuste numérico con la ecuación anterior.

Algunos ejemplos de la deconvolución de las curvas de brillo residuales se presentan en la Figura 43 y 44. La curva de brillo en la Figura 43(a) corresponde a la temperatura T_{stop} de 643 K (370 °C), la cual está constituida por un pico de TL ya que las señales anteriores fueron eliminadas con la lectura de TL previa hasta este valor. La Figura 43(b) corresponde a un valor de T_{stop} de 593 K (320 °C), en la que pueden observarse dos picos localizados a 606 (333) y 645 K (372 °C) y una señal a menor temperatura de intensidad despreciable en comparación con el pico de TL de más alta intensidad. En el ejemplo de la Figura 44(a) que corresponde a una $T_{stop} = 503$ K (230 °C), puede observarse un pico de TL localizado a los 525 K (252 °C), además de las señales de mayor temperatura. El análisis de la curva de brillo a una $T_{stop} = 443$ K (170 °C) muestra un pico termoluminiscente dominante que es el más intenso en este material (localizado a 461 K (188 °C)) (Figura 44(b)). La Figura 45 muestra la deconvolución de la curva de brillo completa. El eje vertical se presenta en escala logarítmica para que se pueda apreciar la bondad del ajuste al termograma completo, sin importar las diferencias notables en la intensidad de la TL de cada pico de TL individual.

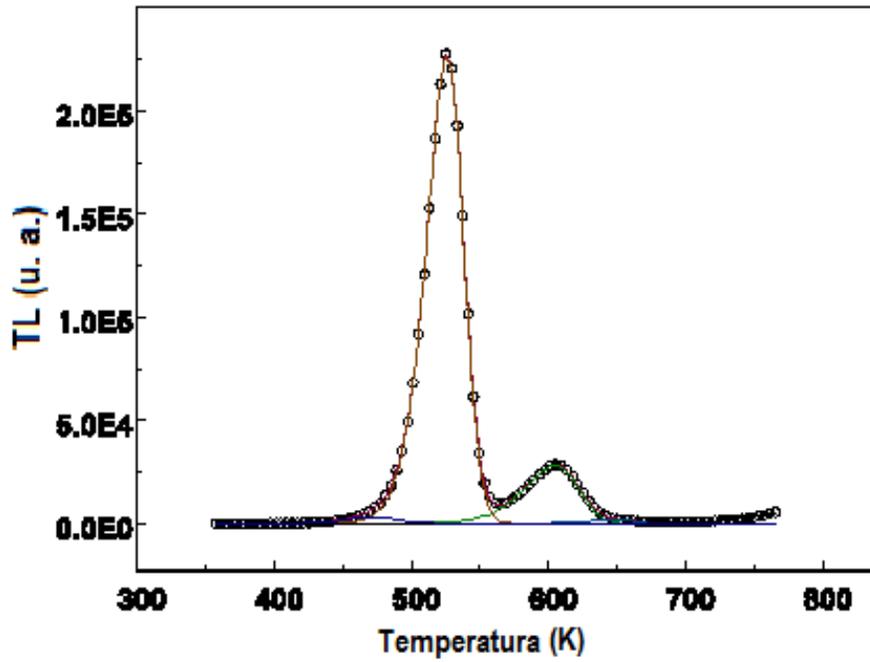


(a)

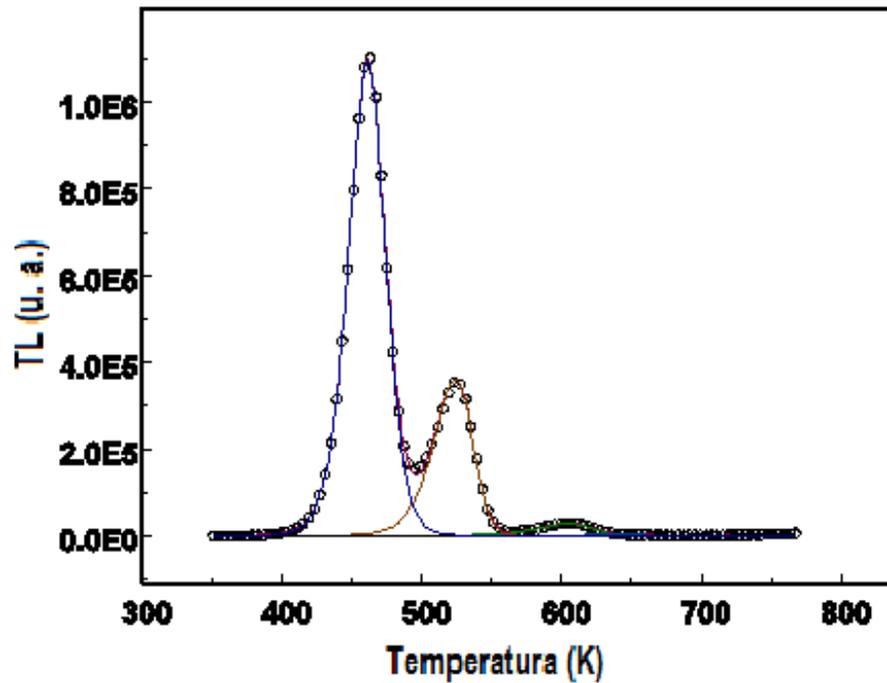


(b)

Figura 43. Ejemplos de deconvolución computarizada de curvas de brillo de muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, correspondientes a diferentes valores de T_{stop} , a saber, (a) $T_{stop} = 643$ K y (b) $T_{stop} = 593$ K.



(a)



(b)

Figura 44. Ejemplos de deconvolución computarizada de curvas de brillo de muestras de $\text{CaSO}_4\cdot\text{Eu}$, correspondientes a diferentes valores de T_{stop} , a saber, (a) $T_{stop} = 503$ K y (b) $T_{stop} = 443$ K.

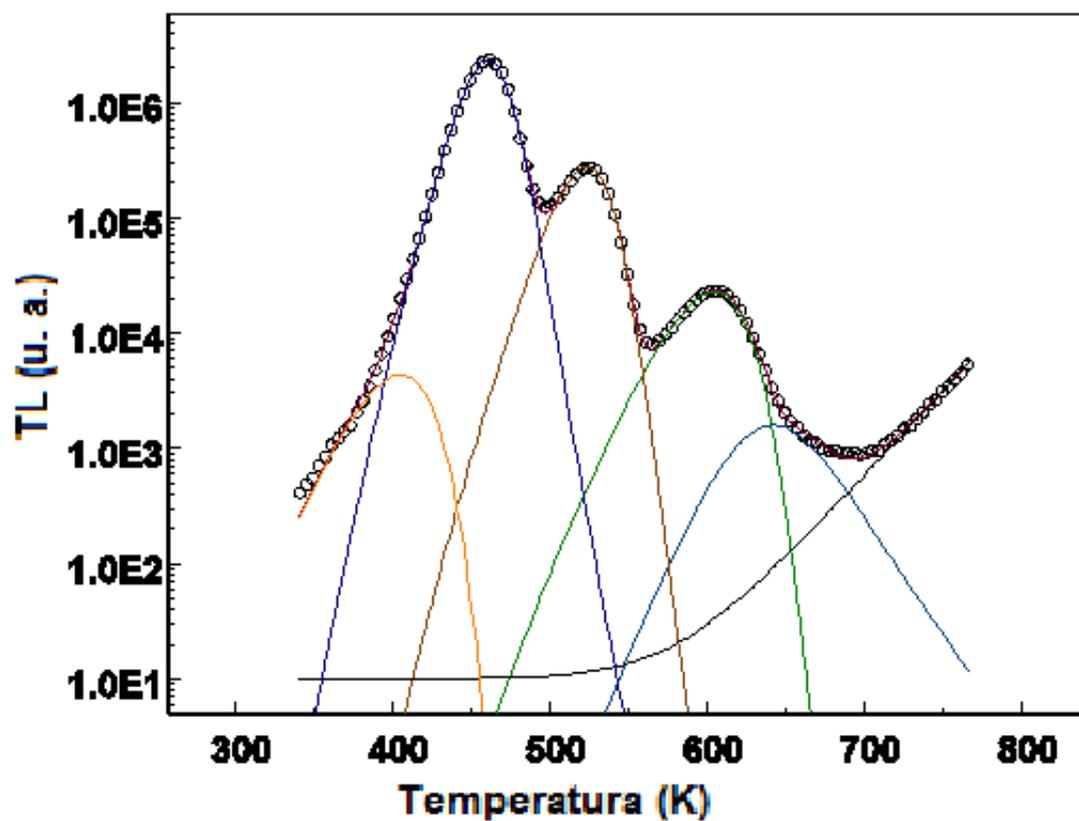


Figura 45. Curva de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ resuelto numéricamente en 4 picos individuales, ajustando a una expresión de cinética de orden general.

Los valores de la energía de activación fueron evaluados como función de T_{stop} utilizando el método del levantamiento inicial. Las energías de activación asociadas a los picos termoluminiscentes de mayor temperatura fueron estimados a partir de las deconvoluciones. El análisis de la deconvolución computarizada de las curvas de brillo en función de T_{stop} se inicia con las curvas de de brillo residuales medidas después de haber calentado hasta el valor T_{stop} más alto. Una vez analizada esta curva de brillo, los parámetros cinéticos (la profundidad de la trampa E y posición del máximo de TL, T_M), se utilizan para analizar las siguientes curva de brillo y así sucesivamente.

En la tabla 7 se presentan los valores de las temperaturas a las que se obtiene el máximo de intensidad (T_M) de los picos de emisión, el orden de la cinética (b), las energías de activación (E) y el factor de frecuencia (s) correspondiente de los picos de TL individuales que constituyen la curva de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. El orden de la cinética del pico 1 es de orden $b=1.48$ y en base al método de la forma de la curva de brillo, se obtuvieron los parámetros geométricos δ , τ , ω y μ_g para obtener el valor de la energía de activación mediante la fórmula de Chen (Furetta, 2003):

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left(\frac{KT_M^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha}(2KT_M)$$

Donde:

$$\alpha = \delta \text{ ó } \tau \text{ ó } \omega.$$

$$c_{\tau} = 1.51 + 3(\mu - 0.42)$$

$$c_{\delta} = 0.976 + 7.3 (\mu - 0.42)$$

$$c_{\omega} = 2.52 + 10.2 (\mu - 0.42)$$

$$b_{\tau} = 1.58 + 4.2 (\mu - 0.42)$$

$$b_{\delta} = 0$$

$$b_{\omega} = 1$$

El valor de la E_{τ} nos da 1.9 eV , el cual es un valor muy similar al reportado en la tabla 7 para el pico 1. El factor geométrico calculado ($\mu_g = 0.47$) corresponde según lo reportado, al orden de la cinética a la cual se llevó a cabo el ajuste numérico.

Tabla 7. Orden de la cinética, temperaturas de los máximos de intensidad, energías de activación y factor de frecuencia de los cuatro picos de emisión termoluminiscente individuales que constituyen la estructura del termograma completo de muestras de CaSO₄:Eu expuesto a radiación beta.

Pico	<i>b</i>	<i>T_M</i> (K)	<i>E</i> (eV)	<i>s</i>(s⁻¹)
1	1.48	461	1.82	7.50±1.9X10 ¹⁸
2	1.24	525	1.96	6.48±0.55X10 ¹⁷
3	1.15	606	1.68	2.88±0.8X10 ¹²
4	2	645	2.18	4.4±2.9X10 ¹⁶

4.2.5 Respuesta termoluminiscente como función de la razón de calentamiento de CaSO₄:Eu.

La Figura 46 muestra la evolución de las curvas de brillo de una pastilla de CaSO₄:Eu al variar la razón de calentamiento (β) en el intervalo de 1 a 6 °C/s. La dosis de irradiación a la que fueron expuestas fue 0.5 Gy de radiación beta. Puede observarse que al incrementar β la posición de la T_M de la curva de brillo se desplaza a mayor temperatura y la intensidad disminuye. El efecto de desplazamiento de la T_M era esperado de acuerdo a la siguiente ecuación:

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

obtenida a partir de la ecuación 1.13 (del capítulo 1) en la cual se tiene la condición del máximo $\frac{dI(T)}{dT} = 0$ de un pico de primer orden.

4.2.6 Fotoluminiscencia de pastillas de CaSO₄ y CaSO₄:Eu

Tomando en cuenta las longitudes de onda absorbidas y emitidas por iones de Eu³⁺ reportadas en algunas publicaciones, se escogieron algunas de éstas para obtener los espectros de excitación y emisión de nuestras pastillas de CaSO₄ con y sin impurezas de Eu.

En la Figura 47 se muestra el espectro de excitación de una pastilla de CaSO₄:Eu, al utilizar una longitud de onda de emisión de 590 nm.

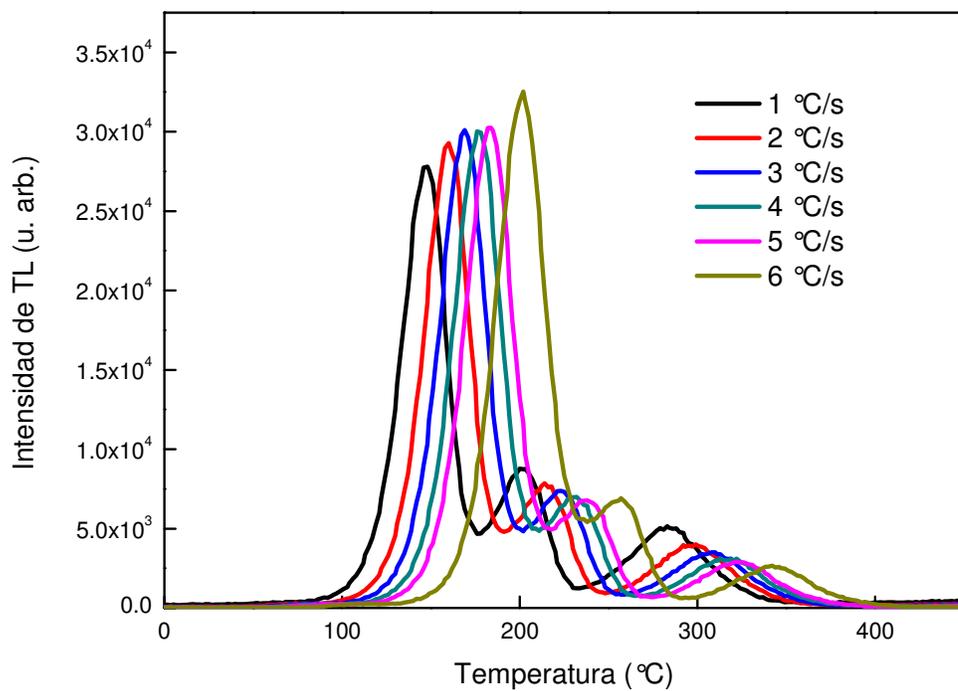


Figura 46. Evolución de las curvas de emisión termoluminiscentes de CaSO₄:Eu, en función de la razón de calentamiento al ser expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.

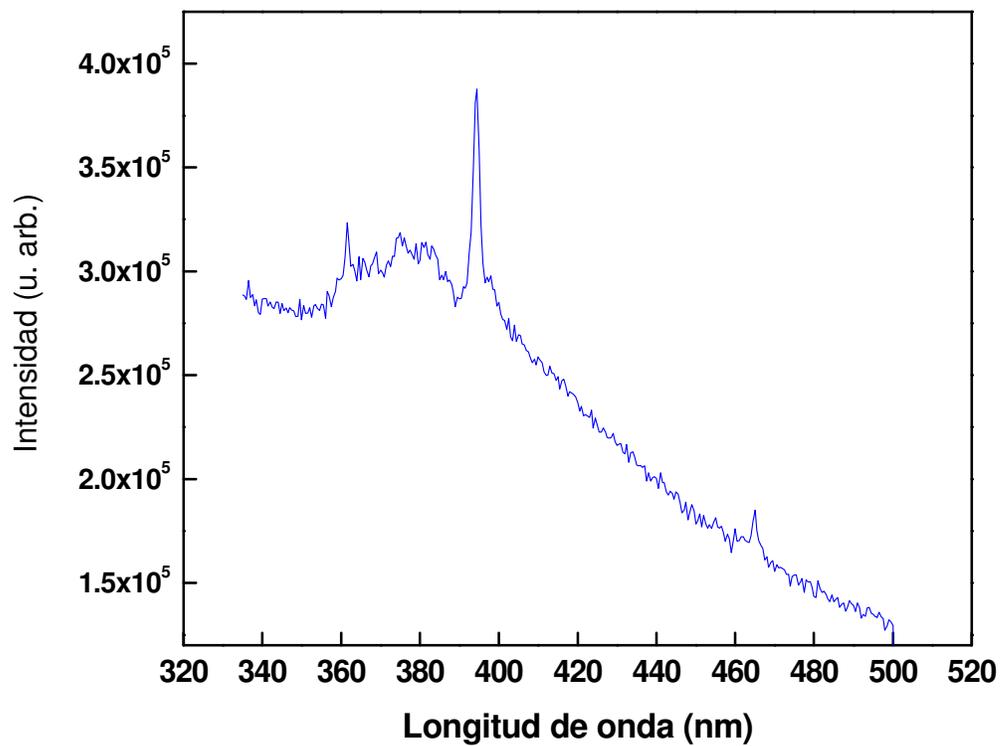


Figura 47. Espectro de excitación de una pastilla de CaSO₄:Eu sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de onda utilizada fue de 590 nm.

La Figura 48 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente de la misma pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, al ser excitada con luz de longitud de onda de 394 nm. Pueden observarse bandas de emisión de dos tipos, una banda ancha en 400 nm que pudiera corresponder al material anfitrión o a la emisión de Eu^{2+} , y otras bandas angostas a 590, 616 y 700 nm, que son características de transiciones electrónicas del europio trivalente en una matriz de CaSO_4 . Estas emisiones ya han sido reportadas por varios investigadores (Xiong *et al.*, 2000; Lochab *et al.*, 2006; Ingle *et al.*, 2008) quienes las atribuyen a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 4$). Para determinar si la emisión de 400 nm corresponde al material anfitrión o al Eu^{2+} , se analizó la fotoluminiscencia de una muestra sin dopar con Eu. En la Figura 49 se muestra su espectro de emisión al ser excitada con luz de longitud de onda de 330 nm. Puede observarse que se mantiene la emisión alrededor de los 400 nm por lo que se considera que esta emisión corresponde a transiciones propias del CaSO_4 como se afirma en otros trabajos (Tomita *et al.*, 1978; Gerôme *et al.*, 1996).

También se han estudiado los efectos de la irradiación beta en las muestras. El espectro de excitación fotoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ irradiada con 20 Gy de radiación beta se muestra en la Figura 50, utilizando una longitud de onda de emisión de 616 nm. En la misma Figura también se presenta la curva correspondiente a la misma muestra pero sin irradiar. Puede verse que el espectro se compone de una banda ancha con máximo alrededor de 380 nm y varias bandas angostas sobrepuestas. Las bandas angostas más sobresalientes en este espectro son las de 394 y 464 nm. Es interesante ver que en la muestra irradiada no se presente la emisión de 380 nm. Esta emisión que correspondería a una emisión intrínseca del CaSO_4 aparentemente desaparece debido a la irradiación. Excitando la pastilla irradiada con

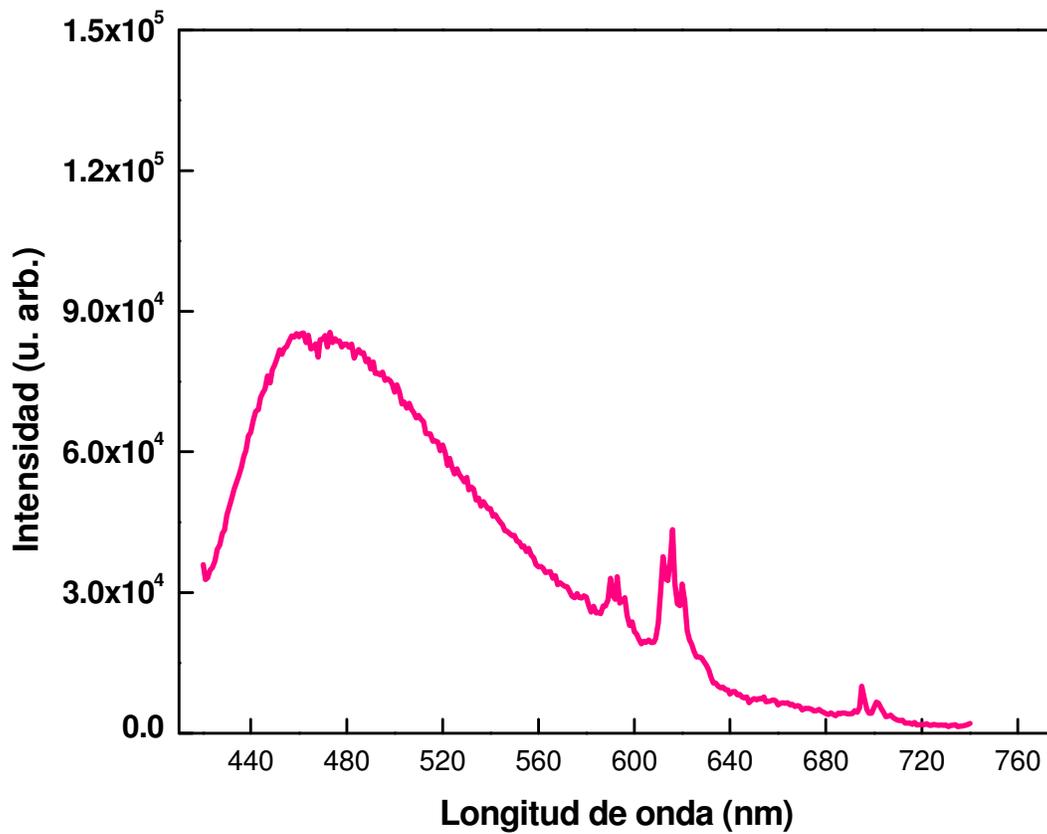


Figura 48. Espectro de emisión fotoluminiscente de una pastilla de CaSO₄:Eu sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de excitación fue de 394 nm.

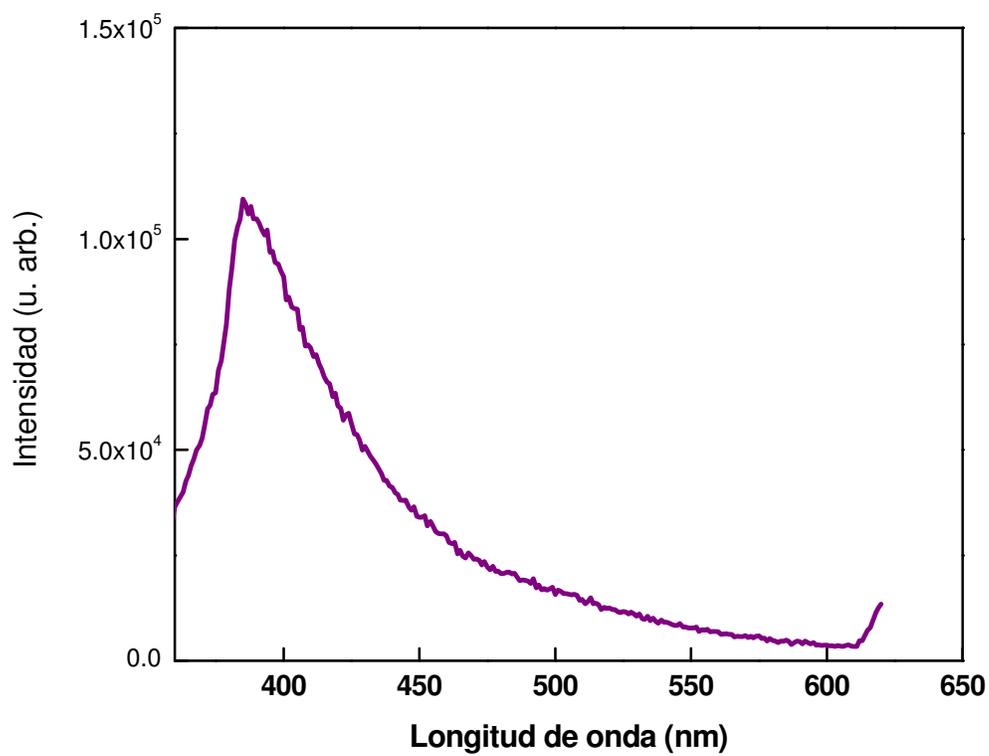


Figura 49. Espectro de emisión fotoluminiscente de una pastilla de CaSO₄ sin dopar sinterizada a 700 °C durante 9 horas. La longitud de excitación fue de 330 nm.

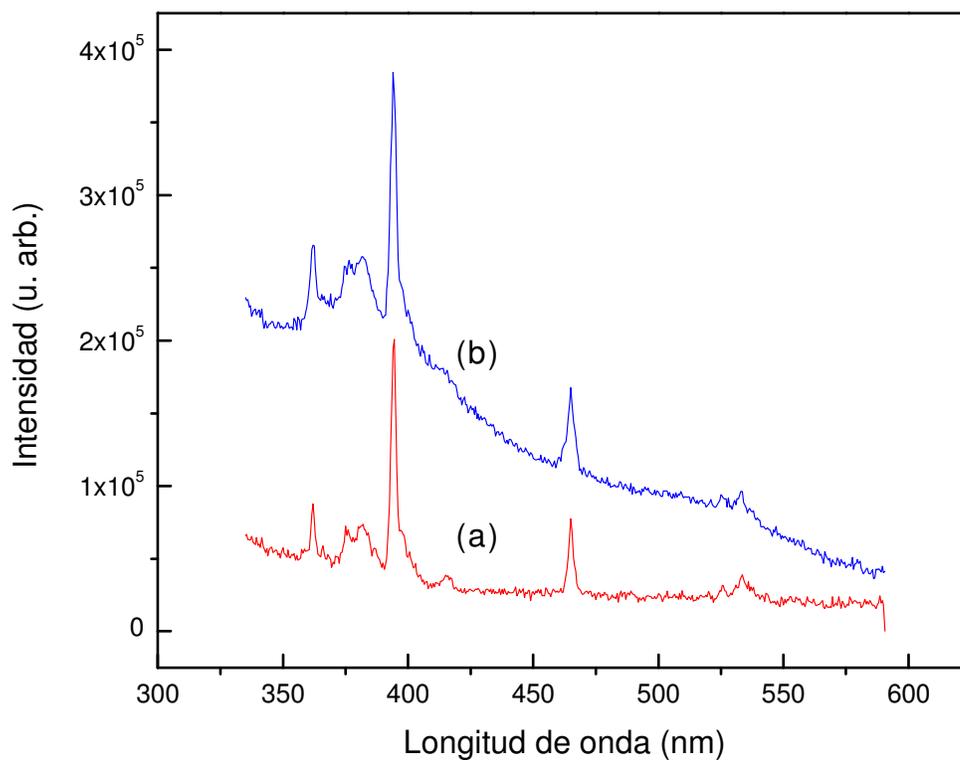


Figura 50. (a) Espectro de excitación fotoluminiscente de CaSO₄:Eu irradiado con 20 Gy de radiación beta,(b) espectro de excitación de CaSO₄:Eu si irradiar. En ambos casos la longitud de emisión es de 616 nm.

394 nm se obtuvo el espectro de emisión de la Figura 51. Pueden observarse efectos de la irradiación en la intensidad del espectro y la posición de la banda ancha de emisión. La posición de las bandas angostas del Eu^{3+} parece no ser afectada. Que la posición de estas bandas angostas no se vea afectada podría deberse a que las transiciones del Eu^{3+} son transiciones $f-f$ o transiciones internas en la capa $4f$.

4.3. Características termoluminiscentes de pastillas de $\text{CaSO}_4\text{:X}$ (X:Tm, Dy, Ce).

En la Figura 52 se muestran las curvas de brillo termoluminiscente de tres pastillas de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ sinterizadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h y expuestas a 0.5 Gy de radiación beta. Cada una de las muestras presenta distinta concentración de TmCl_3 como dopante (1.5 % mol, 1.0 % mol y 0.5 % mol). Puede observarse una curva de brillo muy amplia con máximo localizado alrededor de $130\text{ }^\circ\text{C}$. La intensidad de la señal de TL es similar a la emisión de la muestra dopada con EuCl_3 (como se mostrará más adelante). Puede observarse que el $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ muestra el máximo de termoluminiscencia a menor temperatura de lo que se reporta en la literatura (a $220\text{ }^\circ\text{C}$) (Yamashita *et al.*, 1968; Nambi *et al.*, 1974). Estas diferencias pueden deberse a las diferentes condiciones de fabricación de las muestras.

En la Figura 53 se muestra la curva de brillo de tres pastillas de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ con distinta concentración de impureza y sinterizadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h, expuestas a una dosis de exposición a radiación beta de 1.0 Gy. Puede observarse que la

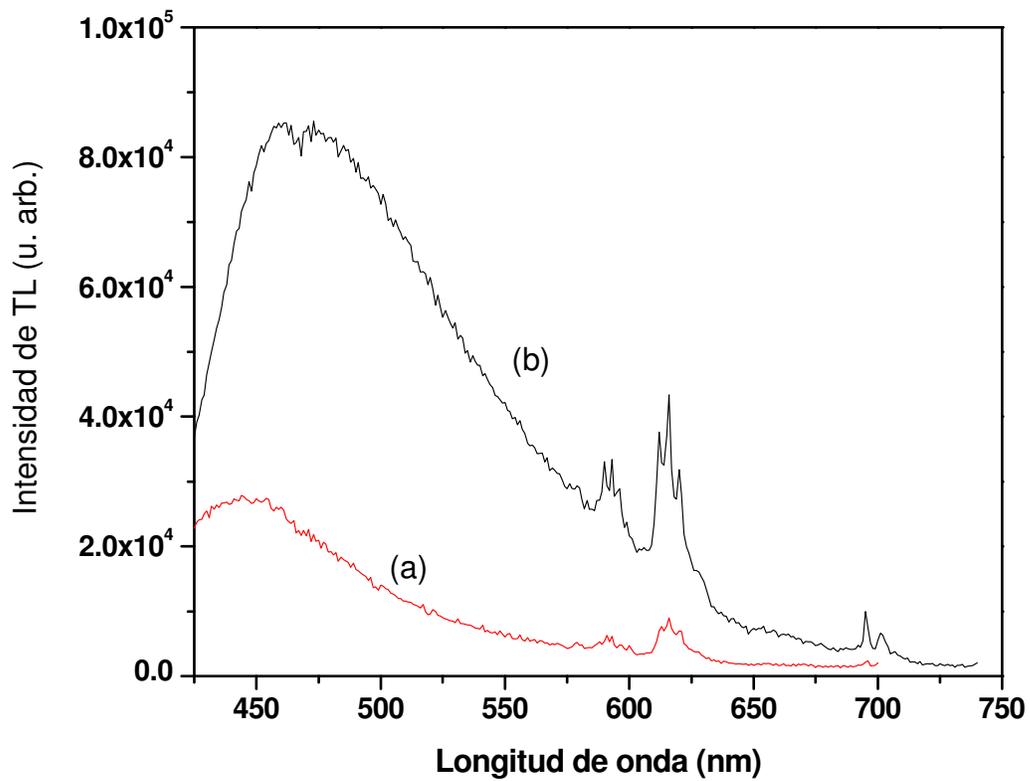


Figura 51. Espectro de emisión fotoluminiscente de (a) una pastilla de CaSO₄:Eu irradiada con 20 Gy de radiación beta, y (b) pastilla de CaSO₄:Eu sin irradiar. La longitud de excitación fue de 394 nm.

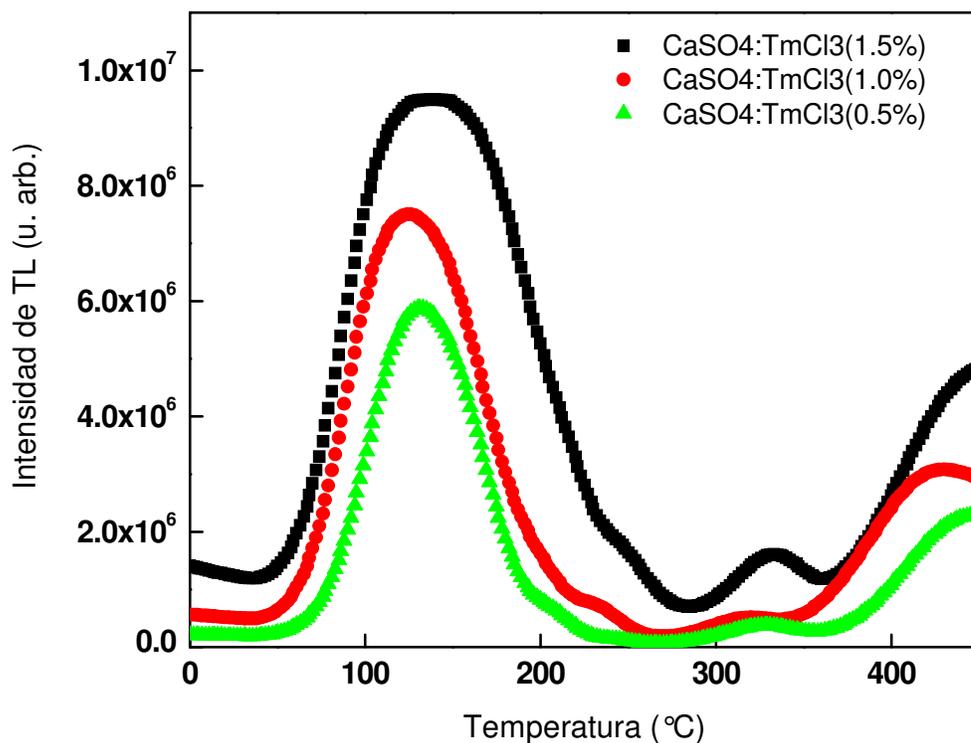


Figura 52. Influencia de la concentración de TmCl₃ sobre la curva de brillo de CaSO₄:Tm para concentraciones de: (1) 1.5 % mol, (2) 1.0 % mol y (3) 0.5 % mol. Las muestras se irradiaron con 0.5 Gy de radiación beta.

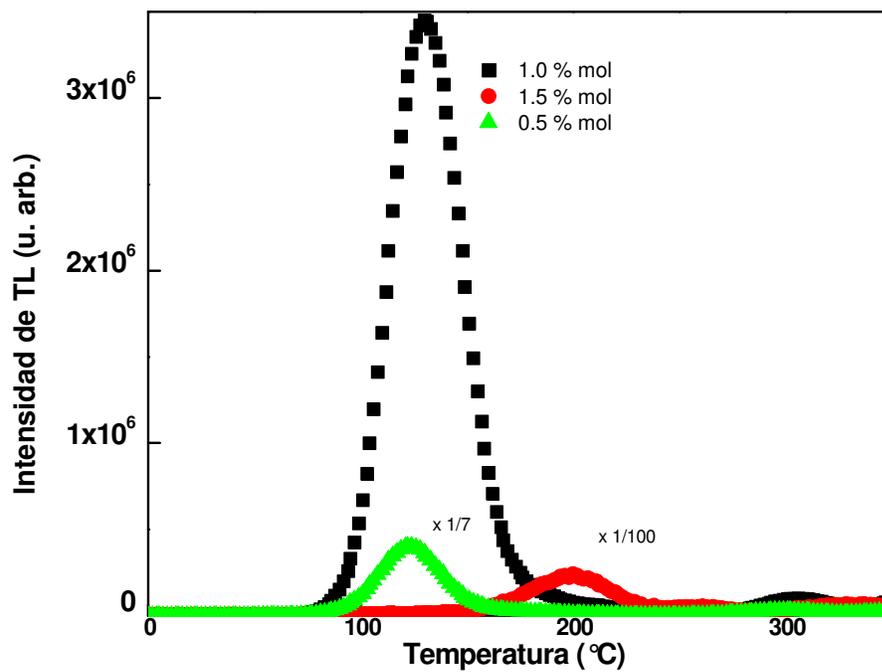


Figura 53. Curvas de emisión termoluminiscente de tres pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ expuestas a 1.0 Gy radiación β .

forma de la curva de brillo de la muestra dopada con 1.0 % mol exhibe una estructura simple con un máximo de emisión localizado alrededor de 130 °C, misma posición del máximo de las muestras de CaSO₄:Tm. Sin embargo, la eficiencia termoluminiscente de CaSO₄:Dy es mayor que la de las muestras de CaSO₄ dopadas con Eu y Tm (Figura 54). La curva de brillo de CaSO₄:Ce no se aprecia en esta Figura debido a la baja eficiencia termoluminiscente que presenta.

En la Figura 55 se muestran las curvas de brillo de muestras de CaSO₄:Ce para tres diferentes concentraciones de dopante. En cada caso, la muestra fue expuesta a 0.5 Gy de radiación beta. Puede observarse que la muestra dopada con 1.0 % mol de CeCl₃ presenta una estructura de la curva termoluminiscente similar a la de CaSO₄:Eu, con la diferencia de que el pico principal tiene su máximo de emisión a los 130 °C y su sensibilidad es menor. Las otras dos muestras de CaSO₄:Ce presentan una curva de TL de menor intensidad y con dos máximos de emisión localizados a distinta temperatura. La posición del segundo máximo de emisión termoluminiscente (localizado entre los 200 y 250 °C), lo hace interesante para fines dosimétricos ya que ocurre a una temperatura suficientemente alta para asegurar la estabilidad térmica de las trampas, a la vez que minimiza la interferencia de la TL con la radiación térmica de la muestra.

La tabla 8 presenta los valores de la sensibilidad relativa y la posición del máximo de emisión de pastillas de CaSO₄ dopadas con los distintos elementos de tierras raras estudiados en el presente trabajo.

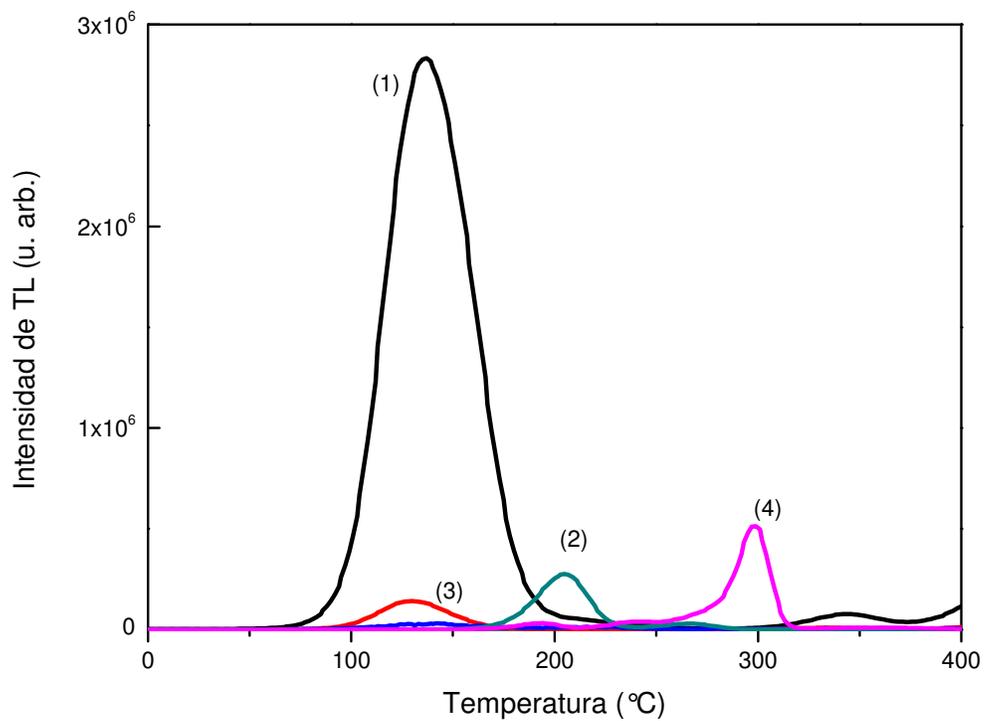


Figura 54. Curvas de emisión termoluminiscente: (1) CaSO₄:Dy, (2) CaSO₄:Eu, (3) CaSO₄:Tm y (4) TLD-100 (la intensidad está mutiplicada por un factor de 10), después de haberse expuesto a 1.0 Gy de radiación beta.

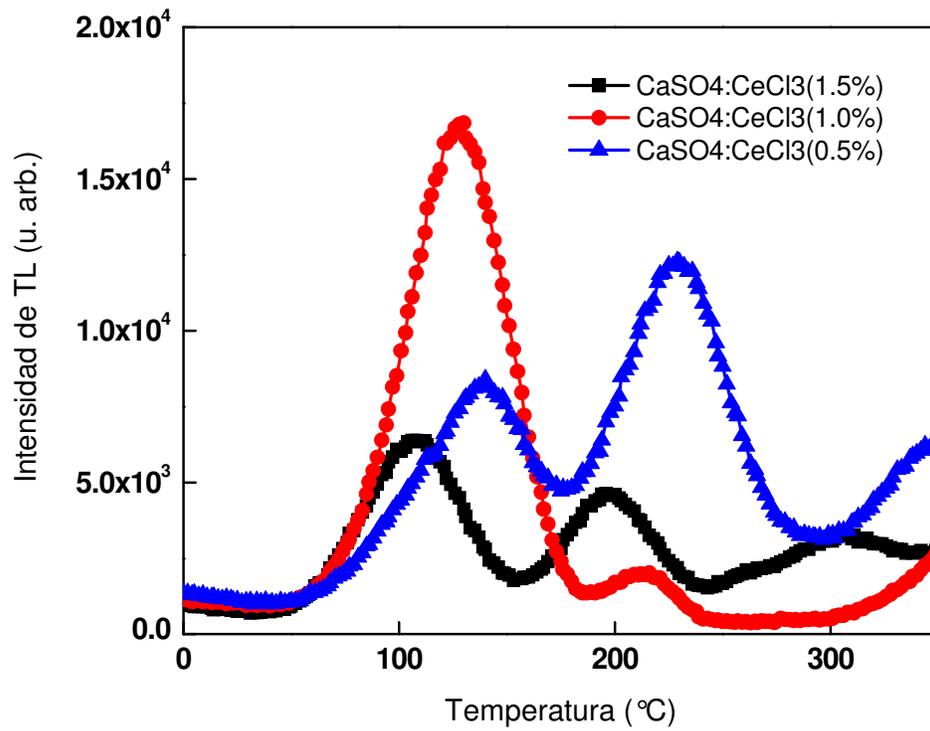


Figura 55. Curva de brillo de CaSO₄:Ce a distintas concentraciones del dopante. La dosis de exposición fue 0.5 Gy de radiación beta.

Tabla 8. Sensibilidad relativa y posición del máximo de emisión de pastillas de CaSO_4 dopadas con distintos elementos de tierras raras, luego de ser expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.

Muestra	T_m (°C)	$S(D)$
$\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (0.5 % mol)	200	2.0
$\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ (1.0 % mol)	130	1.1
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (1.0 % mol)	130	20.2
$\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ (1.0 %mol)	130	0.2

La alta sensibilidad del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ que presentan las muestras desarrolladas en esta tesis, concuerdan con la alta eficiencia del dosímetro comercial TLD-900. Sin embargo, la forma de la curva de brillo del fósforo sintetizado no resulta en primer instancia atractiva para dosimetría debido a la posición del máximo. Las muestras anteriores indican que los dopantes tienen distintos efectos en el material anfitrión, así como la cantidad de estos.

En la Figura 56 se presenta la TL integrada en función de ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL de la muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sinterizada a 700°C durante 9 h. En cada ciclo la muestra se expuso a 1.0 Gy de radiación β . Los resultados muestran que el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ presenta una buena reusabilidad, ya que solamente hay un 2 % de diferencia entre la señal de la TL integrada entre el primer y el último ciclo.

La Figura 57 muestra la evolución de la curva de brillo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ al ser expuesta a diferentes dosis de radiación beta en el rango de 0.08 a 1.0 Gy. El máximo de TL no exhibe desplazamiento apreciable, aunque la forma de la curva de brillo no es de apariencia asimétrica de la cinética de primer orden.

La Figura 58 muestra la TL integrada en función de la dosis. Los puntos en la gráfica se obtuvieron evaluando el área bajo las curvas de brillo de la Figura 57. Se observa una tendencia lineal a para dosis menores de 0.33 Gy, así como un comportamiento superlineal hasta 1 Gy.

Los resultados de las muestras de CaSO_4 dopadas con Dy, Tm y Ce, son estudios preliminares en este trabajo, por lo que una caracterización más completa de éstos será parte de las perspectivas.

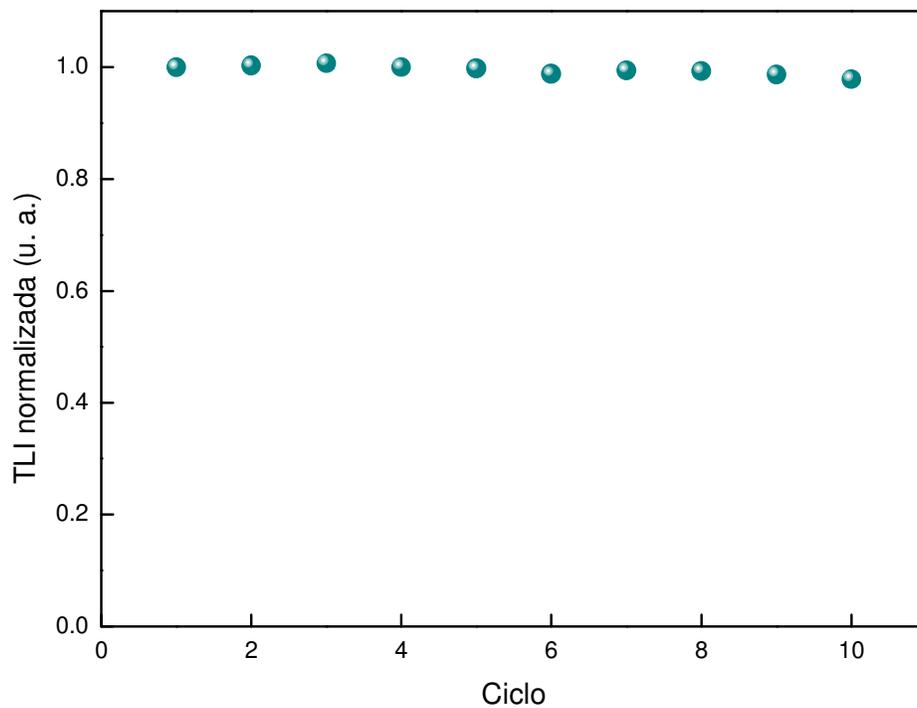


Figura 56. TL integrada en función de ciclos sucesivos de irradiación-lectura de la muestra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sinterizada a 700°C durante 9 h. La dosis de exposición es de 1.0 Gy de radiación beta

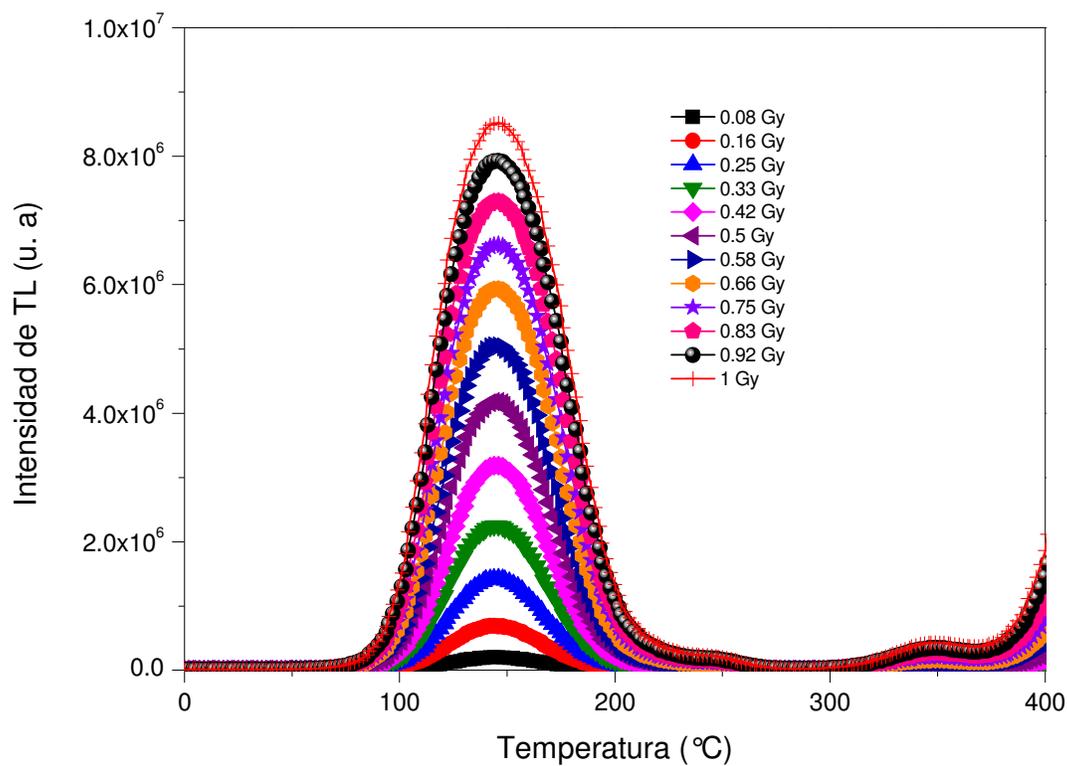


Figura 57. Evolución de las curvas de emisión termoluminiscente de una pastilla de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ expuesta a radiación beta en el intervalo de 0.08 a 1.0 Gy.

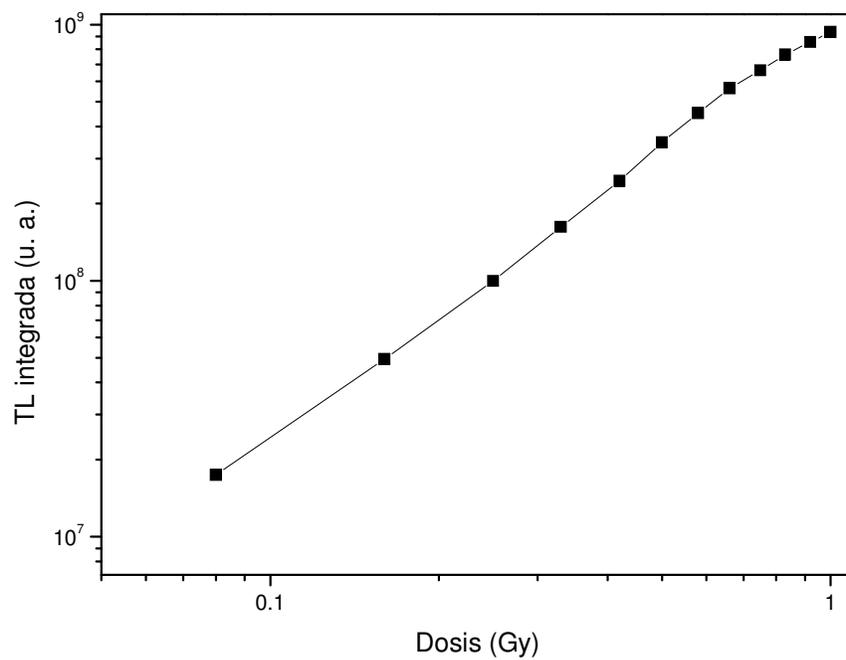


Figura 58. Dependencia de la TL integrada como función de la dosis en el intervalo de 0.08 a 1 Gy de radiación beta de una muestra de CaSO₄:Dy.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En esta tesis se reporta por primera vez la síntesis de CaSO_4 para fines dosimétricos, mediante un método químico sencillo y económico, que permite obtener muestras sólidas sin necesidad de utilizar ningún material aglomerante. Mediante patrones de difracción de rayos X se confirmó la obtención de CaSO_4 (ICDD No. 37-1496, *anhydrite*).

Las muestras tratadas térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 h en aire presentaron las mejores características para usarse en dosimetría, después de llevar a cabo un estudio de la influencia de diferentes tratamientos térmicos sobre la respuesta termoluminiscente. Entre varias concentraciones de dopantes, la mejor fue de 0.5 % mol.

Utilizando este método se sintetizaron muestras de CaSO_4 dopado con Eu, Tm, Dy, o Ce, resultando las de $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ las más adecuadas para utilizarse en dosimetría termoluminiscente que involucre dosis bajas de radiación, ya que exhiben una curva de brillo con un máximo de emisión localizado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ al usar una razón de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$, así como una alta sensibilidad aproximadamente 2 veces mayor que la del dosímetro comercial TLD-100, y una dosis mínima detectable menor a 1.0 mGy .

Mediante la deconvolución computarizada de las curvas de brillo considerando una cinética de orden general se encontró que están compuestas por 4 picos de orden intermedio. El pico principal es de orden $b=1.48$. Este resultado se encontró también utilizando un método basado en la forma de la curva, utilizando los datos experimentales del máximo de emisión principal.

PERSPECTIVAS

Utilizar el método propuesto en esta tesis para desarrollar fósforos de CaSO_4 dopado con otros dopantes y codopantes, y hacer un estudio sistemático variando las condiciones de la temperatura de síntesis durante la precipitación, así como las condiciones de los tratamientos térmicos.

El dosímetro comercial TLD-900 basado en $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ exhibe una sensibilidad unas 30 veces mayor que la del TLD-100. Los resultados obtenidos para $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sintetizado por el método propuesto en este trabajo mostraron que exhibe mayor sensibilidad que el $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, pero con emisión a temperatura no considerada adecuada para dosimetría termoluminiscente, por lo que resulta muy interesante hacer un estudio variando los parámetros de las diferentes etapas de la síntesis para mejorar sus características.

Evaluar las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de las muestras sintetizadas, así como su potencial para aplicarse en dosimetría de OSL.

Las muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sintetizadas en este trabajo pueden ser propuestas para aplicarse en dosimetría no termoluminiscente basada en el fenómeno de luminiscencia persistente.

REFERENCIAS

- Ayyangar K, Chandra B, Lakshmanan AR. *Phys. Med. Biol.* 19 (1974) 656.
- Azorín, J., González, M.G., Gutiérrez, C.A., Salvi, R.P.C. *Health Phys.* 46 (2) (1984) 269–274.
- Azorín, J. *Luminescence Dosimetry Theory and Application*. Ediciones Técnico Científicas, (1990).
- Azorín, J., Furetta, C., Scacco, A.. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 138 (1993) 9–43.
- Azorín, J., Gutierrez, A. *Thermochimica Acta*. 135 (1988) 121-125.
- Balian, H.G., Eddy, N.W. *Nucl. Instrum. Methods* 145 (1977) 389 – 395.
- Bapat, V.N. *J. Phys C: Solid St. Phys.* (1977)10:L465.
- Bratt, B. C., Shinde S. S., Srivastava J. K., Gundu T. K. *Radiat. Prot. Dosim.* 65 (1996) 287-290.
- Danby R. J., Mason N. B. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5462.
- Dhopte, S.M., Muthal, P. L., Kondawar V. K., Moharil S. V. *Journal of Luminescence*.50 (3) (1991) 187-195.
- Dorenbos, P. *Journal of Luminescence*. 111 (2005) 89 -104.
- Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*. World Scientific, (2003).
- Furetta, C., Weng, Pao-Shen. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific (1998).
- Geoff Rayner-Canham. *Química inorgánica descriptiva*. 2da edición. Edit. Prentice Hall, (2000).
- Gerome, V., Lapraz, D., Iacconi, P., Benabdesselam, M. Prévost, H., Baumer, A. *Radiation Protection Dosimetry*. 84 (1999) 109-113.

Horowitz Y.S., Stoebe T.G., Morgan M.D. Thermoluminescence and thermoluminescence dosimetry. New York: CRC, (1984).

Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. Inorganic Chemistry. Second edition. Edit. Pearson, (2005).

Huzimura, R. J. Appl. Phys. 18 (1979) 2031-2032.

Huzimura, R., Atarashi K. Phys. Status Solidi (a). 70 (2) (1996) 649-657.

Ingle, N.B., Omanwar, S. K., Muthal, P. L., Dhopte, S.M., Kondawar, V. K., Gudurao, T. K., Moharil, S. V.. Radiation Measurements. 43 (2008) 1191-1197.

James, F., Roos, M. MINUIT, CERN Program Library entry D506 (1981), <http://root.cern.ch>.

Kasa, I., Chobola, R., Mell, P., Szakács, S., Kerekes, A. Radiation Protection Dosimetry. 123 (1) (2007) 32-35.

Kitis, G., Gomez-Ros, J.M., and Tuyn, J.W.M. J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1999) 2636-2641.

Kroger, F.A., Hellingmann, J.E. J Electrochem. Soc. 95 (1949) 68.

Lakshmanan, A.R. Progress in Materials Science. 44 (1999) 1-187.

Lakshmanan, A.R. Radiation Measurements. 39 (2) (2005) 235-240.

Lapraz, D., Goyet, D., Gerome, V., Iacconi, P., Prevost, H., Gasiot, J., Baumer, A. Phys. Stat. Sol. A:Applied Research. 153(1) (1996) 239-247.

Liptrot, G. F. Química inorgánica moderna. Edit. Ceca, (1977).

Lochab, S. P., Sahare, P.D., Chauhan, R. S, Salah, N., Pandey, A. Journal of Physics D: Applied Physics. 39 (2006) 1786-1792.

Maghrabi, M., Karali, T., Townsend, P.D; Lakshmanan, A. R. J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 477–484.

Mahesh, K., Weng, P.S., Furetta, C. Thermoluminescence in Solids and its Applications. Nuclear Technology Publishing, (1989).

Mckeever, S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, (1985).

Mckeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing, (1995).

Menon, S.N., Sanaye, S.S., Dhabekar, B.S., Kumar, R., Bhatt, B.C. Radiation Measurements. 39 (2005) 111-114.

Morgan, M.D., Stoebe T.G. J. Phys: Cond. Matter. 1 (1989) 5773-5781.

Mulla MR, Pawar SH. Pramana 12 (1979) 593.

Nair, S. R., Kondawar, V. K., Upadeo, S.V., Moharil, S.V., Gundurao, T. K. J. Phys.: Condens. Matter. 9 (1997) 8307-8323.

Nambi, K.S.V., Bapat, V. N., Ganguly, A. K. J Phys C: Solid St Phys. 7 (1974) 4403-4415.

Pandey, A., Sharma, V.K., Mohan, D., Kale, R. K., Sahare, P. D. J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 1330–1333.

R. Bernal, A.R. García-Haro, L. Machi, F. Brown, R. Pérez-Salas, V.M. Castaño, C. Cruz-Vázquez. Radiation Measurements. 43 (2008) 371– 374.

Rivera, T., Romana J., Azorín J., Sosa R., Guzmán J., Serrano A.K., García M., Alarcón G., 2009. Appl. Radiat. Isotopes doi:10.1016/j.apradiso.2009.09.033.

Sahare, P.D., Moharil, S. V., Bhasin, B. D. J. Phys D: Appl. Phys. 22 (1989) 971.

Salah, N., Sahare, P.D., Lochab, S.P., Kumar, P. Rad. Meas. 41 (2006) 40–47.

Srivastava J. K., Bratt, B. C., Supe, S. J. Radiat. Prot. Dos. 40(4) (1992) 227-274.

Srivastava J. K., Supe S. J. Radiation Effects. 45 (1979) 13-18.

Tomita, A., Tsutsumi, K.. Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 453–454.

Upadeo, S. V, Moharil, S.V. J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) 957-963.

Upadeo, S. V., Gundurao T: K., Moharil, S.V. J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 9459-9468.

Weast, R., Handbook of Chemistry and Physics. 64th edición, (1983).

Xiong Gong, Pengfei Wu, Wai Kin Chan, Wenju Chen. Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 115–121

Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H., Kitamura, S. Health Phys. 21 (1971) 295–300.

Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H., Kitamura, S., Proceedings of the Second International Conference on Luminescence Dosimetry. Gatinsburg, Tennessee (1968) 4–17.

Yang, J.S., Kim, D.Y., Chang, S.Y., Nam, Y.M., Park, J.W. Radiat. Prot. Dosim. 100 (2002) 337–340.

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

- R. García-Haro, R. Bernal, G. Kitis, V. M. Castaño, M. Barboza-Flores, C. Cruz-Vázquez. **Fabrication and characterization of new LiF:Eu³⁺ sintered phosphors exposed to beta particles.** Radiation Effects and Defects in Solids. 162, (2007) 10–11.
- R. Bernal, A.R. García-Haro, L. Machi, F. Brown, R. Pérez-Salas, V.M. Castaño, C. Cruz-Vázquez. **Advances in the synthesis of new Europium doped CaSO₄ phosphors and their thermoluminescence characterization.** Radiation Measurements. 43 (2008) 371–374.
- R. García-Haro, R. Bernal, L. Machi, C. Cruz-Vázquez, F. Brown, G. Kitis, R. Pérez-Salas, V. M. Castaño. **Thermoluminescence of novel self-agglomerating CaSO₄:Eu phosphors obtained by an environmentally-friendly chemical method.** Artículo enviado para arbitraje en la revista Radiation Measurements.