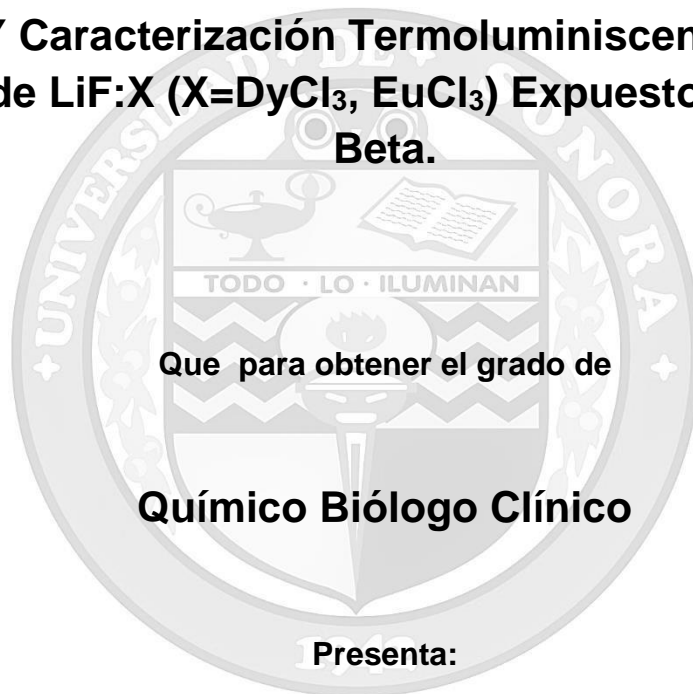


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Síntesis Y Caracterización Termoluminiscente de Nuevos Fósforos de LiF:X ($\text{X}=\text{DyCl}_3, \text{EuCl}_3$) Expuestos a Partículas Beta.



Que para obtener el grado de

Químico Biólogo Clínico

Presenta:

Luis Mario Sandoval González

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

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis profesional de **Luis Mario Sandoval González**, le han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el Título de Químico Biólogo Clínico.

(Dra. Alma Ruth García Haro)

Presidente

(M.C. Oralia Orduño Fragoza)

Secretario

(Dr. Catalina Cruz Vázquez)

Vocal

(Dr. Rodolfo Bernal Hernández)

Suplente

AGRADECIMIENTOS

Brindo un enorme agradecimiento a la Universidad de Sonora por la formación académica que me brindó, por darme las herramientas que me ayudarán a enfrentar los retos que se me presenten durante el transcurso de mi vida, tanto profesional como personal.

Agradezco al departamento de Ciencias Químico Biológicas, así como al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por el uso de sus instalaciones, además de las enseñanzas.

Es muy importante agradecer a la Dra. Alma Ruth García Haro, por su tiempo, paciencia, y por ser una gran persona, también agradezco al Dr. Rodolfo Bernal Hernández, a la Dra. Catalina Cruz Vázquez.

DEDICATORIA

Esta Tesis está dedicada principalmente a mi madre Blanca Nora Sandoval González por educarme y darme la fuerza para siempre seguir adelante, por todos los valores, enseñanzas y consejos que me brindó, pero principalmente por ser el mayor ejemplo en mi vida, por ser una persona fuerte, inteligente, que jamás ha caído ante ninguna adversidad y que hasta hoy sigue enseñándome día con día como ser una mejor persona, te dedico esta tesis por ser el mejor ejemplo en mi vida.

Dedico esta tesis también a mis hermanos, Ignacio Alan Duarte Sandoval y Edgardo Duarte Sandoval, por todos los momentos que hemos vivido juntos y por estar conmigo siempre, a mi tía Norma Sandoval González y a mis amigos, Ricardo Ornelas Romo, Héctor Bustamante Armenta, Bersa Lilia Romero Varela, Thania María Garzón Lizárraga y Eduardo Smith Pérez Juárez por su apoyo incondicional.

Deseo dar mi agradecimiento a mis amigos y a todas las personas importantes en mi vida, por siempre apoyarme y estar conmigo en todos los momentos difíciles e importantes en mi vida y la Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra por su apoyo incondicional y sus consejos.

CONTENIDO

FORMA DE APROBACIÓN	1
AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	3
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
OBJETIVOS	15
Objetivo General.....	15
Objetivos particulares	15
ANTECEDENTES.....	16
Sólidos.....	16
Tipos de Sólidos	16
Sólidos Cristalinos	16
Sólido molecular	18
Sólido metálico	18
Sólido iónico	18
Sólido covalente	18
Defectos en Sólidos.....	18
Vacancia.....	19
Defecto de Schottky.....	19
Defecto Frenkel	19
Defectos extrínsecos	20
Proceso de sinterizado	20
Teoría de Bandas	21
Radiactividad	22
Luminiscencia en Sólidos	23
Luminiscencia térmicamente estimulada (TL).....	24

Dosimetría Termoluminiscente	25
Características Generales de un Dosímetro Termoluminiscente.....	27
Curva termoluminiscente	27
Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida	28
Reproducibilidad.....	29
Sensibilidad.....	29
Requisitos Deseables de un Dosímetro Termoluminiscente	30
Campo de Aplicación de Dosimetría de Radiaciones.....	31
Dosimetría personal.....	31
Dosimetría ambiental.....	31
Dosimetría clínica.....	31
METODOLOGÍA.....	32
Síntesis de Polvos de LiF:X (X=DyCl ₃ , EuCl ₃).....	32
Fabricación de Pastillas de LiF:X (X=DyCl ₃ y EuCl ₃).....	32
Tratamiento térmico de los Materiales Obtenidos	32
Caracterización de los Materiales	33
Caracterización Termoluminiscente.....	33
Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	34
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	35
Pastillas de LiF:DyCl ₃	35
Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de LiF:DyCl ₃	35
Caracterización Termoluminiscente de Pastillas de LiF:DyCl ₃	36
Termoluminiscencia.....	36
Dosimetría.....	38
Reusabilidad.....	40
Desvanecimiento de la Señal de TL.....	42
Pastillas de LiF:EuCl ₃	44
Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de LiF:EuCl ₃	44
Caracterización Termoluminiscente de Pastillas de LiF:EuCl ₃	45
Termoluminiscencia.....	45
Dosimetría.....	48
Reusabilidad.....	50
Desvanecimiento de la Señal de TL.....	51

CONCLUSIONES.....	55
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados obtenidos de la caracterización termoluminiscente de pastillas de LiF:DyCl_3 y LiF:EuCl_3 tratadas térmicamente a 700 y 750 °C respectivamente, durante 5 h	54
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una estructura cristalina.....	17
Figura 2. Representación de un sólido cristalino y un sólido amorfo.	17
Figura 3. Representación de una vacancia.	19
Figura 4. Representación de defectos de Frenkel y de Schottky.....	19
Figura 5. Representación de la teoría de bandas, comparación entre conductor, semiconductor y aislante. (Fuente: https://goo.gl/images/U7hcnF)	21
Figura 6. Rayos alfa, beta y gamma producidos a partir de una sustancia radioactiva (uranio) y separados por un campo eléctrico (Ebbing y col., 2010)	22
Figura 7. Representación de los distintos tipos de radiación ionizante y su poder de penetración. (Fuente: https://cuentos-cuanticos.com/tag/desintegracion-gamma).....	23
Figura 8. Representación de las etapas de la técnica de TL (Aitken, 1998). (a) Irradiación.- donde se da el proceso de ionización debido a la exposición a radiación (beta, gamma, rayos X ó UV) con captura de electrones (T=trampa) y huecos (L=centros luminiscentes). (b) Almacenamiento de energía de radiación durante cierto tiempo. Este tiempo de vida es dependiente de la energía E de profundidad de la trampa por debajo de la banda de conducción. (c) Calentamiento de la muestra.- los electrones son liberados de las trampas de electrones y llegan a los centros luminiscentes (L) con la emisión de luz como resultado del proceso de recombinación en estos centros (Botter, 2008)	25
Figura 9. Curva típica de respuesta de un material termoluminiscente en función de la dosis (Azorín, 1993). Este es un esquema de las diferentes zonas que se puede presentar en un material termoluminiscente.	29
Figura 10. Esquema general del proceso de obtención de las pastillas de LiF:X (X=DyCl ₃ y EuCl ₃) tratadas térmicamente.	33
Figura 11. Imagen obtenida por MEB de una pastilla de LiF:DyCl ₃	35
Figura 12. Curvas de brillo de las pastillas de LiF:DyCl ₃ en distintas concentraciones 0.5, 1.0, 1.5 % mol expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.	36
Figura 13. Curva de brillo de una pastilla de LiF:DyCl ₃ (1.0 % mol de dopante), al ser expuestas a una dosis de 2.5 Gy con radiación beta.	37

Figura 14. Curvas de brillo de tres muestras de lotes diferentes de LiF:DyCl ₃ (1.0 % mol de dopante), al ser expuestas a una dosis de 2.5 Gy con radiación beta.....	38
Figura 15. Respuesta de TL en función de la dosis de radiación de una muestra de LiF:DyCl ₃ , sinterizada a 700 °C durante 5 h, al ser expuesta a radiación beta en un rango de dosis de 0.07-6.42 Gy.....	39
Figura 16. Análisis basado en la forma de la curva de brillo para determinar el orden de la cinética de los procesos involucrados en la TL del LiF:DyCl ₃ , en base al método geométrico.	39
Figura 17. TL integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de dosis de 0.07-6.42 Gy, de una pastilla de LiF:DyCl ₃ . La respuesta es lineal en el rango de 0.07 - 4.57 Gy con una tendencia a la superlinealidad para dosis mayores a 5 Gy.....	40
Figura 18. a) Curvas de brillo de una pastilla de LiF:DyCl ₃ obtenidas en 15 ciclos sucesivos de irradiación-lectura termoluminiscente. b) TL integrada y normalizada en función de los ciclos sucesivos irradiación-lectura de una muestra de LiF:DyCl ₃ expuesta a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta	41
Figura 19. Curvas de brillo de LiF:DyCl ₃ al ser expuesta a 0.5 Gy de radiación beta, obtenidas dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL	42
Figura 20. Curva de desvanecimiento de la TL integrada de LiF:DyCl ₃ , como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL.....	43
Figura 21. Curvas de brillo de una pastilla de LiF:DyCl ₃ y el TLD-100 al ser expuestos a dosis de 0.57 Gy de radiación beta.	44
Figura 22. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de polvo de LiF:EuCl ₃ (1.5 % mol) obtenido por el método de co-precipitación y sinterizado a 750 °C durante 5 h. La imagen de SEM tiene una amplificación de 2000 (a) y 3500 (b).....	45
Figura 23. Curva de emisión termoluminiscente de una pastilla de LiF sin dopar obtenida con el polvo del reactivo de LiF comercial, al ser expuesta a 0.5 Gy de radiación beta.	46
Figura 24. Curvas de brillo de las pastillas de LiF:EuCl ₃ en distintas concentraciones 0.5, 1.0, 1.5 % mol expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.	47
Figura 25. Comparativo de las curvas de brillo de muestras de LiF:EuCl ₃ y LiF expuestas a la misma dosis de 0.5 Gy de radiación beta.	47

Figura 26. Pastillas de LiF:EuCl ₃ (1.5 % mol), sinterizadas a 750 °C durante 5 h, expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.....	48
Figura 27. a) Respuesta de TL en función de la dosis de radiación de una muestra de LiF:EuCl ₃ 1.5 % mol, sinterizada a 750 °C durante 5 h, al ser expuesta a radiación beta en un rango de dosis de 0.07-6.42 Gy. b) Análisis basado en la forma de la curva de brillo para determinar el orden de la cinética de los procesos involucrados en la TL, en base al método geométrico	49
Figura 28. TL integrada en función de la dosis de radiación beta, de una muestra de LiF:EuCl ₃ . Puede observarse una relación lineal en el rango de dosis de 0.07-6.42 Gy, con un coeficiente de regresión de R=0.99	50
Figura 29. a) Curvas de reusabilidad en 15 ciclos a una dosis de 0.5 Gy. b) TL integrada de las curvas de brillo de una pastilla de LiF:EuCl ₃ 1.5 % mol, sinterizada a 750 °C durante 5h	51
Figura 30. a) Muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. b) Decaimiento de las curvas de TL integrada normalizada. Los resultados de (a y b) son de una pastilla de LiF:EuCl ₃ sinterizada a 750 °C durante 5 h, como función del tiempo. Previo a cada lectura de TL, las muestras fueron expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.....	52
Figura 31. Curvas de brillo de una pastilla de LiF:EuCl ₃ (1.5 % mol), LiF:DyCl ₃ (1% mol) y el dosímetro comercial TLD 100, al ser expuestas a una dosis de 0.5 Gy con radiación beta.	53

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre las propiedades termoluminiscentes de pastillas de LiF dopadas con DyCl₃ y EuCl₃. El método de síntesis utilizado representa una alternativa más sencilla y ecológica que otros métodos reportados en la obtención de otras sales. Los resultados obtenidos muestran que las pastillas de LiF dopadas con 1.0 % mol de DyCl₃ y las dopadas con 1.5 % mol de EuCl₃ tratadas térmicamente a 700 °C y 750 °C respectivamente durante 5 h, presentan las mejores características termoluminiscentes al ser expuestas a irradiación con partículas beta. La intensidad de termoluminiscencia (TL) de pastillas de LiF:DyCl₃ y LiF:EuCl₃ expuestas a radiación β de 0.08 Gy a 6.42 Gy incrementa al aumentar la dosis. El máximo de emisión principal de ambas muestras está localizado alrededor de 230 °C, que se considera adecuado para la aplicación en dosimetría termoluminiscente. Los resultados obtenidos también muestran una buena reproducibilidad durante los 15 ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL, con una variación del 17 % para las muestras de LiF:EuCl₃ y sólo un 8 % en las mediciones de las pastillas de LiF:DyCl₃. Un bajo desvanecimiento de la señal termoluminiscente también es observado (menor al 10 %) en el lapso de tiempo entre 12 y 96 h. La sensibilidad del LiF:DyCl₃ y el LiF:EuCl₃ sintetizado por el método aquí descrito y en conjunto con los resultados obtenidos en su caracterización termoluminiscente individual, revelan propiedades termoluminiscentes importantes para ser consideradas en el desarrollo de dosímetros termoluminiscentes de alto rendimiento aplicables en las áreas de radioterapia, ambiental y personal.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la radioactividad es un tema de gran relevancia debido al uso y aplicaciones de materiales que emiten algún tipo de radiación. Los numerosos efectos nocivos que puede causar a cualquier forma de vida existente dependiendo de la dosis y del tipo de radiación a la cual se exponga el ser vivo, por lo que es de gran importancia contar con un instrumento capaz de medir las dosis de radiación a la que estamos expuestos.

La radioactividad es un fenómeno natural en el cual ciertos átomos cambian su estructura. La radiación se define como la emisión de partículas u ondas electromagnéticas que se propagan a gran velocidad y transportan energía. La radiación se puede clasificar como radiación ionizante (partículas alfa, beta, radiación gamma, neutrones y rayos X) y no ionizante (UV, visible, IR, microondas y radiofrecuencia).

El sol es fuente de radiación, otras fuentes son las rocas, el suelo, residuos radioactivos de pruebas de armas nucleares, de ciertos productos de consumo y de materiales radioactivos liberados en hospitales y en plantas nucleares. Existe mayor exposición de radiación en trabajadores del sector salud y en industria, por ejemplo, médicos especializados en rayos X y técnicos especializados en energía nuclear.

La radiación que ocasiona mayor preocupación es la producida por las actividades humanas, como ejemplo las que se utilizan en aplicaciones médicas que involucran el uso de sustancias radioactivas, desechos radioactivos generados, entre otros. Debido a que el uso de radiaciones es cada vez más frecuente, es de gran importancia poder llevar a cabo el monitoreo confiable y permanente de la cantidad de radiación a la cual nos exponemos los seres humanos (Greenpeace, 2005).

Existen materiales que cuentan con la propiedad de emitir luz, llamados materiales luminiscentes. Al fenómeno de emisión de luz se le conoce como luminiscencia y para llevarse a cabo se requiere de la absorción previa de energía. Es posible estimular la liberación de luz estimulando el material térmicamente. Entre los procesos térmicamente estimulados se encuentra la termoluminiscencia, la cual consiste en la emisión de luz durante el calentamiento de una muestra sólida previamente expuesta a algún tipo de excitación (Azorín, 1987).

Una de las técnicas más empleadas para medir dosis de radiación ionizante es la termoluminiscencia (TL). La TL se define como la emisión de luz de un sólido que ha sido previamente irradiado al ser calentado. Este sólido puede ser un semiconductor o aislante el cual es expuesto a diferentes tipos de radiación ionizante y posteriormente se estimula térmicamente para obtener el fenómeno de termoluminiscencia. Al irradiar un semiconductor o un aislante se crean defectos en el material. El número de defectos producidos durante la exposición a la radiación es proporcional al flujo y tiempo de irradiación. La dosimetría de radiación es la medida y cálculo de la dosis absorbida como resultado de una exposición directa o indirecta a radiación ionizante (McKeever, S. W, 1995).

Las áreas de aplicación de la dosimetría de radiaciones varían dependiendo del rango de dosis utilizado, por ejemplo, dosimetría personal, dosimetría ambiental, y dosimetría clínica. Debido a la gran necesidad de obtener un material más adecuado para este tipo de aplicaciones, se llevan a cabo investigaciones de cómo obtener nuevos y mejores materiales mediante nuevas técnicas que permitan sintetizarlos con propiedades óptimas para dosimetría termoluminiscente en áreas específicas. Con una calibración adecuada es posible medir niveles de radiación a las cuales se halla expuesto un material.

Los materiales más estudiados y utilizados como dosímetros termoluminiscentes son los halogenuros alcalinos y los sulfatos, principalmente el LiF y el CaSO₄ dopados con diferentes tipos de impurezas. El uso de impurezas como tierras raras durante la síntesis de nuevos materiales ha permitido mejorar sus propiedades termoluminiscentes y dosimétricas, por lo que se ha desarrollado una amplia investigación de diversos materiales aislantes y semiconductores dopados con tierras raras, lo que ha resultado en mejores de sus características luminiscentes. Sin embargo, hoy en día ningún material satisface todas las necesidades requeridas por un dosímetro tomando en cuenta las diferentes aplicaciones, tipos de radiación y niveles de dosis que es necesario monitorear (Cuellar, M. G., & Augusto, A., 2011)

Una de las técnicas utilizadas recientemente en la elaboración de nuevos materiales con posibilidades en la dosimetría, es el proceso de sinterizado el cual es un tratamiento térmico que permite unir partículas en una estructura sólida a través de eventos de transporte de masa que se producen en gran medida a nivel atómico. Esencialmente se puede considerar como un proceso de micro soldadura de partículas, que es aplicable a la mayoría de los materiales, por lo que es una opción muy importante en la fabricación de nuevos materiales. Tal unión mejora la

resistencia y otras propiedades de las partículas compactadas, pudiendo existir cambios significativos en la estructura y además muchas de las propiedades pueden presentar mejoras notables durante el sinterizado (García y col., 2007; Kristianpoller y col., 2000; Numan y col., 2015; Vallejo y col., 2017)

Hoy en día, el LiF permanece como el material base de los dosímetros termoluminiscentes más populares disponibles en el mercado, por lo que la investigación sobre el desarrollo de nuevos fósforos a base de LiF continúa para mejorar las características y propiedades ya reportadas. La notable eficiencia de TL del LiF es bien conocida desde el trabajo pionero de Daniels en 1953, siendo el material más ampliamente investigado, a fin de comprender, controlar, y mejorar sus propiedades de luminiscencia, mediante la introducción de átomos dopantes en el material huésped (Daniels y col., 1953).

Las características de TL del LiF dopado con tierras raras resultan de gran interés ya que aumentan su sensibilidad de TL (Nagpure y col., 2009). Sin embargo, no existe un estudio sistemático sobre las propiedades de los iones de tierras raras en el LiF. Estudios previos muestran resultados termoluminiscentes del LiF con europio, elemento que al encontrarse en cantidades trazas y con un tratamiento de sinterizado adecuado en un material, incrementa sus propiedades termoluminiscentes tales como alta sensibilidad y desvanecimiento insignificante, propiedades que son deseables en el área de dosimetría (García y col., 2007).

También existen pocos estudios sobre la TL de cristales de LiF dopados con Eu, Tb, Dy, Ce, Cu y Ag al ser expuestos a radiación gamma y rayos X (Numan y col., 2015; Vallejo y col., 2017; Shoushtari y col., 2018).

Con el propósito de obtener mejores materiales dosimétricos, en este trabajo de tesis se propone la síntesis de fósforos de LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃) y su caracterización termoluminiscente después de ser expuestos a radiación beta para evaluar su potencial utilidad en dosimetría termoluminiscente de radiación ionizante.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃) por medio del método de co-precipitación, y llevar a cabo su caracterización termoluminiscente al exponerlo a irradiación con partículas beta para evaluar su potencial aplicación como detector y dosímetro de radiación ionizante.

Objetivos particulares

1. Sintetizar muestras de LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃) y establecer la concentración óptima de cada dopante para obtener pastillas con mayor eficiencia termoluminiscente a un tratamiento térmico determinado.
2. Caracterizar con la técnica de termoluminiscencia las diferentes muestras al ser expuestas a radiación beta.
3. Seleccionar la muestra con las mejores propiedades termoluminiscentes y dosimétricas, para evaluar su posible aplicación en el área de dosimetría de radiaciones.

ANTECEDENTES

Sólidos

Un sólido se caracteriza entre otros estados de agregación de la materia, en que conserva su forma y su volumen. En un sólido, las fuerzas de atracción predominan y se alcanza un equilibrio estable cuando las moléculas se sitúan de una manera bien definida (Matveev, 1987). Los sólidos pueden encontrarse cristalinos o amorfos, en el caso de los sólidos cristalinos los átomos, iones o moléculas se acomodan en un arreglo periódico de largo alcance de una manera ordenada. Por el contrario, un sólido amorfo es aquel en el cual los átomos, iones o moléculas están desordenados y carece de un arreglo bien definido de sus unidades básicas. Las propiedades macroscópicas de un sólido se determinan por su estructura a nivel molecular, así como la naturaleza del sólido la cual dependerá de los tipos de fuerzas que mantienen unidos a los átomos, iones o moléculas (Adams y Raynos, 1966). Existen diferentes tipos de fuerzas que pueden mantener a un cristal estable, estas fuerzas pueden ser, iónicas, covalentes, de Van der Waals o puentes de hidrógeno o incluso se pueden encontrar dos o más tipos de estas fuerzas en un cristal, las fuerzas que se encuentren en un cristal determinan las características y propiedades del cristal o celda unitaria formada (Chang, 2010).

Tipos de Sólidos

Sólidos Cristalinos

Los sólidos cristalinos son aquellos en los que los átomos, iones o moléculas se repiten de forma ordenada y periódica en las tres direcciones, el cloruro de sodio y la sacarosa son ejemplos de sustancias cristalinas.

Cuando los elementos constituyentes que forman un sólido (átomos, moléculas o iones) se ordenan según una secuencia ordenada la cual se repite en tres dimensiones, se forma un sólido el cual posee una estructura cristalina. Una estructura cristalina se puede describir en términos de un arreglo espacial de puntos acomodados los cuales siguen un patrón periódico, al cual se le llama red. La estructura cristalina se tiene cuando a cada punto de la red se le asocia similarmente una base, la cual está formada por las moléculas, átomos o iones de la estructura cristalina (Mayagoitia, 2004). La estructura cristalina se compone por una unidad básica llamada celda unitaria, esta unidad se repite en la estructura cristalina. En la fig. 1 se puede observar la representación de una estructura cristalina (Smith, 2007).

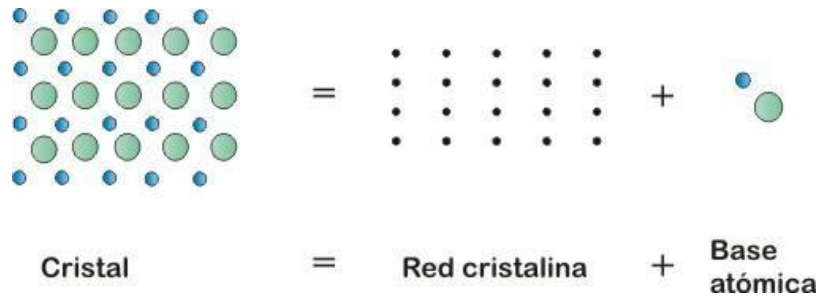


Figura 1. Representación de una estructura cristalina.

(Fuente: <https://goo.gl/images/1dZBWZ>)

La celda unitaria de un cristal es la unidad más pequeña a partir de la cual se puede construir un cristal apilando las unidades en tres dimensiones.

Como ejemplo de un sólido cristalino se tiene el diamante, idealmente existe un arreglo perfecto de sus constituyentes porque cada átomo se encuentra en la misma posición en relación con sus vecinos; es decir, existe simetría de traslación y por lo tanto un orden de largo alcance (Iriqui, 2011). El diamante es un sólido que forma una red tridimensional, cada átomo de carbono forma enlaces covalentes con otros cuatro átomos. El grafito consiste en hojas de átomos de carbono que forman un patrón hexagonal y que están unidos por enlaces covalentes. Las hojas se mantienen juntas entre sí mediante fuerzas de van der Waals.

Uno de los factores importantes en el estado sólido es la temperatura, durante la solidificación, la pérdida de calor produce un cambio lento en el estado de las partículas y estas se organizan de una forma coherente tomando una estructura geométrica o cristalina, por otra parte, si la solidificación del sólido se lleva a cabo de una manera repentina, las partículas del sólido se organizarán de una forma amorfa. (Salas, 2014). En la fig. 2, se muestra una representación de un sólido cristalino y un sólido amorfo.

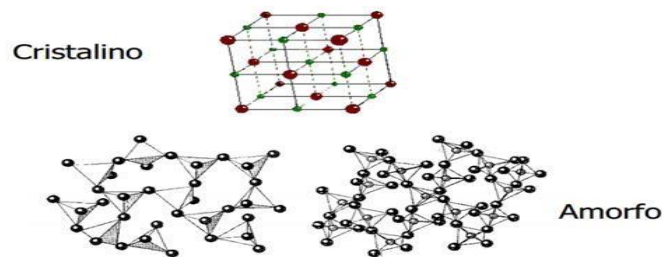


Figura 2. Representación de un sólido cristalino y un sólido amorfo.

(Fuente: <http://liquidosolidos607.blogspot.mx/2014/01/redes-cristalinas.html>)

Sólido molecular

Consiste de átomos o moléculas que se mantienen juntos mediante fuerzas intermoleculares. Hay muchos sólidos de este tipo. Por ejemplo, el neón sólido, el agua sólida, (hielo), y el dióxido de carbono sólido (hielo seco).

Sólido metálico

Consiste en núcleos de átomos metálicos con carga positiva unidos entre sí, En los metales, sustancias conductoras, la banda de valencia se solapa energéticamente con la banda de conducción que está vacía, disponiendo de orbitales moleculares vacíos que pueden ocupar con un mínimo aporte de energía, es decir, que los electrones están casi libres pudiendo conducir la corriente eléctrica. Ejemplos de lo anterior tenemos hierro, cobre y la plata.

Sólido iónico

Consiste de cationes y aniones unidos entre sí por la fuerza eléctrica de atracción entre cargas opuestas (enlaces iónicos), los ejemplos incluyen el cloruro de cesio, el cloruro de sodio, y el sulfato de zinc.

Sólido covalente

Consiste de átomos que forman largas redes o cadenas mediante enlaces covalentes, el diamante es un ejemplo de una red tridimensional sólida, cada tomo de carbono en el diamante forma enlaces covalentes con otros cuatro carbonos, de forma que todo cristal puede considerarse como una enorme molécula.

Defectos en Sólidos

En un sólido cristalino perfecto los átomos se encuentran en posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica infinita, cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto. Un cristal real no representa una estructura ideal ya que cuenta con una cantidad de imperfecciones en su red entre los distintos tipos de defectos que se pueden encontrar en un cristal; encontramos los defectos puntuales que son anomalías presentes en ciertas regiones de la red cristalina con un tamaño similar a los iones que forman la red (Azorín, 1987; Mayagoitia, 2004).

Vacancia

La vacancia es el defecto puntual más simple, se trata de la ausencia de un átomo en la red cristalina. Este puede producirse durante la solidificación del cristal, ya sea por perturbaciones locales durante el crecimiento del cristal o bien por el reordenamiento atómico en el cristal ya formado debido a la movilidad de los átomos (Mayagoitia, 2004; Furetta, 1998). En la fig. 3 se representa una vacancia.

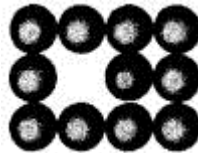


Figura 3. Representación de una vacancia.

(Fuente: <https://goo.gl/images/eiPnDE>).

Defecto de Schottky

Este defecto se forma por un par de vacancias en un material con enlaces iónicos, para poder mantener la neutralidad, por esto deben perderse de la red cristalina un catión y un anión. Este defecto se produce por la migración de un par de iones con diferente carga, hasta una posición en la superficie libre o a una frontera grano. Este proceso implica una energía de activación relativamente baja, por lo que puede resultar de vibraciones de la red cristalina inducida térmicamente (Mayagoitia, 2004). En la fig. 4 se muestra un ejemplo de un defecto Schottky.

Defecto Frenkel

El defecto de Frenkel está formado por un desplazamiento de un ion, desde su posición normal, hasta un sitio en un intersticio del cristal. A consecuencia de esto un material que contenga defectos de Frenkel, tendrá iones intersticiales, que a su vez ocasionarán vacancias (Mayagoitia, 2004). En la fig. 4 se muestra un ejemplo de un defecto Frenkel.

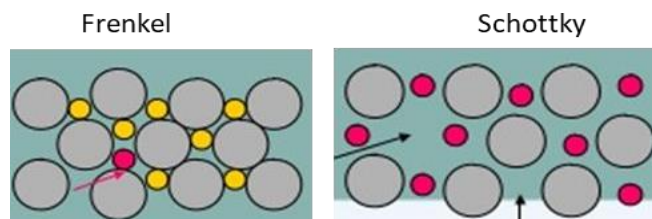


Figura 4. Representación de defectos de Frenkel y de Schottky.

(Fuente: <https://goo.gl/images/19yQ5v>).

Defectos extrínsecos

Los defectos extrínsecos se generan a partir de impurezas y son inevitables debido a que en la práctica la pureza perfecta no se puede alcanzar en cristales de tamaño significativo; como ejemplos de defectos puntuales extrínsecos tenemos un centro de color, término utilizado para referirse a los defectos responsables de modificaciones a las características de absorción en el IR, visible y UV de los sólidos que han sido irradiados o expuestos a tratamiento químico (Bustamante, 2015).

Un centro de color es un centro de absorción óptica. Un centro F es un centro de color que consiste en la vacancia de un ión negativo ocupada un electrón. El color proviene de la excitación del electrón en el ambiente localizado de los iones que lo rodean. Un método alternativo para producir centros F, consiste en exponer un material a rayos X que producen ionización y los electrones se desplacen dentro de las vacancias aniónicas (Atkins y col., 2008).

Proceso de sinterizado

El sinterizado es un proceso importante en la fabricación de los materiales en polvo, el cual consiste en el tratamiento térmico a temperaturas superiores a la mitad de la temperatura absoluta de fusión. Durante el proceso de sinterizado, el calentamiento proporciona una mayor unión entre las partículas que resulta en micro soldaduras entre las partículas de polvo. Las partículas que son sometidas al proceso de sinterizado presentan cambios significativos en su estructura como lo es la reducción en su porosidad debido al fenómeno de transporte de masa, obteniéndose un material más compacto. Las propiedades de los materiales también experimentan cambios debido al sinterizado, es por ello, que la principal razón del sinterizado de los materiales es mejorar sus propiedades físicas (García, 2006).

El efecto de la composición en el sinterizado es otro factor de interés, ya que estudios han mostrado que en la estructura se obtiene una mayor densidad de átomos y una mayor compactación, un tamaño de grano mayor y una menor porosidad. Por el contrario, polvos que tienen un tamaño de grano menor, presenta menor densidad y una mayor porosidad en el material. Estos cambios pueden observarse en las microestructuras de los polvos sinterizados de diferente composición que se obtienen a partir de una imagen por microscopía electrónica (García, 2006).

Teoría de Bandas

Para poder comprender las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, es necesario utilizar el modelo de la teoría de bandas la cual nos dice que los electrones des localizados se desplazan libremente a través de las bandas que se forman por el traslape de los orbitales moleculares (Chang y Colleague, 2010).

La teoría de bandas de energía permite explicar las diferencias entre los metales, semiconductores y aislantes. En los metales todos los efectos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones, en los semiconductores y aislantes los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y conducción, separadas por una brecha energética denominada banda prohibida, o banda gap (de bang gap) (Burrue, 2009).

En un sólido semiconductor o un aislante los electrones se encuentran en bandas de estados de energía permitidas, por ejemplo la banda de valencia, estos electrones estarán separados de la banda de conducción por una banda llamada prohibida o banda gap (Borbón, 2008). En la fig. 5 se muestra una representación de la teoría de bandas.

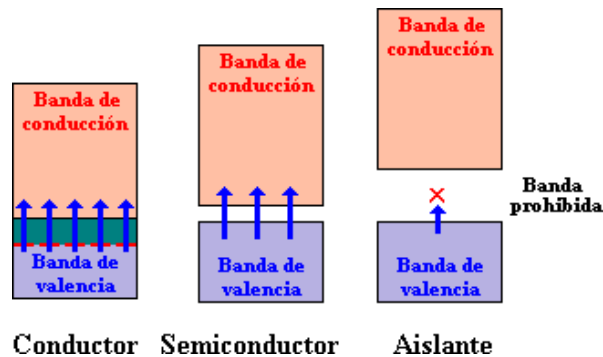


Figura 5. Representación de la teoría de bandas, comparación entre conductor, semiconductor y aislante. (Fuente: <https://goo.gl/images/U7hcnF>).

Se hace una comparación entre las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal (conductor), un aislante y un semiconductor. En el metal, la brecha prácticamente no existe; en un aislante la brecha de energía es muy amplia, por ende resulta difícil promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, y la brecha de un semiconductor es muy pequeña por lo que conduce la corriente eléctrica (Badilla, 2014).

Radiactividad

El fenómeno de radiactividad fue descubierto por Antoine Henri Becquerel en 1896. El observó que las placas fotográficas desarrollaban manchas luminosas cuando se exponían a minerales de uranio y concluyó que estos emitían alguna clase de radiación. Más tarde se demostró que la radiación de los minerales de uranio podía separarse por medio de campos eléctricos (y magnéticos) en tres tipos rayos alfa, beta y gamma (ver Fig 6).

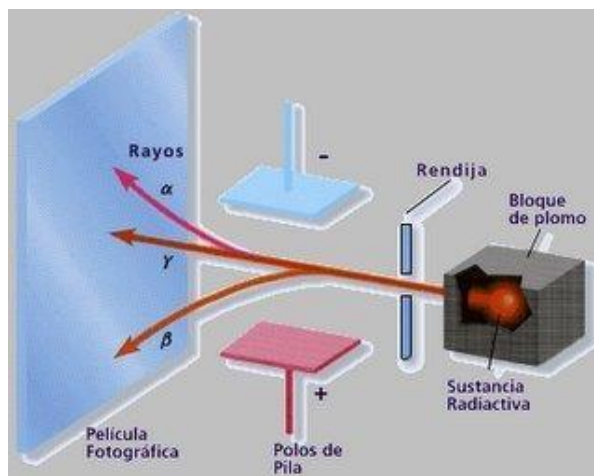


Figura 6. Rayos alfa, beta y gamma producidos a partir de una sustancia radioactiva (uranio) y separados por un campo eléctrico (Ebbing y col., 2010).

Los rayos alfa se curvan alejándose de la placa positiva hacia la placa negativa indicando que tienen carga positiva, los cuales son partículas que consisten de núcleos de Helio completamente ionizados (núcleos con dos protones y dos neutrones). Por el contrario, los rayos beta se curvan en la dirección opuesta indicando que tienen carga negativa, es decir, son electrones emitidos durante la transformación de algunos núcleos de átomos inestables. Los rayos gamma no son alterados por los campos electrónicos y magnéticos, ya que son una forma de radiación electromagnética similar a los rayos X, excepto que tienen energía más alta con longitudes de onda más cortas. Se producen mediante el proceso de desintegración de isótopos radiactivos con un poder de penetración mayor que las partículas alfa y beta (Badilla, 2014).

Las radiaciones ionizantes son partículas o fotones con una energía suficiente para ionizar la materia, es decir para separar los electrones de átomos o moléculas. Entre los tipos de radiación ionizante encontramos a las partículas alfa, beta, rayos gamma y rayos x. En la fig. 7 se muestra una comparación entre los diferentes tipos de radiaciones ionizantes y su poder de penetración.

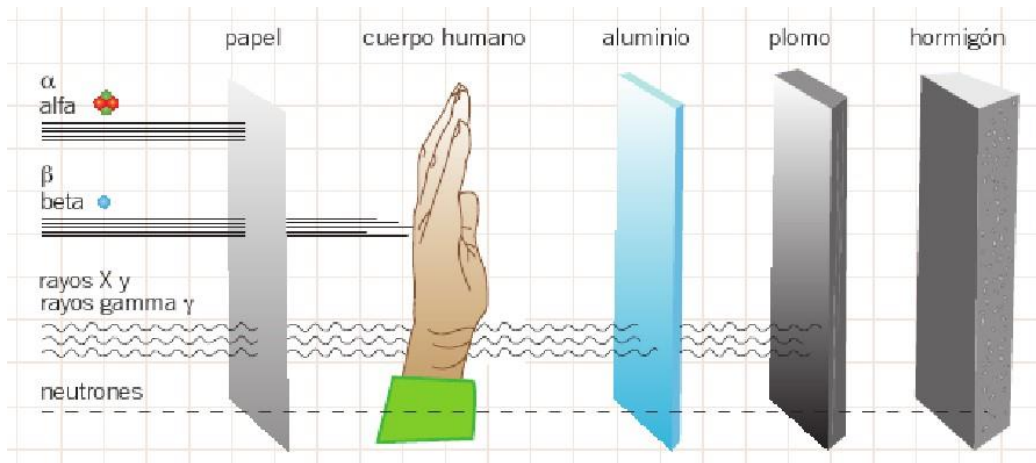


Figura 7. Representación de los distintos tipos de radiación ionizante y su poder de penetración. (Fuente: <https://cuentos-cuanticos.com/tag/desintegracion-gamma>).

Luminiscencia en Sólidos

Si un sólido se expone a algún tipo de radiación, parte de esta puede ser absorbida por el material, y posteriormente emitida en forma de luz. Este proceso de emisión de luz se llama luminiscencia. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación a la que fue expuesta (Chen y McKeever, 1997).

Un proceso luminiscente involucra transiciones electrónicas de los átomos o moléculas en un sólido, por lo que la absorción y la emisión de energía es un proceso cuántico (Mahesh y col., 1989). A los sólidos que tienen la propiedad de luminiscencia usualmente se les llama fósforos.

La luminiscencia puede ser categorizada como fluorescencia o fosforescencia de acuerdo al tiempo que transcurre entre la excitación del material luminiscente y la ocurrencia de la luminiscencia, en caso de una emisión con tiempo menor a 1×10^{-8} s el proceso es llamado fluorescencia, mientras que para tiempos mayores a 1×10^{-8} s el proceso se conoce como fosforescencia (McKeever, 1985; Furetta y col., 1998).

La fluorescencia se puede considerar un proceso espontáneo, y que persiste solo mientras la energía de excitación incide sobre la muestra. Aquí, el tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura (Furetta y col., 1985).

En el caso de la fosforescencia el regreso al estado base inicial se retarda por una transición hacia un nivel metaestable en la banda prohibida resultando en un lapso de tiempo mayor entre la excitación y la emisión. Esta es la razón por la cual la emisión persiste una vez removida la fuente de excitación.

Luminiscencia térmicamente estimulada (TL)

La luminiscencia térmicamente estimulada, más comúnmente llamada termoluminiscencia (TL), es un tipo de fosforescencia de periodo largo y se observa cuando se incrementa la temperatura de un fosforo previamente irradiado. La termoluminiscencia no debe ser confundida con la luz emitida por una sustancia al ser calentada hasta la incandescencia (Mahesh y col., 1989, Shulmann, 1965).

La TL es una técnica de utilidad en áreas tan diversas como medicina, estado sólido, arqueología, geología, entre otras. Las propiedades termoluminiscentes de los materiales se relacionan con sus propiedades de estado sólido. Los materiales que presentan TL son generalmente aislantes y/o semiconductores; estos exhiben una banda prohibida donde se encuentran estados meta estable originada por defectos que funcionan como trampas para electrones y hueca.

El fenómeno de TL puede ser descrito básicamente en dos etapas: la etapa inicial consiste en irradiar el material con radiación ionizante a una temperatura baja para generar pares electrón-hueco, permaneciendo los electrones por un corto periodo de tiempo en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Estos portadores de carga (electrones y huecos) pueden ser atrapados en estados localizados dentro del gap, o bien puede darse un proceso de recombinación entre el electrón atrapado y la trampa hueco (centro de recombinación) en forma radiactiva o no radiactiva; el número de defectos producidos es proporcional al flujo y tiempo de irradiación. A cada trampa le corresponde una energía característica necesaria para liberar los electrones atrapados la cual es llamada energía de activación; durante la segunda etapa se lleva a cabo el calentamiento y es donde se proporciona esa energía para liberar todas las cargas atrapadas en el estado meta estable (García, 2006). En la figura 8 se muestra un esquema representativo de termoluminiscencia.

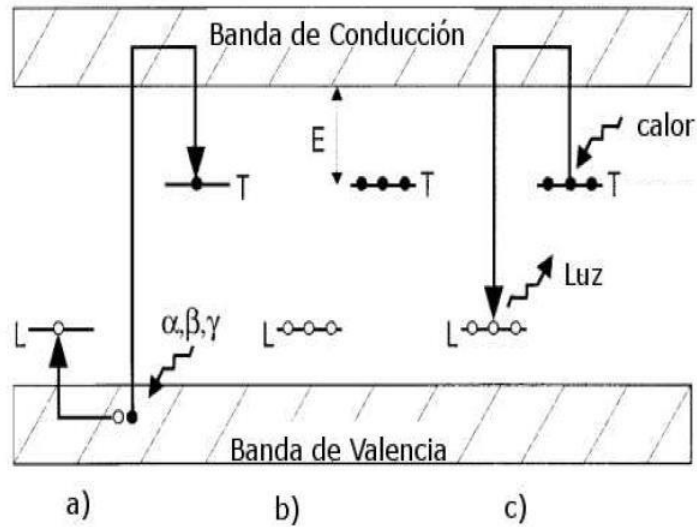


Figura 8. Representación de las etapas de la técnica de TL (Aitken, 1998). (a) Irradiación.- donde se da el proceso de ionización debido a la exposición a radiación (beta, gamma, rayos X ó UV) con captura de electrones (T=trampa) y huecos (L=centros luminiscentes). (b) Almacenamiento de energía de radiación durante cierto tiempo. Este tiempo de vida es dependiente de la energía E de profundidad de la trampa por debajo de la banda de conducción. (c) Calentamiento de la muestra.- los electrones son liberados de las trampas de electrones y llegan a los centros luminiscentes (L) con la emisión de luz como resultado del proceso de recombinación en estos centros (Botter, 2008).

Cuando el fósforo termoluminiscente es calentado a una temperatura apropiada, la emisión de la luz (producida por la recombinación, puede ser detectada por un tubo fotomultiplicador y un equipo electrónico asociado. La intensidad de la luz emitida graficada en función de la temperatura se le llama curva de emisión, curva de brillo, curva de TL o termo grama.

Dosimetría Termoluminiscente

En un material termoluminiscente el número de recombinaciones radiactivas es proporcional al número de electrones atrapados y, por lo tanto, al número de pares “electrón-hueco” creados por ionización. La luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por el material termoluminiscente. Además, se ha demostrado que tanto el área bajo un pico de TL como la amplitud del mismo, a una rapidez de calentamiento constante, son proporcionales al número total de electrones capturados en las trampas; por lo tanto, el área bajo la curva de TL es proporcional a la energía luminosa liberada.

Esta propiedad es utilizada por la mayoría de los lectores de TL comerciales en los que las medidas se efectúan a partir de la emisión total de uno o varios picos de la curva TL. Esto hace que los materiales termoluminiscentes puedan utilizarse como dosímetros en el intervalo en que su respuesta es lineal o al menos de alguna forma proporcional a la dosis absorbida.

La primera aplicación del fenómeno de TL a la dosimetría de radiación data de 1953, cuando el LiF fue utilizado para medir la irradiación interna en pacientes con cáncer tratados con isotopos radiactivos. Este material es particularmente bueno para uso dosimétrico, ya que presenta alta sensibilidad a la radiación (McKeever y col., 1995). Aunque han sido desarrollados otros dosímetros como el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, que se ha estudiado ampliamente y tienen un límite de radiación por debajo de 1 mGy y una linealidad respecto a la dosis en el rango de 0.05 – 50 Gy (Preciado, 2010). El LiF es el fósforo termoluminiscente más ampliamente utilizado en la fabricación de los dosímetros termoluminiscentes comerciales como el TLD-100, y es considerado un dosímetro de referencia. Debido a su importancia entre los materiales termoluminiscentes, éste fósforo ha sido estudiado para conocer muchos de los principios y características del proceso de termoluminiscencia. El LiF es útil en dosimetría por varias razones, que incluyen su resistencia a la corrosión, es poco soluble en agua, y para atacarlo químicamente es necesario emplear ácidos fuertes (McKeever, 1985).

El dosímetro comercial TLD-100 ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$) es producido por la empresa Harshaw Chemical Company, de Estados Unidos. Esta empresa también produce otros dosímetros basados en LiF como el TLD-600 y el TLD-700 que reciben sus nombres dependiendo de tipo y cantidad de sustancias que se utiliza en su preparación; es decir, si es producido a partir de litio natural (${}^6\text{Li}$) o litio enriquecido (${}^7\text{Li}$): Para el TLD-600, 95.6% ${}^6\text{Li}$ y 4.4% ${}^7\text{Li}$ en el caso del TLD-700, 0.01% ${}^7\text{Li}$ y 99.99% ${}^6\text{Li}$.

La patente de Harshaw describe dos métodos de preparación de polvos termoluminiscentes de $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$, y son el método de solidificación y el del cristal simple. En ambos casos el polvo obtenido es sometido a un proceso de tratamiento térmico a 400 °C durante algunas horas y luego a 80 °C durante 48 h (Furetta, 2003). El TLD-100 también puede ser obtenido por el método de Czöchralski que requiere equipo sofisticado para su fabricación como mono cristal. El material termoluminiscente puede ser obtenido de distintas formas, como obleas, cinta, cristales simples, pastillas sinterizadas y discos impregnados de teflón (McKeever, 1985; McKeever y col., 1995).

Existen diversos estudios del LiF:Mg,Cu,P (GR-200A) que han sido publicados por diversos autores, los cuales muestran mayor sensibilidad termoluminiscente que el dosímetro comercial TLD-100 y otras propiedades termoluminiscentes que sugieren ser utilizado en dosimetría personal, ambiental y clínica (Horowitz, A. y col., 1992; McKeever, J. y col., 1993; Alves, J.G. y col., 1998; Ben-Amar, G. y col., 1999; Tang, K. y col., 1999; Vismara, L. y col., 1999; Moscovitch, M., 1999; Sáez Vergara, J.C., 1999; Ginjaume, M. y col., 1999). Sin embargo, la baja reusabilidad, la alta señal residual de TL asociado al costo de preparación de este material requiere la preparación de nuevos y mejores materiales dosimétricos.

El LiF:Mg,Cu, Ag ha sido desarrollado recientemente y publicado por Yahyaabadi, A y col., 2018, el cual muestra una estructura similar a la del TLD-100 con una señal principal a 243 °C, baja señal residual, bajo desvanecimiento y buena estabilidad curva de brillo alrededor de los 240 °C al ser expuesto a radiación gamma. Debido a que el LiF sigue siendo el material base de muchos dosímetros, este trabajo se estudia este material dopado con distintos elementos de tierras raras, ya que existen pocos estudios sobre las características de TL de este fósforo base dopado con lantánidos al ser expuestos a radiación ionizante.

Características Generales de un Dosímetro Termoluminiscente

Cualquier material que pudiera ser utilizado para dosimetría en base a termoluminiscencia debe de ser evaluado considerando ciertas características como: la curva de TL, respuesta lineal en función de la dosis, reproducibilidad, sensibilidad, bajo umbral de detección, respuesta independiente de la energía, desvanecimiento bajo, etc. (Azorín, 1993; McKeever y col. 1995). A continuación, se describen cada una de estas características.

Curva termoluminiscente

La curva termoluminiscente o también llamada curva de brillo es característica de cada material y esta puede presentar uno o varios máximos, llamados picos de TL, en proporción a la concentración de los distintos tipos de trampas presentes en el material. La aparición de estos a bajas temperaturas indica que existen trampas en estados meta estables de baja energía, que se desocuparán a temperatura ambiente o al aplicarle un tratamiento térmico a baja temperatura, entre 25 y 40°C (Azorín, 1993).

Aquellos materiales cuya curva de TL presente picos a temperaturas muy bajas o muy elevadas, no serán deseables para dosimetría termoluminiscente, debido a que se considera que una curva de TL con picos entre 150–250 °C será la más apropiada para dosimetría. (Azorín, 1984). La forma de la curva TL puede ser alterada por diversos factores. En la mayoría de los materiales TL, las variaciones en los niveles de exposición producen cambios en la forma de la curva de brillo, debido a que no todas las trampas se saturan a la misma exposición; además un tratamiento térmico, previo a la lectura puede modificar la forma de la curva TL.

Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida

La respuesta de TL en función de la dosis de radiación de cada material es también una característica requerida al momento de evaluar un material con fines dosimétricos. Es de esperarse que al aumentar la dosis de radiación aumente la señal de TL integrada por lo que es deseable obtener un comportamiento lineal. Sin embargo, la respuesta de la TL integrada puede estar compuesta en cuatro regiones: una parte sub lineal, lineal, supra lineal y de saturación, tal como se muestra en el siguiente diagrama (Fig. 9).

En la región lineal se efectúan las medidas con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales falsas, las cuales alteran la precisión de las mediciones. Es conveniente utilizar la región lineal, para fines prácticos, para simplificar la calibración y uso del material en dosimetría (Azorín, 1984). En la región de supra linealidad la sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis absorbida y esto puede ser diferente según el material considerado. Algunos autores han propuesto que esto puede deberse a: la creación de nuevas trampas durante la irradiación al incremento de la eficiencia TL intrínseca debido a la recombinación de un mismo portador de carga con más centros luminiscentes o a la creación de nuevos centros luminiscentes, a la presencia de centros de recombinación no radiactiva que limitan la eficiencia TL intrínseca en la región lineal (Cameron y col., 1965; 1967; 1968; Claffy y col. 1968).

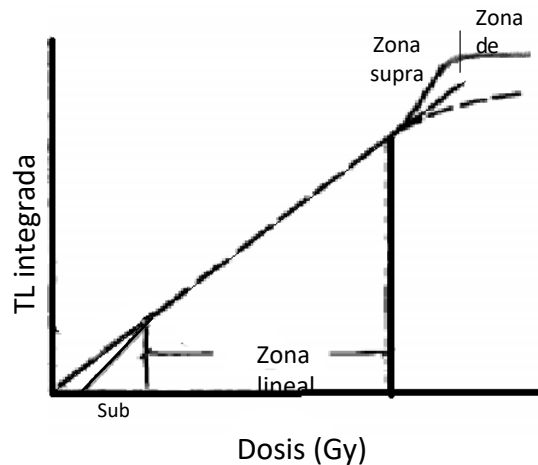


Figura 9. Curva típica de respuesta de un material termoluminiscente en función de la dosis (Azorín, 1993). Este es un esquema de las diferentes zonas que se puede presentar en un material termoluminiscente.

La zona de saturación se alcanza cuando todas las trampas están ocupadas, presentándose un fenómeno de inversión de la sensibilidad, consecutivo a la coloración de los cristales y a la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la irradiación.

Reproducibilidad

La reproducibilidad de un dosímetro termoluminiscente significa, idealmente, que debe obtenerse siempre la misma lectura al irradiar un mismo dosímetro a la misma dosis un determinado número de veces, borrándolo térmicamente en cada ocasión (Azorín, 1993).

Sensibilidad

La sensibilidad de un material termoluminiscente puede definirse como la cantidad de luz emitida por el material por unidad de exposición a la radiación, y está determinada por su eficiencia TL intrínseca, η , la cual representa la proporción de la energía absorbida que se transforma en fotones luminosos (Azorín, 1993).

La determinación de este parámetro es muy complicada ya que depende de las características del lector tales como la respuesta espectral del tubo fotomultiplicador (TFM), el coeficiente de amplificación electrónica, etc. y de las características físicas del material termoluminiscente.

En dosimetría es deseable tener un detector el cual muestre una respuesta constante en un rango amplio de energías, por lo que se prefieren materiales con número atómico efectivo ($Z_{efectivo}=Z_{ef}$) bajo. El Z_{ef} es un indicador de la respuesta de energía del material y para la medición de la dosis captada. Usualmente se compara este valor con el del aire $Z_{ef}=7.64$ o para el tejido $Z_{ef}=7.42$, el Z_{ef} del LiF es 8.14 el cual está muy cerca del valor del tejido biológico, por lo que provee una respuesta a la cual varía ligeramente al exponerlo a energía del fotón y se considera un material equivalente al tejido (Mckeever, 1985; Furetta, 2003).

Requisitos Deseables de un Dosímetro Termoluminiscente

Un material termoluminiscente para uso dosimétrico debe combinar varias características que limitan la elección a sólo algunos compuestos. Las principales propiedades deseables de un material TL para usarse en dosimetría son (Azorín, 1993):

- Alta concentración de electrones y/o agujeros y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.
- Estabilidad de las trampas suficiente para no provocar desvanecimiento indeseable aun en largos periodos de almacenamiento a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente mayores; tales como lugares tropicales o desérticos; o como en el caso de los usos médicos, a la temperatura del cuerpo humano (37 °C).
- Un espectro de emisión al cual respondan bien la mayoría de los tubos fotomultiplicadores, y tal que interfiera lo menos posible con la emisión infrarroja del material TL y sus alrededores (entre 350 a 600 nm).
- El pico principal en su curva TL esté entre 180 y 250 °C; ya que a mayor temperatura la emisión infrarroja de la muestra caliente y del porta-muestras interfieren con las mediciones para dosis bajas.
- Una distribución de trampas que no complique el proceso de evaluación de la dosis por la presencia de picos de muy baja o muy alta temperatura.
- Resistencia ante agentes ambientales perturbadores de la respuesta, tales como: luz, temperatura, humedad, solventes orgánicos, humos y gases.
- Su respuesta debe ser lineal en un amplio intervalo de dosis y prácticamente independiente de la energía de la radiación.
- Fácil de manipular, no tóxico, barato, que no se deteriore con el tiempo, que no presente triboluminiscencia, etc.

Campo de Aplicación de Dosimetría de Radiaciones

Conocer el campo de aplicación de un dosímetro, permite determinar cuál es el material más adecuado en base a sus características termoluminiscentes y dosimétricas. A continuación se muestran algunas áreas de aplicación de dosimetría de radiaciones:

Dosimetría personal

El objetivo principal es monitorear la dosis de radiación a la que haya sido expuesto personal durante su rutina de trabajo. Un requerimiento deseable de un material utilizado para esta aplicación, es que presente equivalencia al tejido humano, es decir, que el material absorba la misma dosis de radiación bajo las mismas condiciones que las que se expone el tejido humano. El rango de dosis de interés es de 10^{-5} Sv a 10^{-1} Sv.

Dosimetría ambiental

El monitoreo se realiza con el objetivo de detectar algún tipo de fuga de radiación en el medio ambiente. Normalmente este monitoreo se realiza en lugares cercanos a instalaciones nucleares y en lugares donde se conoce que existe emisión de radiación por isótopos radiactivos presentes en el medio ambiente. Los niveles de exposición son bajos, típicamente del orden de 10^{-5} Gy.

Dosimetría clínica

Se refiere a determinar experimentalmente la dosis absorbida en los distintos puntos del cuerpo humano, cuando se somete al paciente a un determinado tratamiento médico. Las dos áreas clínicas donde existe exposición a radiaciones en humanos son la radiología y las radioterapias. Las características deseadas de un material utilizado para esta aplicación son una alta compatibilidad con el tejido humano, alta sensibilidad, que sea inocuo y que presente una respuesta lineal de dosis-respuesta. El rango de dosis va de 10^{-5} a 1 Sv en radiología y hasta los 10 Sv en radioterapia.

METODOLOGÍA

Síntesis de Polvos de LiF:X (X=DyCl₃, EuCl₃)

El polvo de LiF dopado con DyCl₃ y EuCl₃ fue obtenido de la siguiente manera: como primer paso, se pesó una cantidad determinada de LiF y del dopante para obtener muestras con distinta concentración de dopante (de 0.5, 1.0 y 1.5 % mol de DyCl₃ y EuCl₃). Para cada una de las concentraciones utilizadas se obtuvieron tres lotes de muestras, con la cantidad suficiente para la fabricación de tres pastillas. Las sales de LiF y el XCl₃ se colocaron en un vaso de precipitado y se disolvieron en un volumen determinado de agua deionizada para preparar una solución de LiF:X en base al valor de solubilidad del LiF. Cada una de las soluciones fueron colocadas en una placa de calentamiento con agitación magnética y posteriormente se llevó a cabo la evaporación de la solución de LiF:X a 88°C para obtener el co-precipitado deseado.

Fabricación de Pastillas de LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃)

La fabricación de las pastillas se llevó a cabo a partir del co-precipitado obtenido de la síntesis de LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃) que se indica anteriormente. Se pesaron muestras de 0.0836 g de cada uno de los lotes con las diferentes concentraciones del dopante y se colocaron en un molde para pastillas de acero inoxidable marca Carver modelo 4417. El proceso de prensado de las muestras se llevó a cabo en una prensa hidráulica marca Carver modelo 4350-L, aplicando una presión de 0.5 ton durante dos minutos, obteniéndose muestras en forma de pastillas circulares de 6 mm de diámetro.

Tratamiento térmico de los Materiales Obtenidos

Las pastillas de LiF:DyCl₃ y LiF:EuCl₃ obtenidas con el procedimiento anterior, fueron tratadas térmicamente a 700 °C y 750 °C respectivamente, en atmósfera de aire durante 5 h en una mufla marca Thermolyne (modelo Furnace 1300). Una vez concluido el tiempo del tratamiento térmico se disminuyó la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente.

En la Fig. 10, se muestra un esquema general del proceso de obtención de los materiales, descritos anteriormente.

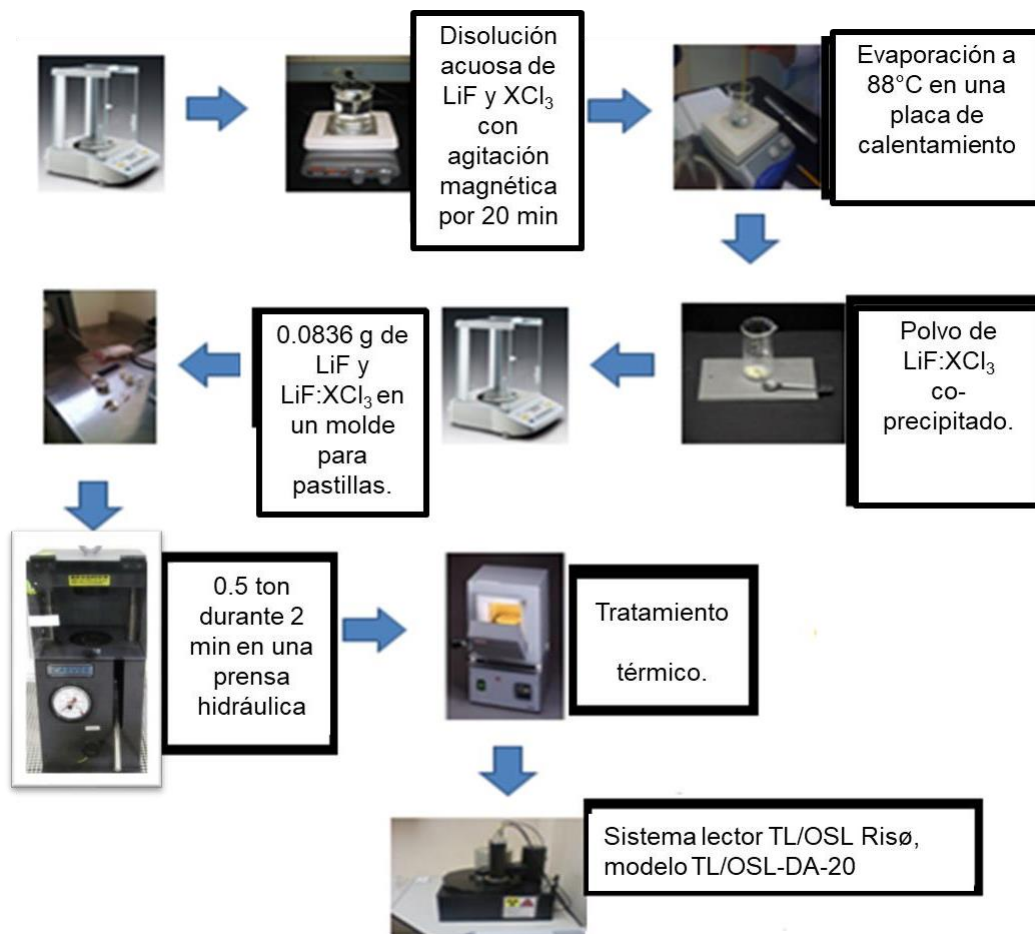


Figura 10. Esquema general del proceso de obtención de las pastillas de LiF:X (X=DyCl₃ y EuCl₃) tratadas térmicamente.

Caracterización de los Materiales

Caracterización Termoluminiscente

La caracterización por la técnica de termoluminiscencia se llevó a cabo en un sistema lector de TL y luminiscencia ópticamente estimulada marca Risø modelo TL/OSL-DA-20, que cuenta con una fuente de radiación beta ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. La fuente de radiación está almacenada en una cámara de latón (diámetro exterior 10 cm) y está rodeado de 20 mm de plomo en los laterales, y 40 mm en la parte superior. El equipo marca Risø cuenta con un software que hace más eficiente el diseño de las secuencias de experimentación. Las lecturas termoluminiscentes se realizaron utilizando una razón de calentamiento de 5 °C/s. El control de la temperatura se hace mediante un termopar soldado a la resistencia de 0.5 mm de diámetro y las placas de calentamiento se enfrían rápidamente (≈2 min) sin necesidad de un sistema de enfriamiento.

La caracterización termoluminiscente consistió en la obtención de las curvas de TL de cada una de las muestras de LiF:DyCl₃ y LiF:EuCl₃ obtenidas (pastillas con distinta concentración de dopante y tratadas a distinta temperatura); la dosimetría en el rango de dosis de 0.07 a 6.43 Gy; fading o desvanecimiento de la señal termoluminiscente entre lapsos de tiempo entre irradiación y lectura termoluminiscente a una dosis de 0.5 de Gy radiación beta. En cada ciclo se incrementó el tiempo de almacenamiento para obtener el fading de TL (desde 5 min a 96 h) a temperatura ambiente y en oscuro; y la reusabilidad de las muestras de LiF:X (X= DyCl₃ y EuCl₃) tratadas térmicamente a 700 °C y 750 °C respectivamente. Este proceso se realizó en un ciclo de 15 repeticiones.

Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes de microscopía y el análisis elemental de las pastillas de LiF:DyCl₃ tratadas a 700 °C durante 5 h y de las muestras de LiF:EuCl₃ tratadas térmicamente a 750 °C durante 5 horas , fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico marca JOEL modelo JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización termoluminiscente y dosimétrica de las pastillas de LiF dopadas con DyCl_3 y EuCl_3 .

Pastillas de LiF:DyCl_3

Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de LiF:DyCl_3

En la figura 11 se muestra la imagen de MEB del polvo de LiF:DyCl_3 (1.0 % mol) obtenido por el método de co-precipitación y tratado térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. Puede observarse una morfología homogénea y pequeños grumos blanquecinos que posiblemente corresponden al dopante. En el análisis elemental por EDS se obtuvieron alrededor de 98.1% de Flúor y 1.6 % de Disproso.

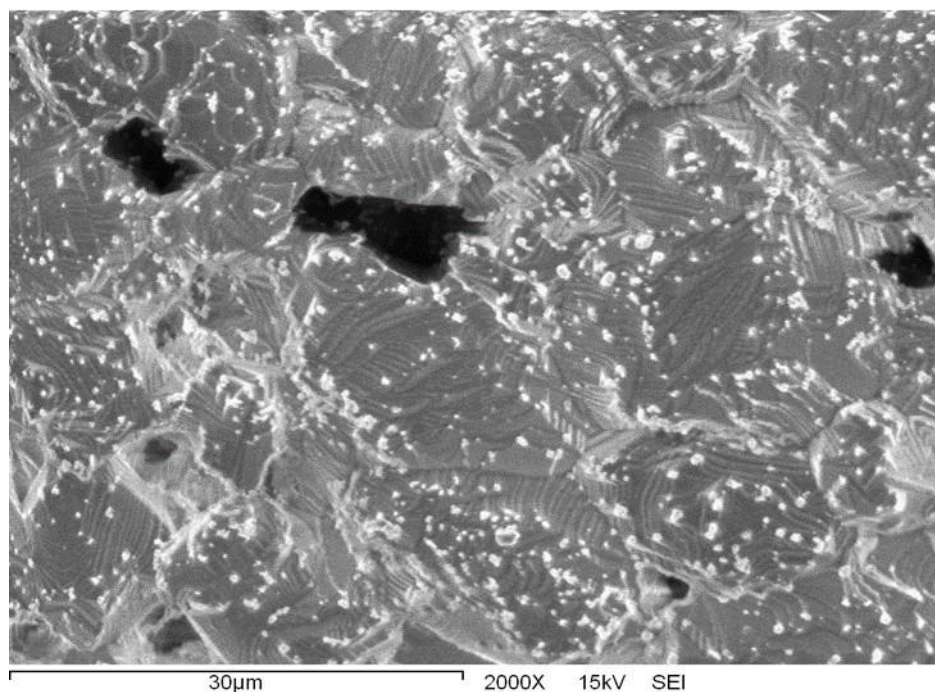


Figura 11. Imagen obtenida por MEB de una pastilla de LiF:DyCl_3 .

Caracterización Termoluminiscente de Pastillas de LiF:DyCl₃

En la figura 12 se muestran las curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de LiF dopadas con distintas concentraciones de DyCl₃ (0.5, 1.0, 1.5 % mol) y sinterizadas a 700 °C durante 5 h al ser expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta. En esta figura se observa una curva de brillo de TL bien definida para cada una de las muestras dopadas. La muestra de LiF con 1.0 % mol de DyCl₃ se seleccionó en base a su respuesta de TL, por lo que se consideró esta concentración de dopante adecuada para el resto del desarrollo de este trabajo.

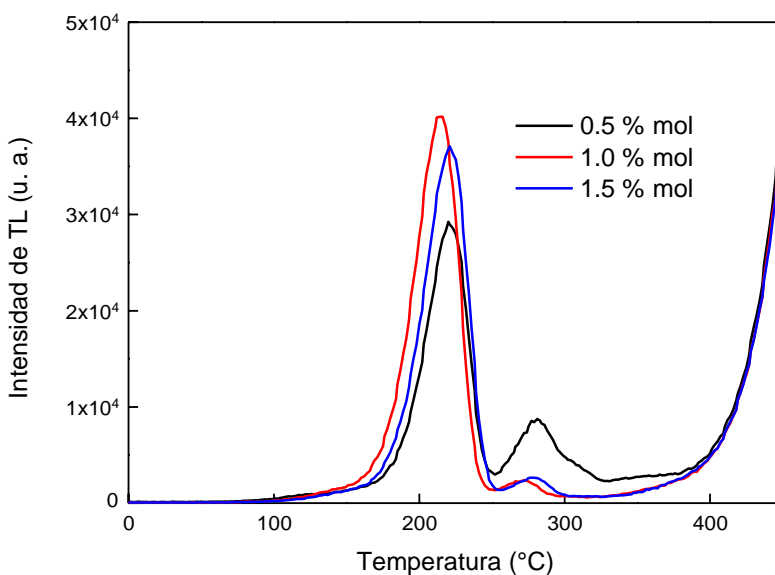


Figura 12. Curvas de brillo de las pastillas de LiF:DyCl₃ en distintas concentraciones 0.5, 1.0, 1.5 % mol expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.

Termoluminiscencia

En la figura 13 se muestra la curva de brillo de una pastilla de LiF sinterizada a 700 °C durante 5 h y dopada con 1 % mol de DyCl₃, al exponerse a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta. Puede observarse que la curva de brillo presenta un máximo de emisión localizado alrededor de 230 °C.

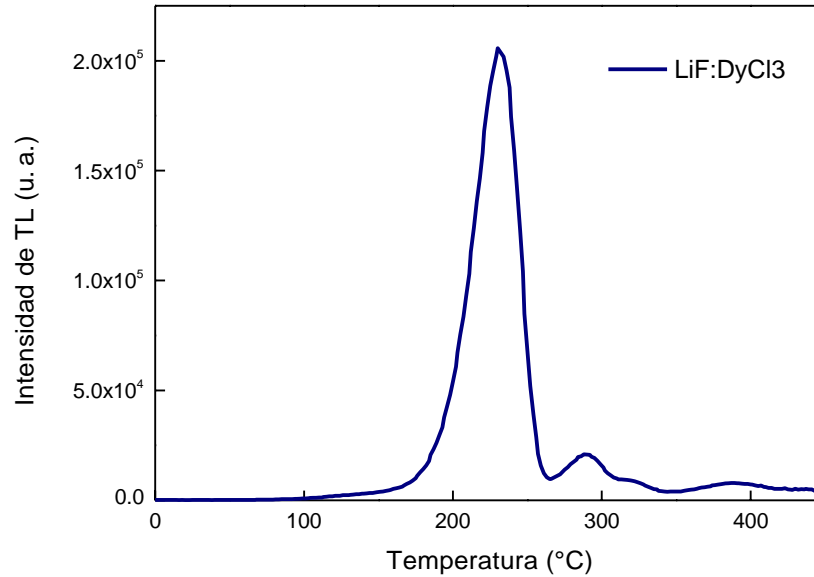


Figura 13. Curva de brillo de una pastilla de LiF:DyCl₃ (1.0 % mol de dopante), al ser expuestas a una dosis de 2.5 Gy con radiación beta.

En la figura 14 se muestra las curvas de brillo de pastillas de LiF dopadas con 1 % mol de DyCl₃ tratadas térmicamente a 700 °C durante 5 h obtenidas de tres muestras de lotes diferentes y expuestas a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta. Puede observarse una ligera variación en la temperatura e intensidad del máximo de emisión termoluminiscente del pico principal pero con la forma de la curva de brillo similar entre cada una de las muestras. Estos resultados muestran reproducibilidad en las pastillas obtenidas.

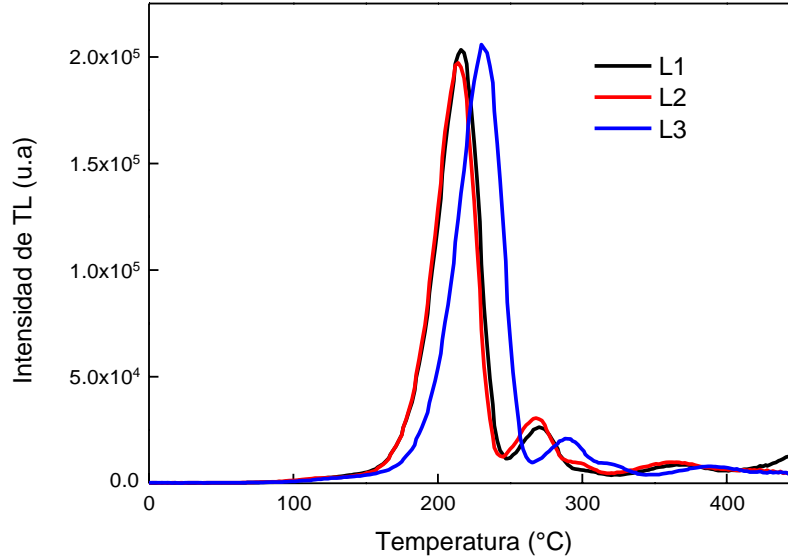


Figura 14. Curvas de brillo de tres muestras de lotes diferentes de LiF:DyCl₃ (1.0 % mol de dopante), al ser expuestas a una dosis de 2.5 Gy con radiación beta.

Dosimetría

En la figura 15 se muestran las curvas de brillo de TL de una pastilla de LiF:DyCl₃ 1.0 % mol expuesta a distintas dosis de radiación beta, en el rango de 0.07 a 6.42 Gy. Puede observarse que la intensidad de la señal de TL aumenta al aumentar la dosis de irradiación. Así mismo se observa que la forma de la curva de brillo y la posición del máximo de TL no cambia al incrementar la dosis, lo cual es una característica de los procesos termoluminiscentes que siguen una cinética de primer orden. El cálculo del factor geométrico (μ) en base a la curva de brillo del LiF:DyCl₃ que se muestra en la figura 16 da un valor de $\mu=0.42$, lo que confirma que el proceso termoluminiscente de este material sigue una cinética de primer orden $b=1$.

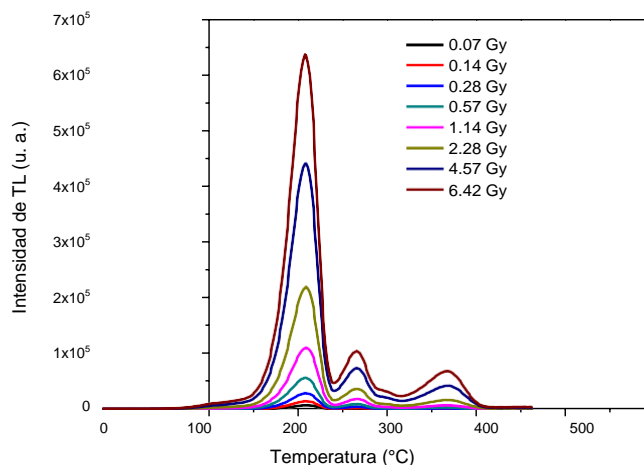


Figura 15. Respuesta de TL en función de la dosis de radiación de una muestra de LiF:DyCl_3 , sinterizada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h, al ser expuesta a radiación beta en un rango de dosis de 0.07-6.42 Gy.

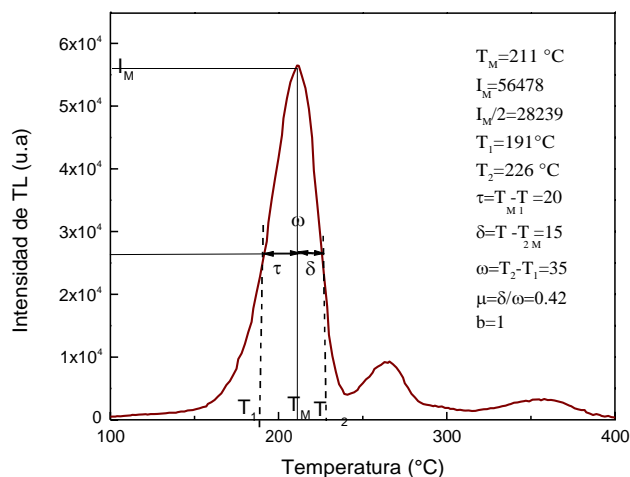


Figura 16. Análisis basado en la forma de la curva de brillo para determinar el orden de la cinética de los procesos involucrados en la TL del LiF:DyCl_3 , en base al método geométrico.

En la figura 17 se presenta la TL integrada en función de la dosis en el intervalo de 0.07 – 6.42 Gy de una pastilla de LiF:DyCl_3 expuesta a radiación beta. Puede observarse un comportamiento dosimétrico adecuado ya que incrementa en todo el intervalo al aumentar la dosis sin presentar indicios de saturación.

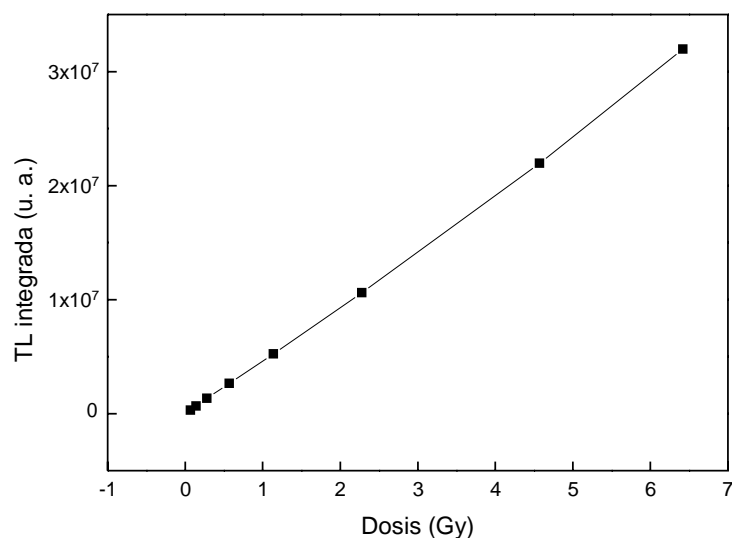


Figura 17. TL integrada en función de la dosis de irradiación en el rango de dosis de 0.07-6.42 Gy, de una pastilla de LiF:DyCl₃. La respuesta es lineal en el rango de 0.07 - 4.57 Gy con una tendencia a la superlinealidad para dosis mayores a 5 Gy.

Reusabilidad

En la figura 18a se muestran las curvas de brillo obtenidas en 15 ciclos sucesivos de irradiación lectura de una pastilla de LiF:DyCl₃ al ser expuesta a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta. La figura 18b presenta la gráfica correspondiente a la intensidad de la TL integrada normalizada, de cada curva de brillo obtenida en los 15 ciclos sucesivos de irradiación lectura de TL. Puede observarse que la gráfica de la termoluminiscencia integrada (TLI) contra el número de ciclos, refleja la estabilidad de la señal TL a partir del segundo ciclo con una variación de 8 % aproximadamente entre el segundo y el último ciclo de lectura irradiación. También se calculó la dosis mínima detectable mediante las lecturas de TL obtenidas en reusabilidad, resultando una dosis mínima de 0.19915 Gy. Este resultado nos indica la posibilidad de poder utilizar el material para el monitoreo y medición de radiación en el área de dosimetría clínica.

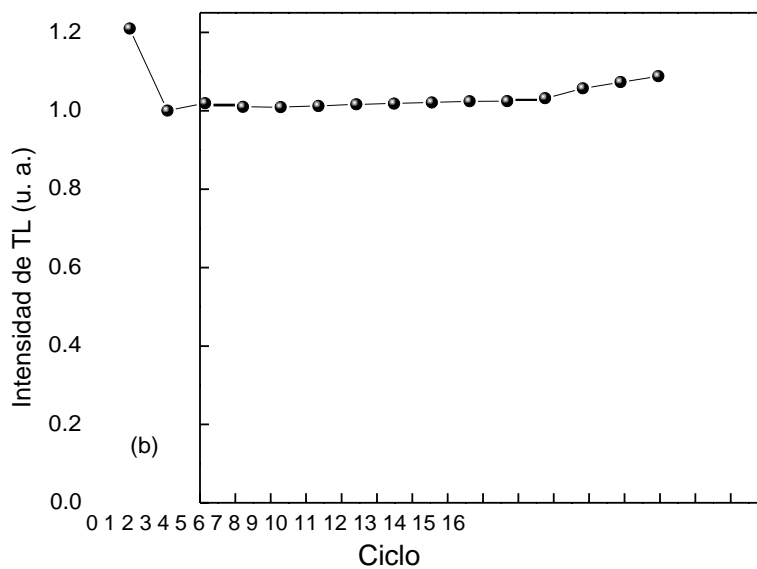
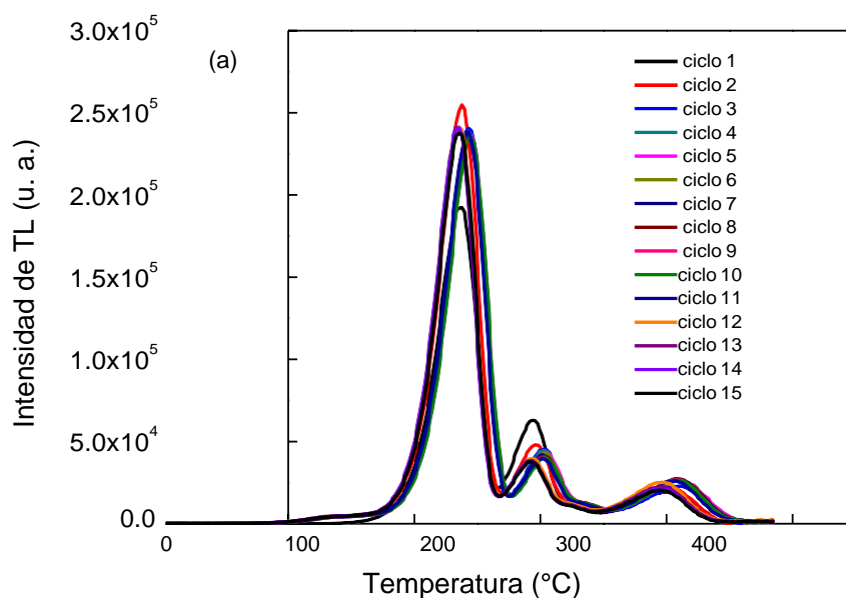


Figura 18. a) Curvas de brillo de una pastilla de LiF:DyCl_3 obtenidas en 15 ciclos sucesivos de irradiación-lectura termoluminiscente. b) TL integrada y normalizada en función de los ciclos sucesivos irradiación-lectura de una muestra de LiF:DyCl_3 expuesta a una dosis de 2.5 Gy de radiación beta.

Desvanecimiento de la Señal de TL

En la figura 19 se muestran las curvas de brillo de una pastilla de LiF:DyCl_3 , obtenidas dejando transcurrir diferentes lapsos de tiempo entre irradiación y la correspondiente lectura de TL (0 h a 48 h). En cada caso, la muestra fue expuesta a 0.5 Gy de radiación beta para obtener la curva termoluminiscente. Puede observarse que la señal del pico principal prácticamente muestra estabilidad. En la figura 20 se presenta la curva de decaimiento de la TL integrada de las curvas de brillo que se muestran en la figura 19. Puede observarse un desvanecimiento de aproximadamente 5 % en la primera hora, y una pequeña disminución en la señal de TL integrada en los siguientes tiempos de almacenamiento con tendencia a la estabilidad. El desvanecimiento de la señal de la TL integrada respecto a la primera hora y el último tiempo de almacenamiento corresponde al 7%.

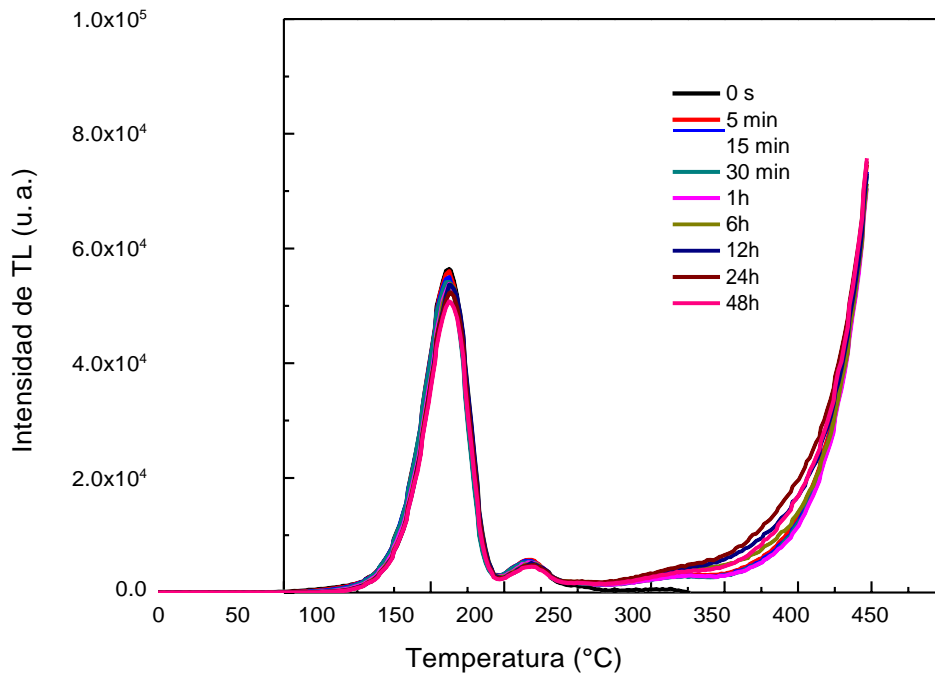


Figura 19. Curvas de brillo de LiF:DyCl_3 al ser expuesta a 0.5 Gy de radiación beta, obtenidas dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL.

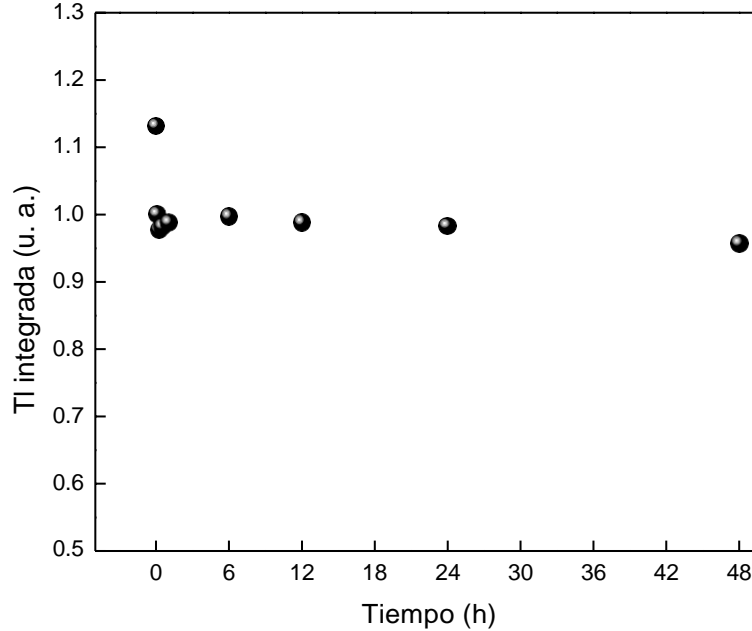


Figura 20. Curva de desvanecimiento de la TL integrada de LiF:DyCl₃, como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL.

En la figura 21 se muestra la curva de brillo de una pastilla de LiF:DyCl₃ comparada con la curva de brillo del dosímetro comercial TLD-100, expuestas a 0.57 Gy de radiación beta. Puede observarse que la intensidad termoluminiscente es menor que la intensidad del TLD-100, pero presenta una curva menos compleja, característica deseada para aplicaciones prácticas. En base a los resultados obtenidos, el LiF:DyCl₃ sintetizado mediante el método de co-precipitación utilizado en este trabajo, puede ser un material propuesto para dosimetría ambiental o personal con la ventaja que su síntesis es sencilla y económica a diferencia del método utilizado para obtener el TLD-100.

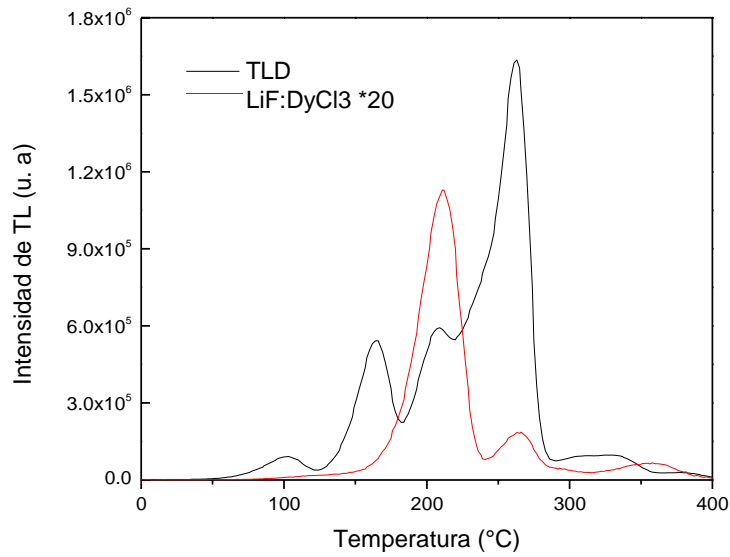


Figura 21. Curvas de brillo de una pastilla de LiF:DyCl₃ y el TLD-100 al ser expuestos a dosis de 0.57 Gy de radiación beta.

Pastillas de LiF:EuCl₃

Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de LiF:EuCl₃

En la figura 22 se muestra la imagen de MEB del polvo de LiF:EuCl₃ (1.5 % mol) obtenido por el método de co-precipitación y sinterizado a 750 °C durante 5 h. Puede observarse una morfología homogénea como cadenas cristalinas definidas, así como la formación de pequeños grumos blanquecinos. Estas estructuras presentan tamaños menores de 10 μm aproximadamente, de aspectos alargados.

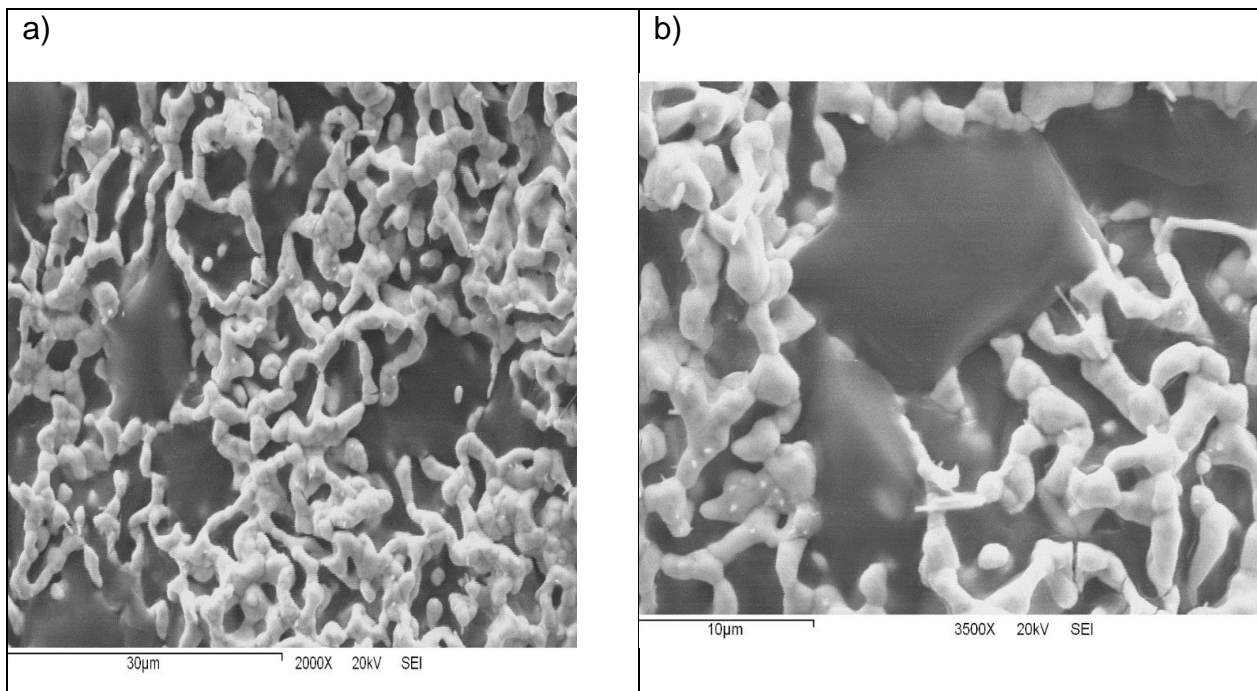


Figura 22. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de polvo de LiF:EuCl₃ (1.5 % mol) obtenido por el método de co-precipitación y sinterizado a 750 °C durante 5 h. La imagen de SEM tiene una amplificación de 2000 (a) y 3500 (b).

Caracterización Termoluminiscente de Pastillas de LiF:EuCl₃

A continuación se muestran los resultados de TL de Las pastillas de LiF:EuCl₃ (0.5, 1.0 y 1.5 % mol de dopante) que fueron tratadas térmicamente a 750 °C durante 5 h, y de una muestra de LiF comercial.

Termoluminiscencia

En la figura 23 se muestra la curva de brillo de una pastilla de LiF fabricada directamente a partir del reactivo comercial (sin el proceso de evaporación ni el tratamiento térmico), al exponerse a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta. Se puede observar una curva de brillo compleja que consta de varios máximos termoluminiscentes a distintas temperaturas, sin mostrar máximos de emisión de TL aislados.

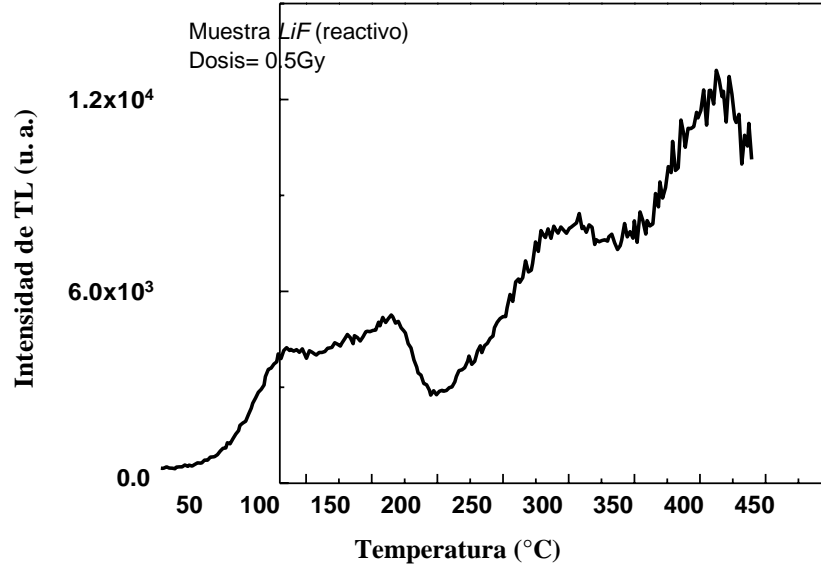


Figura 23. Curva de emisión termoluminiscente de una pastilla de LiF sin dopar obtenida con el polvo del reactivo de LiF comercial, al ser expuesta a 0.5 Gy de radiación beta.

En la figura 24 se muestran las curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de LiF dopadas con distintas concentración de EuCl_3 (0.5, 1.0, 1.5 % mol) y sinterizadas a 750 °C durante 5 h al ser expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta. En esta figura se observa una curva de brillo de TL bien definida para cada una de las muestras dopadas, cuya forma es prácticamente similar a la dopada con DyCl_3 . Se observa un máximo de emisión de TL principal alrededor de 230 °C al ser irradiadas con 0.5 Gy de partículas beta. El efecto del dopante sobre la forma de la curva de brillo puede observarse en la figura 25, además que la intensidad de la emisión de TL de las muestras dopadas aumentó más de 15 veces respecto a las no dopadas y la forma de la curva de brillo es distinta debido a las trampas generadas en la incorporación de dopante. La muestra de LiF con 1.5 % mol resultó la más eficiente en su respuesta de TL, por lo que se consideró esta la concentración de dopante adecuado para el resto del desarrollo de este trabajo.

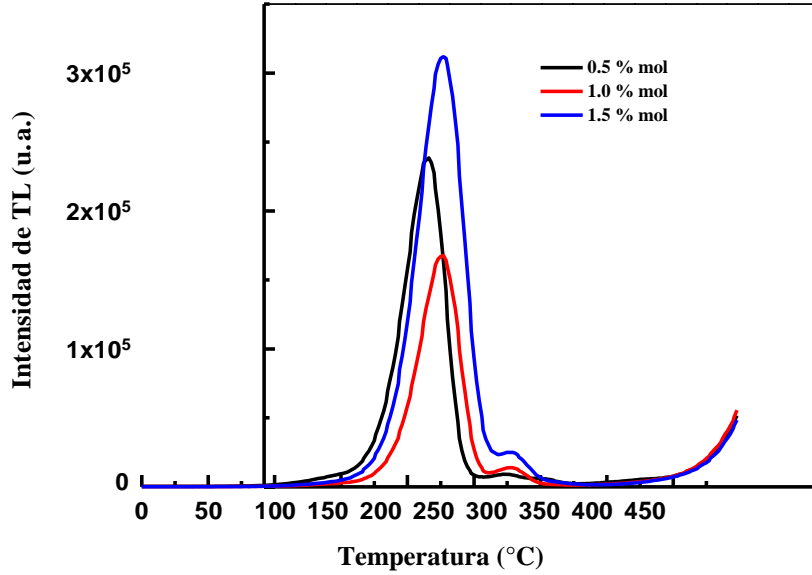


Figura 24. Curvas de brillo de las pastillas de LiF:EuCl₃ en distintas concentraciones 0.5, 1.0, 1.5 % mol expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.

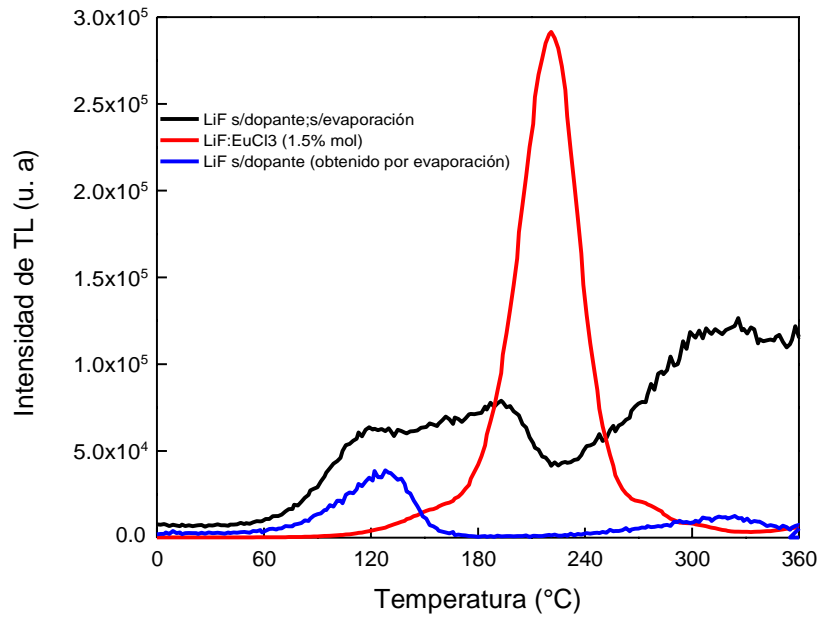


Figura 25. Comparativo de las curvas de brillo de muestras de LiF:EuCl₃ y LiF expuestas a la misma dosis de 0.5 Gy de radiación beta.

En la figura 26 se muestran las curvas de TL de tres lotes de muestras de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ (tres pastillas por cada lote) en la que se observan pequeños corrimientos de la intensidad y el máximo de TL entre lote y lote pero sin embargo la señal de TL entre muestras del mismo lote se observan muy similares lo que nos indican que la síntesis es reproducible. Los pequeños cambios en la señal pueden deberse a ligeras variaciones de masa o a variaciones al momento de llevar a cabo la fabricación de las pastillas debido al error natural al aplicar la presión para llevar a cabo la aglomeración del polvo en la prensa hidráulica.

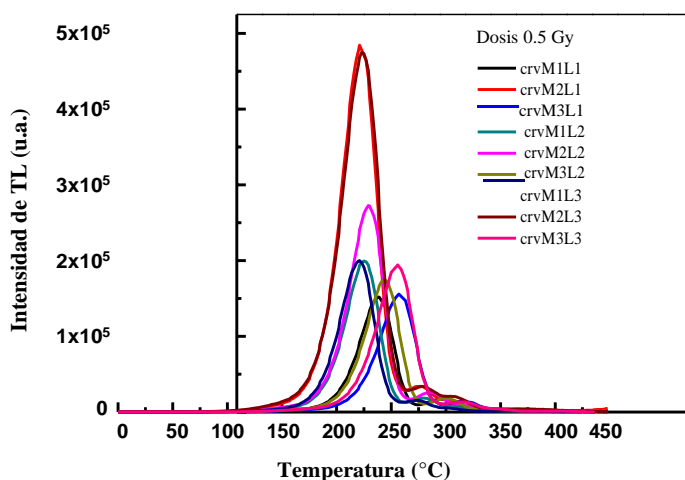


Figura 26. Pastillas de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ (1.5 % mol), sinterizadas a 750 °C durante 5 h, expuestas a una dosis de 0.5 Gy de radiación beta.

Dosimetría

En la figura 27a se muestran las curvas de brillo de TL de una pastilla de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ 1.5 % mol expuesta a distintas dosis de radiación beta, en el rango de 0.07 a 6.43 Gy. Puede observarse que la intensidad de la señal de TL aumenta al aumentar la dosis de irradiación. Así mismo se observa que la forma de la curva de brillo y la posición del máximo de TL no cambia al aumentar la dosis, lo que sugiere que los procesos termoluminiscentes siguen una cinética de primer orden. Lo anterior se confirma por el cálculo del factor geométrico (μ) en base a la curva de brillo del $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ que se muestra en la figura 27b. El factor geométrico calculado a partir de la curva de brillo obtenida al irradiar con 6.42 Gy es $\mu=0.43$ (Pagonis y col., 2006; Furetta y Weng, 1998).

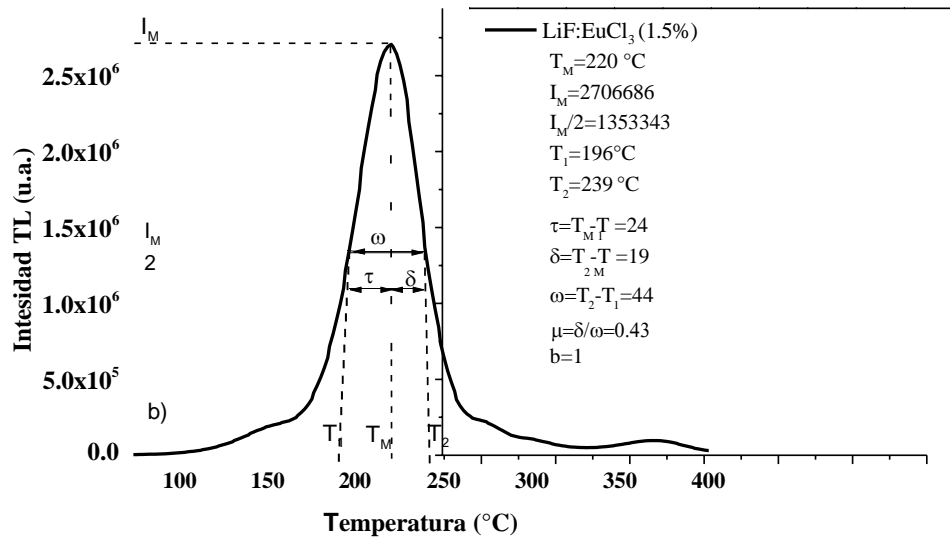
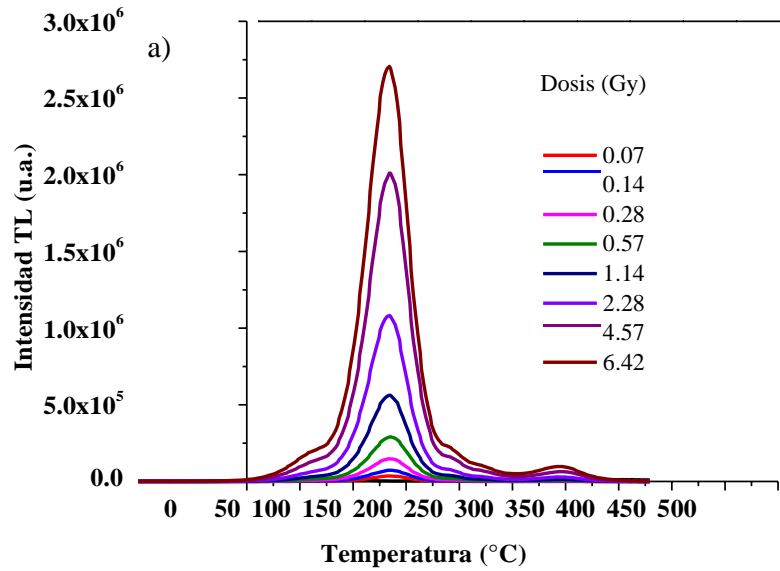


Figura 27. a) Respuesta de TL en función de la dosis de radiación de una muestra de LiF:EuCl₃ 1.5 % mol, sinterizada a 750 °C durante 5 h, al ser expuesta a radiación beta en un rango de dosis de 0.07-6.42 Gy. b) Análisis basado en la forma de la curva de brillo para determinar el orden de la cinética de los procesos involucrados en la TL, en base al método geométrico.

En la figura 28 se presenta la TL integrada en función de la dosis de una pastilla de LiF:EuCl₃ (1.5 % mol) expuesta a radiación beta. Se puede observar una respuesta de TL lineal en el rango de dosis de 0.07 – 6.42 Gy, sin presentar indicios de saturación en el rango de dosis estudiado, lo cual es deseable en la dosimetría de radiación.

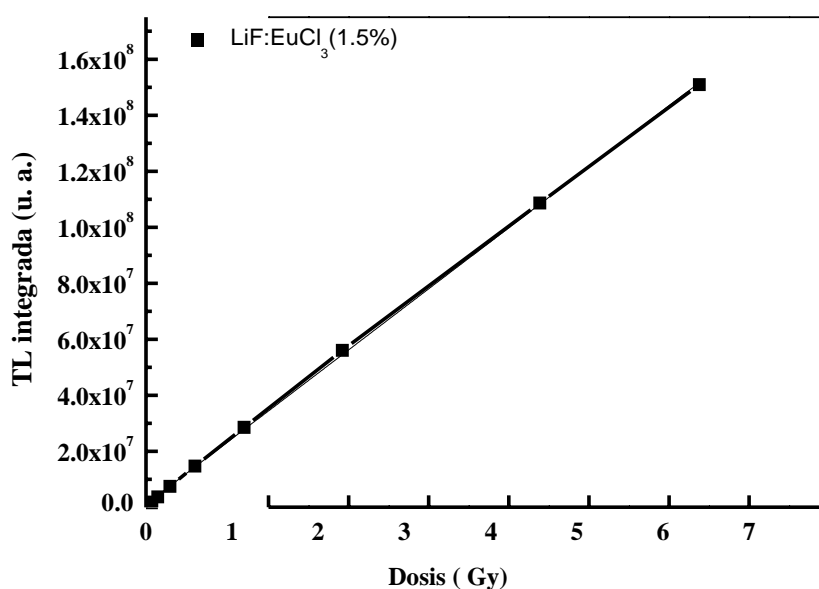


Figura 28. TL integrada en función de la dosis de radiación beta, de una muestra de LiF:EuCl₃. Puede observarse una relación lineal en el rango de dosis de 0.07-6.42 Gy, con un coeficiente de regresión de R=0.99.

Reusabilidad

Para estudiar la reusabilidad de las muestras, se consideraron quince lecturas de TL sucesivas a una dosis de 0.5 Gy. Los resultados se muestran en la figura 29a). Puede observarse una disminución de la señal de TL conforme se mide en cada ciclo. La figura 29b muestra la TL integrada de cada una de las curvas de brillo obtenidas en cada ciclo y se observa una variación de alrededor del 17 % entre el primer y el último ciclo. Sin embargo, la señal termoluminiscente

tiende a estabilizarse en los últimos 3 ciclos. La dosis mínima detectable para el $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ es de 1.51 mGy, resultando un material altamente sensible a dosis bajas de radiación.

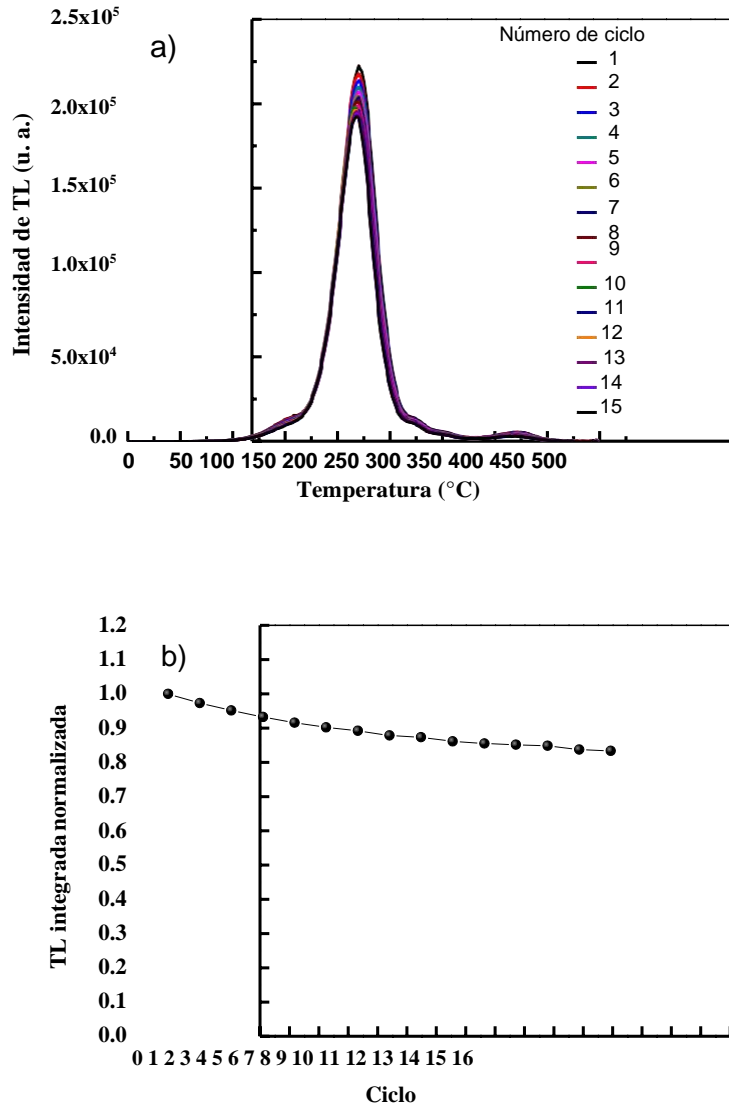


Figura 29. a) Curvas de reusabilidad en 15 ciclos a una dosis de 0.5 Gy. b) TL integrada de las curvas de brillo de una pastilla de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ 1.5 % mol, sinterizada a 750 °C durante 5h

Desvanecimiento de la Señal de TL

En la figura 30a se muestra el decaimiento de las curvas de TL de una pastilla de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ para cada tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura termoluminiscente. La dosis de radiación fue de 0.5 Gy en condiciones de obscuridad en intervalos de 0.083 a 96 h. La figura 30b

muestra la TL integrada normalizada y se observa un desvanecimiento importante en los primeros tiempos, seguido de un desvanecimiento menor al 10% en el rango de 12 a 96 h por lo que más del 80 % de la señal permanece en el intervalo de tiempo estudiado.

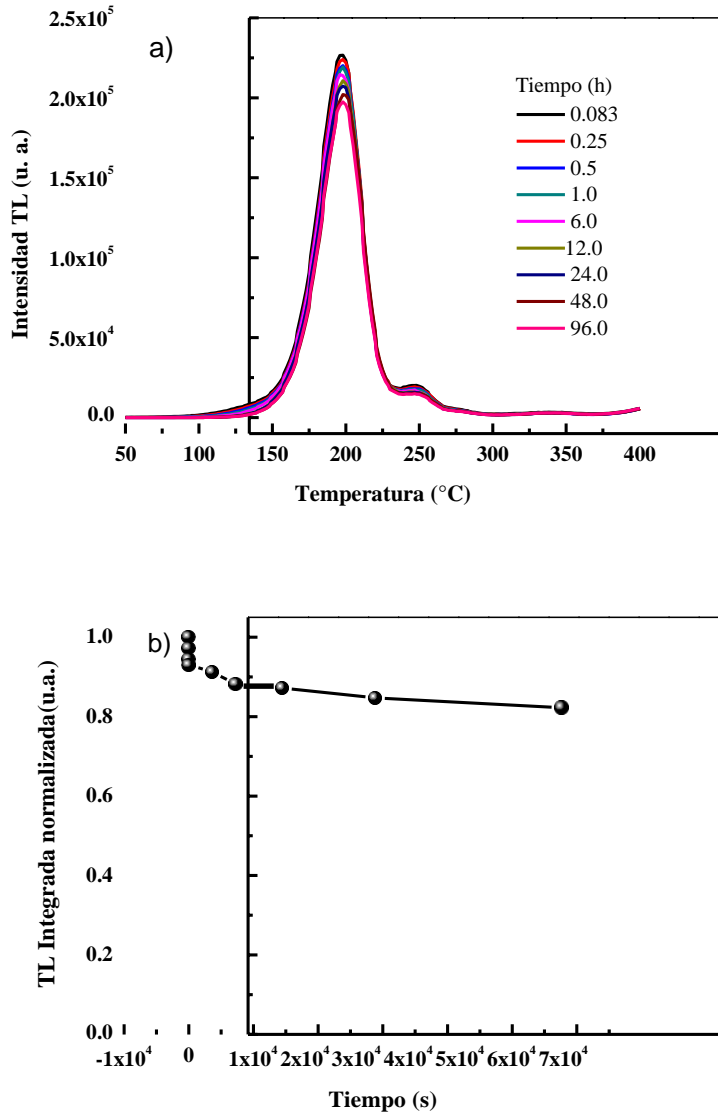


Figura 30. a) Muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL. b) Decaimiento de las curvas de TL integrada normalizada. Los resultados de (a y b) son de una pastilla de $\text{LiF}:\text{EuCl}_3$ sinterizada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h, como función del tiempo. Pevio a cada lectura de TL, las muestras fueron expuestas a 0.5 Gy de radiación beta.

La figura 31 muestra una comparación entre diferentes curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de LiF, en la que se observa la respuesta de TL de la muestra de LiF:EuCl₃, LiF:DyCl₃ obtenidas mediante el método de co-precipitación y sinterizado (CP-S) y el dosímetro comercial TLD 100. Todas las muestras fueron expuestas a 0.5 Gy de radiación beta. La curva de brillo de las pastillas de LiF dopadas con Eu y Dy presentan diferencia en la intensidad de la emisión termoluminiscente con una forma de la curva de brillo similar, un máximo de emisión de TL principal alrededor de los 230 °C. La intensidad de la señal de TL del dosímetro si bien es más intensa que las muestras dopadas, la curva de brillo es más compleja. La curva de TL de la pastilla de LiF:EuCl₃ 1.5% mol comparada con el dosímetro comercial TLD-100, muestra una intensidad alrededor del 6 veces menor a una misma dosis de 0.5 Gy. En la tabla 1 se muestra un resumen con algunos de los resultados obtenidos en este trabajo del LiF: DyCl₃ y el LiF:EuCl₃. Ambos materiales muestran características deseables como posibles detectores de radiación ionizante, además el método de síntesis utilizado en este trabajo permite obtener de manera fácil y sencilla fósforos para ser aplicados en el área de la dosimetría personal y clínica.

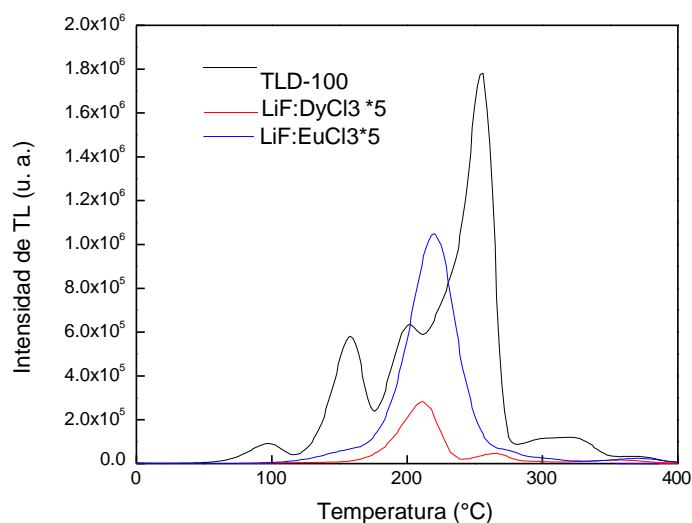


Figura 31. Curvas de brillo de una pastilla de LiF:EuCl₃ (1.5 % mol), LiF:DyCl₃ (1% mol) y el dosímetro comercial TLD 100, al ser expuestas a una dosis de 0.5 Gy con radiación beta.

Tabla 1. Resultados obtenidos de la caracterización termoluminiscente de pastillas de LiF:DyCl₃ y LiF:EuCl₃ tratadas térmicamente a 700 y 750 °C respectivamente, durante 5 h.

	LiF:DyCl ₃	LiF:EuCl ₃
Posición del pico dosimétrico	~212 °C	~220°C
Factor geométrico (μ)	0.42	0.43
Reusabilidad (% de variación de la TL integrada)	8%	17%
Dosis mínima (mGy)	199.15	1.51
Linealidad (Gy)	0.07 - 5	0.07- 6.42
Fading (hasta 96 h)	< 10%	< 10%

CONCLUSIONES

Se sintetizaron fósforos termoluminiscentes de LiF:X ($\text{X}=\text{DyCl}_3$ y EuCl_3) utilizando un método de co-precipitación y sinterizado, el cual es un método más sencillo en relación a otros métodos de preparación de materiales luminiscentes.

Las curvas de emisión termoluminiscente de pastillas de LiF:EuCl_3 dopadas con una concentración de 1.5 % mol tratadas térmicamente a 750 °C durante 5 h, son las que exhiben curvas de brillo más eficientes, aunado a una forma más simple y definida comparada con la del dosímetro comercial TLD-100. La muestra de LiF:DyCl_3 con mejor característica termoluminiscente fue la dopada con 1 % mol tratada térmicamente a 700 °C durante 5 h.

La posición del máximo de emisión termoluminiscente de TL del pico principal en ambas muestras (LiF:DyCl_3 y LiF:EuCl_3) corresponde a 230 °C, característica deseable en los materiales propuestos para dosimetría termoluminiscente. La pastilla dopada con EuCl_3 muestra mayor sensibilidad termoluminiscente comparada a la muestra dopada con DyCl_3 . La intensidad de la respuesta termoluminiscente incrementó al aumentar la dosis de radiación en ambas muestras. La TL integrada del LiF:EuCl_3 muestra una respuesta lineal en todo el rango de dosis estudiado (0.07 a 6.42 Gy de radiación beta) sin indicios de saturación. En la muestra de LiF:DyCl_3 se observa un comportamiento lineal hasta los 5 Gy.

El factor geométrico en base a la forma de la curva de brillo del LiF:DyCl_3 fue de 0.42 y del LiF:EuCl_3 0.43, lo que sugiere que el proceso de termoluminiscencia en ambos materiales sigue una cinética de primer orden. El desvanecimiento de la señal termoluminiscente entre las 12 h hasta las 96 h de espera entre la irradiación y la lectura de TL en ambos materiales fue menor al 10 % con tendencia a la estabilidad de la señal de TL.

Ambas muestras dopadas presentan buena reusabilidad dentro de los quince ciclos sucesivos de irradiación-lectura, una variación del 17 % entre el primer y el último punto para el LiF:EuCl_3 y sólo el 8 % de variación entre el segundo y el último punto para la muestra dopada con DyCl_3 . Este resultado podría mejorarse en un estudio posterior aplicando antes calentamientos o aplicando una dosis de radiación antes de la medición de TL. Los resultados

representan evidencia experimental de que los materiales obtenidos son promisorios para fines dosimétricos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Se requiere llevar a cabo, un estudio que complemente este trabajo para conocer de manera más detallada sus propiedades termoluminiscentes y capacidades dosimétricas. Este estudio debería incluir, por ejemplo: deconvolución de las curvas de brillo de LiF:DyCl_3 para obtener los parámetros cinéticos, estudio de la respuesta a radiaciones de otros tipos (gamma, ultravioleta, partículas alfa, rayos X), respuesta con la energía, estabilidad de la TL a tiempos más largos, mejorar la reusabilidad de las muestras y reproducibilidad con tratamientos térmicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams D. M., Raynor J.B. Química inorgánica práctica avanzada. Reverté. 5-11 (1966).

Azorín N. J. Estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los principales materiales dosimétricos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana, 30 (1993).

Badilla A. A. Caracterización termoluminiscente de compuestos tipo espinela. Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora, 26-28 (2014).

Botter J. L. Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their applications to retrospective dosimetry. Tesis Doctoral. Risø National Laboratory, Roskilde (2008).

Bustamante G. A., Castro A. I. Síntesis y caracterización como dosímetros termoluminiscentes de nuevos Fósforos de Li_2SO_4 : X (Eu, Dy). Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora. 25-26 (2015).

Cameron J. R., De Werd L., Wagner J., Wilson C., Doppke K., Zimmerman D. Stability of the increased sensitivity of LiF as a function of temperature. Proc. Solid St. Chem. Radiat. Dosim. Med. Biol. STI-PUB-138 IAEA, Vienna, (1967).

Cameron J. R., Suntharalingam N., Kenney N. Electroluminescent dosimetry. The University of Wisconsin Press, Madison (1968).

Cameron J. R., Zimmerman D., Bland R. Electroluminescent radiation dosimetry utilizing LiF. Proc. 1 st Int. Conf. Lumin. Dosim. Standford (1965).

Chang R. Química. Décima edición Mc Graw Hill., México, D.F. (2010).

Chang R., Colleague W., Química, M.H.I.E.S.A. d C.V. Ed México. 150 (2010).

Claffy E. W., Klick C. C., Attix F. H. Thermoluminescence processes and color centers in LiF. Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim. Gatlinburg. (1968).

Cuellar, M. G. & Augusto, A. (2011). Estudio de Termoluminiscencia Termo trasferida en Fluoruros Dobles de Potasio Dopados en Terbio y sus Aplicaciones (Doctoral Disertación).

Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F. Thermoluminescence as a research tool. Science.117, 343-349 (1953).

Furetta C., Weng, Pao-chen. Operational thermoluminescence dosimetry. Word Scientific. (1998).

Furetta, C. Handbook of thermoluminescence. World Scientific, Singapore. (2003).

García-Haro. A. R. Fabricación de nuevos fósforos de compuestos LiF para aplicaciones en detección y dosimetría de radiaciones. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. México. 21 (2007).

García-Haro A. R., Bernal R., Kitis G., Castaño V. M., Barboza-Flores M., Cruz-Vázquez C. Fabrication and characterization of new LiF:Eu³⁺ sintered phosphors exposed to beta particles. Radiation Effects & Defects in Solids. 162, Nos. 10–11, 715–721 (2007).

Greenpeace. Conceptos Básicos Sobre Radiactividad. Campaña Energía. Argentina. (2005).

Housecroft C. E., Sharpe A. G. Inorganic Chemistry. P. E. Limited Ed. 2da ed. 316 (2005).

Iriqui G. L. Luminiscencia térmica y ópticamente estimulada de nuevos fósforos de ZnO. Tesis de Maestría, Universidad de Sonora, México (2011).

Kristianpoller N., Shmilevich A., Weiss D., Chen R. Irradiation effects in LiF:Eu³⁺. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 166±167. 556±560 (2000).

Lee J. I., Kim J. L., Chang S. Y., Chung .S., Choe S. Developments in the synthesis of LiF:Mg,Cu,Na,Si TL material. Radiation Protection Dosimetry 108 (1), 79-83 (2004).

Lee J. I., Kim J. L., Chang S. Y., Chung K. S., Choe H. S. Dosimetric properties of the newly developed KLT-300 (LiF:Mg,Cu,Na,Si) TL detector. Radiation Measurements 38, 439-442 (2004).

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

McKeever, S. W., Moscovitch, M., & Townsend, P. D. (1995). Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses.

Matveev A. N. Física molecular, Editorial Mir Moscú. 350-355 (1987).

Mayagoitia B. J. J. Tecnología e ingeniería de materiales. Ed. McGraw-Hill Interamericana. 15-45 (2004).

McKeever S. W S., Moscovitch M., Townsend P. D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Publishing (1995).

McKeever SWS. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press. England. 868 (1985).

Nagpure I. M., Saha S., Dhoble S. J. Photoluminescence and thermoluminescence characterization of Eu³⁺ and Dy⁺³ –activated Ca₃(PO₄)₂ Phosphor. Journal of Luminescence. 898-905 (2009).

Numan S., Najlaa D. A, Sami S. H. Thermoluminescence of gamma rays irradiated LiF nanocubes doped with different elements. *Journal of Luminescence* 161, 313–317 (2015).

Pagonis V., Kitis G., Furetta C. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer (2006).

Preciado F.S.L. Caracterización dosimétrica de diamantes crecidos por los métodos HPHT y CVD, previamente expuestos a partículas beta y ultravioleta. Tesis Doctoral. Universidad de Sonora, (2010).

Rabin C., Giordano M. Principios de detección de radiación. Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 10-18, (2014).

Schulmann J. H. Survey of luminescence dosimetry. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim. USAEC CONF-650637, NTIS, Springfield, (1965).

Seth, P., Swati, G., Haranath, D., Rao, S. M. D., Aggarwal, S. A photoluminescence, thermoluminescence and electron paramagnetic resonance study of EFG grown europium doped lithium fluoride (LiF) crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 53-61 (2018).

Shoushtari, M. K., Zahedifar, M. Author, Sadeghi, E. Preparation and thermoluminescent dosimetry features of high sensitivity LiF:Mg,Ce phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 887(11), 128-132 (2018).

Singh, R. Kainth, H.S. Effect of heating rate on thermoluminescence output of LiF: Mg, Ti (TLD-100) in dosimetric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 426, 22-29 (2018).

Smith W. F. Ciencia e ingeniería de materiales. Tercera edición. Aravaca, Madrid, 15-73 (2004).

Vallejo M. A., Sosa M. A., Villalobos M. L., Azorín J. C., Navarro R., Encarnación E., Díaz L. A. Thermoluminescent response and kinetic parameters of Eu³⁺ doped LiF crystals exposed to X-rays. *Journal of Luminescence* 182, 160–165 (2017).

Vallejo, M. A., Rivera, E., Azorín, J. C., Bernal, J., Camacho, C., Navarro, R., Encarnación, E. K., Díaz-Torres, L. A., Sosa, M. A. Effect of synthesis temperature on morphological and luminescent properties of lithium fluoride crystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17, Issue 8, 5612-5616 (2017).

Yahyaabadi F., Torkzadeh F., Torkzadeh D., Rezaei O., Rezaei D. Characteristics of thermoluminescence LiF:Mg,Cu,Ag Nanophosphor. *Radiation Protection Dosimetry* 37 (2018).

Yahyaabadi, A., "<https://www.scopus.com/>" Rezaei O., Hosseini P. M. Effect of dopants on the TL response of the new LiF:Mg,Cu,Ag material. *Radiation Physics and Chemistry* 148, 121-124 (2018).