



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLIMEROS Y MATERIALES

“EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DE CaSO_4 ”

TESIS

Que para obtener el título de:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Ing. Erica Alicia García González

Director de tesis

Dra. Catalina Cruz Vázquez

Co-directora de tesis:

Dra. Alma Ruth García Haro

Hermsillo, Sonora

Octubre, 2019

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

APROBACIÓN DE TESIS

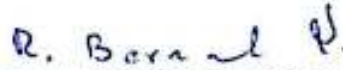
Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de ERICA ALICIA GARCÍA GONZÁLEZ han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dra. Catalina Cruz Vázquez
(Presidente)



Dra. Alma Ruth Garcia Haro
(Secretaria)



Dr. Rodolfo Bernal Hernández
(Sinodal)



Dra. Lorena Armenta Villegas
(Sinodal)



Dr. Pedro Salas Castillo
(Sinodal Externo)

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría e investigación en sus instalaciones. Igualmente, a la Dra. Catalina Cruz Vázquez, el Dr. Rodolfo Bernal Hernández y la Dra. Alma Ruth Garcia Haro por su guía, apoyo y enseñanzas en el desarrollo del trabajo de investigación, así como también a M. C. Abner Iván Castro Campoy y compañeros del área de estado sólido por su apoyo estos dos años.

A toda familia por todo el apoyo que me brindaron.

A mis amigos Tadeo y Rocío por su apoyo y compañía.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	4
2. OBJETIVOS	7
3. ANTECEDENTES	8
3.1. Sólidos cristalinos	8
3.1.1. Vectores de traslación	8
3.1.2. Base, celda primitiva y estructura cristalina	9
3.1.2.1. Defectos puntuales	11
3.1.2.2. Defectos intrínsecos	12
3.1.2.3. Defectos extrínsecos o de impurezas	13
3.1.2.4. Defectos por radiación ionizante	14
3.2. Teoría de bandas	16
3.3. Luminiscencia	18
3.4. Termoluminiscencia	21
3.4.1. Análisis matemático	23
3.4.2. Cinética de primer orden	26
3.4.3. Cinética de segundo orden	29
3.4.4. Cinética de orden general	32
3.5. Dosimetría termoluminiscente	34
3.5.1. Aplicación	36
3.5.1.1. Monitoreo ambiental	36
3.5.1.2. Protección personal	37
3.5.1.3. Medicina	38
3.5.1.4. Retrospectiva	39
3.5.1.5. Alta dosis	39

3.5.1.6. Espacial	40
3.6. Efecto el tamaño de partícula en termoluminiscencia	40
3.6.1. CaSO ₄	41
4. ESTUDIO EXPERIMENTAL	44
4.1. Materiales	44
4.2. Método experimental	44
4.2.1. Síntesis	44
4.2.1.1. Prensado de pastillas	45
4.2.1.2. Tratamiento térmico (TT)	45
4.2.1.3. Molienda y prensado de pastillas	45
4.2.2. Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido	47
4.2.2.1. Distribución del tamaño de partícula	48
4.2.3. Caracterización estructural de difracción de rayos X	48
4.2.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia	48
4.2.5. Caracterización termoluminiscente y luminiscencia persistente	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	50
5.1. Síntesis de CaSO ₄	50
5.2. Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido	51
5.2.1. Distribución del tamaño de partícula	52
5.3. Caracterización estructural de difracción de rayos X	55
5.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia	59
5.5. Caracterización termoluminiscente	61
5.5.1. Efecto de molienda	61
5.5.2. Reproducibilidad	66
5.5.3. Reusabilidad	69
5.5.4. Dosimetría	71
5.5.5. Desvanecimiento de la señal	73
5.6. Caracterización por luminiscencia persistente o <i>afterglow</i> (AG)	75

5.6.1. Reusabilidad	75
5.6.2. Dosimetría	76
5.6.3. Determinación de tiempo de vida media	77
6. CONCLUSIONES	80
7. PERSPECTIVAS	83
8. BIBLIOGRAFÍA	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	La estructura cristalina está formada por el acoplamiento de a) la base a cada punto de red a b) la red espacial. Al observar c) la estructura cristalina se pueden identificar las bases y por consecuencia la red cristalina.	10
Figura 2	Celda primitiva de una red espacial tridimensional.	10
Figura 3	Puntos de red de una red espacial bidimensional.	11
Figura 4	Representación gráfica de los defectos a) Schottky y b) Frenkel en un cristal.	13
Figura 5	Representación gráfica de los defectos a) intersticial y b) sustitucional en un cristal.	14
Figura 6	Representación gráfica de los centros V , V_k y V_3 .	15
Figura 7	Representación gráfica del proceso de sobreposición de niveles de energía.	17
Figura 8	Diagrama de bandas de energía del fenómeno de fluorescencia.	19
Figura 9	Diagrama de bandas de energía del fenómeno de fosforescencia.	20
Figura 10	Curva de brillo con varios máximos a diferentes intensidades de TL.	22
Figura 11	Representación gráfica del proceso de termoluminiscencia: a) irradiación y almacenamiento; b) calentamiento.	23
Figura 12	a) Proceso de liberación de cargas y b) proceso de recombinación.	26
Figura 13	Representación gráfica de la ecuación 3.11.	28
Figura 14	Respuesta de curvas de brillo de cinéticas de primer orden (I) y segundo orden (II).	31
Figura 15	a) Agitador magnético marca Corning modelo PC-420D, b) bomba aspiradora modelo VE-11 marca Lab. Companion, c) horno de vacío Cole-Parmer StableTem, d) prensa hidráulica marca Carver modelo 4350 L, e) mufla Thermo Scientific Thermolyne 1300, f) Molino de bolas Pulversitte 6 marca Fritsch.	47
Figura 16	Espectrofluorímetro marca Horiba modelo Fluorolog.	49

Figura 17	Equipo Risø TL/OSL modelo TL-DA-20 equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr con un carrusel en su interior.	49
Figura 18	Pastilla de polvo de CaSO_4 molido durante 6 minutos.	50
Figura 19	Imágenes obtenidas por MEB de polvo de CaSO_4 , con tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a) sin moler, b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos de tiempo de molienda, con una amplificación de 1000X.	51
Figura 20	Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de muestras de CaSO_4 a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda del lote 5.	53
Figura 21	Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de muestras de CaSO_4 a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda del lote 9.	54
Figura 22	Comparación del patrón de difracción de rayos X de una muestra de CaSO_4 TT a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas y 6 minutos de tiempo de molienda con la referencia CaSO_4 <i>anhidrita</i> (PDF #01-072-0916).	56
Figura 23	Comparación de los patrones de difracción de rayos X de muestras de CaSO_4 TT a 700 durante 9 horas sin moler y 6 minutos de tiempo de molienda.	58
Figura 24	Espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 330\text{ nm}$) fotoluminiscente de CaSO_4 con TT a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas en atmosfera de aire a) sin moler y tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos.	60
Figura 25	Curvas de brillo de polvos de CaSO_4 , TT a a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $900\text{ }^\circ\text{C}$, sin moler y con distintos tiempos de molienda expuestos a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.	63
Figura 26	Curvas de brillo de pastillas de CaSO_4 , TT a a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $900\text{ }^\circ\text{C}$, sin moler y con distintos tiempos de molienda expuestos a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.	65
Figura 27	Curvas de brillo de pastillas de distintos lotes de CaSO_4 , con TT a $700\text{ }^\circ\text{C}$, a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos y expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.	67
Figura 28	Curvas de brillo de pastillas de distintos lotes de CaSO_4 , con TT a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2	68

	minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos y expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.	
Figura 29	TLI normalizada de CaSO ₄ , a) 700 °C y 900 °C durante 9 horas y b) con un segundo TT a 150 °C durante 2 horas obtenidas durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy de partículas beta.	70
Figura 30	a) Curvas de brillo de CaSO ₄ TT700, M6 expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.06 Gy a 8.0 Gy.	71
Figura 31	TL integrado en función de la dosis de CaSO ₄ TT700, M6 en el intervalo de dosis de 0.06 Gy hasta 8.0 Gy.	72
Figura 32	a) Curvas de brillo, dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL y b) respuesta de TLI normalizada en función del tiempo de CaSO ₄ TT700, M6 con dosis a 1.0 Gy de radiación beta.	74
Figura 33	AGI normalizada de CaSO ₄ TT700, M6, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16.0 Gy de partículas beta.	75
Figura 34	a) Curvas de AG de CaSO ₄ TT700, M6 expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.25 Gy a 128.0 Gy.	76
Figura 35	AG integrado en función de la dosis de CaSO ₄ TT700, M6 en el intervalo de dosis de 0.25 Gy hasta 128.0 Gy.	77
Figura 36	Curva de AG de CaSO ₄ (TT700, M6) y curvas de ajuste exponencial considerando 1 trampa (rojo) y 2 trampas (azul) obtenidos en <i>Origin</i> .	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Diferentes fenómenos de luminiscencia y su método de excitación.	18
Tabla 2	Características generales de TLDs comerciales disponibles.	38
Tabla 3	Resultados estadísticos de la distribución de partícula de muestras sin moler y 6 minutos de molienda.	54

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo un estudio sobre la influencia del tamaño de partícula en las propiedades termoluminiscentes de CaSO_4 expuesto a irradiación con partículas beta. Las muestras de CaSO_4 fueron sintetizadas por un método de precipitación química simple y amigable con el medio ambiente. El polvo se comprimió para formar pastillas, las cuales fueron tratadas térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente fueron sometidas a una molienda durante 2, 4 y 6 minutos en un molino de bolas, y parte del polvo obtenido se comprimió de nuevo para volver a formar pastillas. La distribución del tamaño de partícula fue obtenida a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido, indicando que el tamaño de partícula disminuyó, desde los $18\text{ }\mu\text{m}$ que presentaron las muestras sin moler, hasta los $1.5\text{ }\mu\text{m}$ que presentaron las muestras con mayor tiempo de molienda (6 minutos). Las muestras en forma de pastilla que fueron tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y molidas durante 6 minutos fueron las que presentaron mayor estabilidad, y son las que se caracterizaron completamente. Los estudios de difracción de rayos X mostraron que estas muestras presentaron la estructura de CaSO_4 *anhidrita*. Las muestras de CaSO_4 tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ sin moler y las molidas 6 minutos presentaron curvas de brillo complejas con al menos tres máximos situados aproximadamente a $90\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, se observó que la intensidad de TL del máximo que se presenta a aproximadamente $90\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta al disminuir el tamaño de partícula, mientras que la intensidad de TL de los máximos que aparecen a mayores temperaturas disminuye. La muestra de CaSO_4 molida durante 6 minutos experimentó un desvanecimiento mayor al 80% al alcanzar las 24 horas de espera entre irradiación-lectura. Estas muestras presentaron una buena reproducibilidad de

la luminiscencia persistente en diez ciclos sucesivos de irradiación lectura, con una respuesta lineal desde los 16.0 Gy hasta los 64.0 Gy. Los resultados de luminiscencia persistente mostraron que este material presenta características promisorias para su aplicación en dosimetría de tiempo real, en medicina en el área de radioterapia.

ABSTRACT

In this work, a study was carried out on the effect of particle size on the thermoluminescence properties of CaSO_4 exposed to beta particle irradiation. CaSO_4 samples were synthesized through a simple and environmentally friendly chemical precipitation method. The powder was compressed to form pellets, which were annealed at 700 °C and 900 °C, and subsequently subjected to milling for 2, 4 and 6 minutes in a ball mill, and part of the powder obtained was recompressed to form pellets again. The particle size distribution obtained from scanning electron microscopy images, indicates that the particle size decreased, from 18 μm of unmilled samples, to 1.5 μm from samples with longer milling time (6 minutes). Pellet-shaped samples were annealed at 700 °C milled for 6 minutes presented the greater stability and were fully characterized. X-ray diffraction studies showed that the samples presented the structure of CaSO_4 *anhydrite*. Unmilled CaSO_4 samples annealed at 700 °C and samples milled for 6 minutes exhibit complex glow curves with at least three maxima located at approximately 90 °C, 200 °C and 300 °C. However, it was observed that the TL intensity of the maximum located at 90 °C increases when decreasing the particle size, while the TL intensity of the other maxima located at higher temperatures diminishes. CaSO_4 milled for 6 minutes experienced a fading greater than 80% upon reaching 24 hours after the irradiation. These samples showed good afterglow stability with a linear response from 16.0 Gy up to 64.0 Gy. This material has promising afterglow characteristics for its application in real-time dosimetry, in medicine in the area of radiotherapy.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la década de 1950 se han reportado resultados sobre variantes de CaSO_4 con propiedades termoluminiscentes favorables para dosimetría de radiaciones (Ingle *et al.*, 2008; Yamashita *et al.*, 1971). El fosforo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sintetizado por el método reportado por Yamashita *et al.* en 1971 es utilizado en varios países como dosímetro para monitoreo ambiental y personal debido a una curva de brillo simple, bajo desvanecimiento y una alta sensibilidad, al menos 30 veces mayor al TLD-100. (Salah, 2015; Wani *et al.*, 2013; Bhatt, 2014). Las propiedades termoluminiscentes de CaSO_4 y sus derivados dopados sintetizados por distintos métodos, que generalmente emplean ácido sulfúrico, han sido estudiadas ampliamente durante décadas (Wani *et al.*, 2013; Ingle *et al.*, 2008; Junot *et al.*, 2014).

En la literatura se pueden encontrar estudios de la respuesta de termoluminiscencia de SiO_2 donde los autores observaron que la intensidad de TL se ve afectada por cambios en el tamaño de partícula del material (Siti *et al.*, 2015; Barbosa de Carvalho *et al.*, 2010). También existen reportes de NaCl, LiF y aftitalita ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) donde la intensidad de TL y por consecuencia la sensibilidad del material es dependiente del tamaño de partícula (Yüce y Engin, 2015; Elashmawy, 2018; Discroll y McKinlay, 1981; Sahare y Saran, 2018).

En la literatura se pueden encontrar estudios sobre la síntesis de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, el cual es tamizado o sometido a un proceso de molienda para obtener diferentes intervalos de tamaño de partícula con una posterior irradiación con radiación gamma o ultravioleta, en los que se reporta que la intensidad de TL del máximo principal en la curva de brillo se ve afectado significativamente por el tamaño de partícula

(Shastri y Kher, 1979; Lakshmanan *et al.*, 1988; Kása, 1990; Prokic, 1991; Halperin, 2000; Lakshmanan *et al.* 2002).

El Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales (GIMM-UNISON) de la Universidad de Sonora, ha reportado resultados promisorios para el uso de CaSO_4 en el área de dosimetría de radiaciones con un método de precipitación química sencillo y amigable con el medio ambiente, el cual no involucra el uso de ácido sulfúrico. Además, el material sintetizado por este método presenta la propiedad de aglomeración, dando la oportunidad de fabricar pastillas sin la necesidad de un material aglomerante (Bernal *et al.* 2008; Garcia-Haro *et al.*, 2016; Castro-Campoy *et al.*, 2019).

En la literatura no existen estudios del efecto de tamaño de partícula sobre la respuesta termoluminiscente de CaSO_4 sin dopantes. Adicionalmente, en la mayoría de los reportes sobre el efectos de tamaño de partícula en la respuesta termoluminiscente de CaSO_4 dopado con elementos de tierras raras, la obtención de los diferentes intervalos de tamaño de partícula se lleva a cabo por tamizaje, mientras que pocos autores han considerado un proceso de molienda, el cual es un proceso controlado con alta reproducibilidad que brinda mayor precisión sobre el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades termoluminiscentes de CaSO_4 . Hasta el momento no existen más reportes de CaSO_4 y sus derivados dopados sintetizados por el método desarrollado por GIMM-UNISON, dando la oportunidad de realizar investigaciones basadas en este método de síntesis. Por lo anterior, en el presente trabajo se llevará a cabo el estudio de la influencia del tamaño de partícula en la respuesta termoluminiscente de CaSO_4 puro, sintetizado por un

método de solución acuosa sencillo y amigable con el medio ambiente, seguido por un proceso de molienda.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la influencia del tamaño de partícula en la respuesta termoluminiscente de fósforos de CaSO_4 , sintetizados por un método químico de precipitación en solución acuosa sencillo y amigable con el medio ambiente.

Objetivos particulares

- Sintetizar muestras de CaSO_4 con diferentes tamaños de partícula mediante un método químico de precipitación en solución acuosa, y posterior molienda en un molino de bolas.
- Determinar la distribución de tamaños de partícula y datos estadísticos de CaSO_4 sin moler y molido a través del software *Image Pro*.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los fósforos sinterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de energía dispersada (EDS) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Evaluar las propiedades termoluminiscentes y de luminiscencia persistente de las muestras de CaSO_4 con diferentes tamaños de partícula.
- Evaluar, en base a los resultados, las posibilidades de aplicación de los materiales obtenidos en el área de dosimetría de radiaciones.

3. ANTECEDENTES

3.1. Sólidos cristalinos

Un sólido cristalino se forma uniendo átomos en un ambiente constante, usualmente en una solución. La forma de los cristales se desarrolla como bloques de construcción idénticos que se van enlazando continuamente. Los bloques de construcción son átomos o grupos de átomos. El cristal formado es una red periódica tridimensional de bloques de construcción idénticos, sin tomar en cuenta alguna imperfección e impurezas que pueden ser incluidas o producidas accidentalmente en la estructura (Kittel, 2005).

3.1.1. Vectores de traslación

Un sólido cristalino ideal está compuesto por un grupo de átomos que se repiten infinitamente. Este grupo de átomos se le llama base. El conjunto de puntos matemáticos donde las bases están adjuntas se conoce como red. La red en tres dimensiones es definida por tres vectores de traslación a_1 , a_2 , a_3 , donde el arreglo de átomos en el cristal se ven iguales desde el punto de vista r , así como desde cualquier punto r' traducido por un múltiplo integral a (Kittel, 2005).

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (3.1)$$

Donde u_1 , u_2 , u_3 son valores enteros arbitrarias. El conjunto de puntos r' definido por la ecuación 3.1 para todos los valores de u_1 , u_2 , u_3 definen la red (Kittel, 2005).

Una red se dice que es primitiva cuando dos puntos cualesquiera donde el arreglo atómico es idéntico satisfacen la ecuación 3.1 con una adecuada selección de valores enteros de u_i . Lo anterior define los vectores de traslación primitivos a_i . No existe una celda con un volumen menor a $a_1 \cdot a_2 \times a_3$, además puede servir como un bloque de construcción para la estructura cristalina. Con frecuencia los vectores de traslación primitivos se utilizan para definir los ejes cristalinos, los cuales forman tres bordes adyacentes de un paralelepípedo primitivo. Los ejes no primitivos son usualmente utilizados como ejes cristalinos cuando existe una relación simple con la simetría de la estructura (Kittel, 2005).

3.1.2. Base, celda primitiva y estructura cristalina

La base de una estructura cristalina se puede identificar una vez que los ejes del cristal se han elegido. En la Figura 1 se puede observar como un cristal es constituido uniendo bases a cada punto de la red. Cada base en un cristal dado es idéntico a cualquier otro en la composición, arreglo y orientación. El número de átomos en la base puede ser uno o más de uno (Kittel, 2005).

El paralelepípedo definido por los ejes primitivos a_1, a_2, a_3 se le conoce como celda primitiva, un ejemplo de este tipo de celda se presenta en la Figura 2. Una celda primitiva es el volumen mínimo de una celda. Una celda llena todo el espacio mediante la repetición de las operaciones de traslación adecuadas. Existen varias maneras de elegir los ejes primitivos y celda primitiva de una red dada. El número

de átomos en una celda primitiva o base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada (Kittel, 2005).

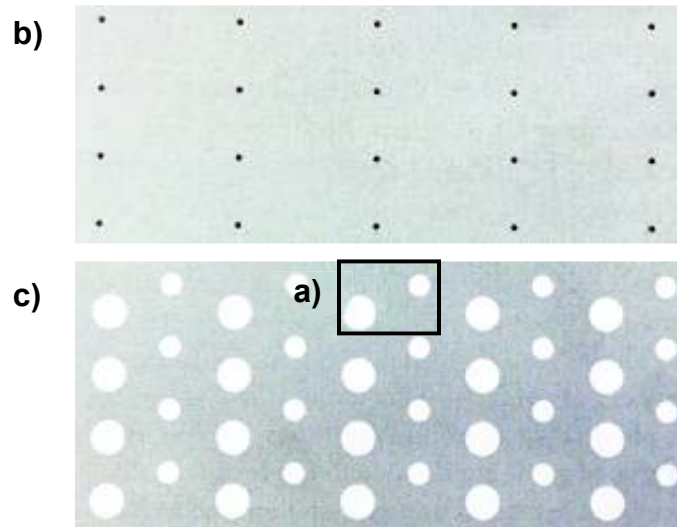


Figura 1. La estructura cristalina está formada por el acoplamiento de a) la base a cada punto de red a b) la red espacial. Al observar c) la estructura cristalina se pueden identificar las bases y por consecuencia la red cristalina (Kittel, 2005).

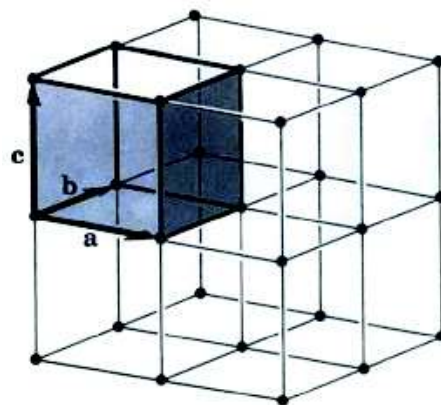


Figura 2. Celda primitiva de una red espacial tridimensional (Kittel, 2005).

En la Figura 3 se presenta una red cristalina bidimensional donde todos los pares de a_1 , a_2 son vectores de traslación de la red. Los vectores de traslación a_1'' , a_2'' son no primitivos dado que no se puede realizar la traslación de red T a partir de una combinación de valores enteros de a_1'' , a_2'' , mientras que el resto de los pares conformados por a_1 y a_2 pueden ser considerados vectores de traslación primitivos. Las áreas de los paralelogramos 1, 2 y 3 son iguales por lo que cualquiera de las tres puede ser considerada una celda primitiva. Por otra parte, el paralelogramo 4 tiene el doble del área de una celda primitiva (Kittel, 2005).

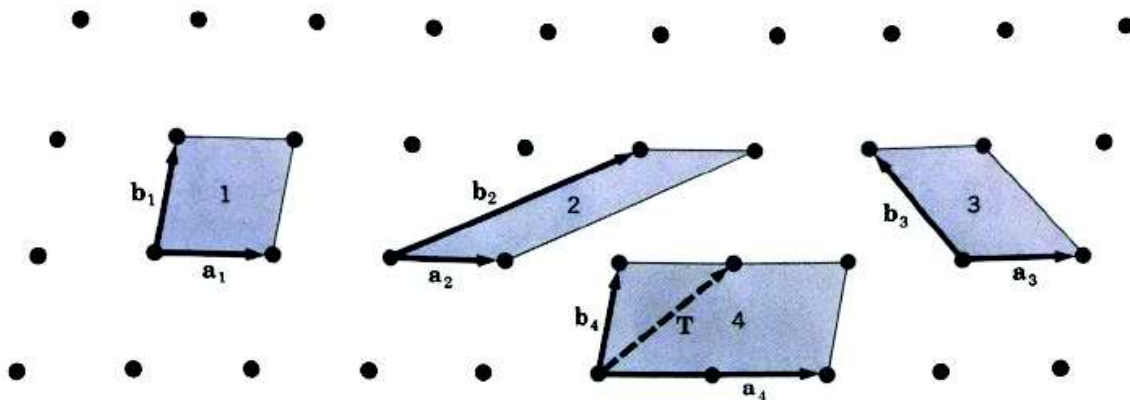


Figura 3. Puntos de red de una red espacial bidimensional (Kittel, 2005).

3.1.2.1. Defectos puntuales

Los defectos puntuales son los defectos cristalinos más sencillos y se relacionan directamente con los nudos de red. Este tipo de defectos se origina en una primera etapa durante la solidificación del material, bien por la posición incorrecta de un átomo en un lugar no adecuado del cristal o por la ausencia de alguno de ellos en su correspondiente posición de equilibrio. Además, los cambios de temperatura que

tienen lugar durante los calentamientos y enfriamientos del material provocan fluctuaciones en la energía interna de los átomos lo que provoca su difusión interna, desplazándolos de su posición de mínima energía (Gil, 2010).

Uno de los defectos puntuales comunes en cristales son las impurezas químicas, sitios de red vacíos y átomos extras en posiciones no regulares de la red. Algunas propiedades importantes de los cristales son controladas tanto por los defectos como por la composición del cristal, el cual solo actúa como solvente, matriz o vehículo para las imperfecciones. El color y luminiscencia de muchos cristales es debido a impurezas o imperfecciones (Kittel, 2005).

Según su naturaleza los defectos puntuales se clasifican en intrínsecos y extrínsecos, agrupándose los intrínsecos en las categorías de vacantes o de intersticiales; mientras que dentro de los extrínsecos se encuentran defectos sustitucionales, además de los intersticiales (Gil, 2010).

3.1.2.2. Defectos intrínsecos

Se trata de defectos propios a la red del cristalina. Una vacante o defecto Schottky se produce cuando un átomo o ion no ocupa su posición de equilibrio en la red, dejando por tanto un hueco en la misma y generando una distorsión en su entorno. Por otra parte, el intersticio es el espacio libre entre los átomos de la red cristalina. Este espacio es mucho menor que el propio volumen del átomo que forma la red, por lo que si un átomo se sitúa de forma anómala en uno de los espacios interatómicos genera un defecto puntual de naturaleza intersticial o defecto de

Frenkel, provocando una zona deformada por distorsión expansiva de los planos cristalográficos (Gil, 2010) (Shriver, 1999). En la Figura 4 se presentan de forma gráfica los defectos Schottky y Frenkel.

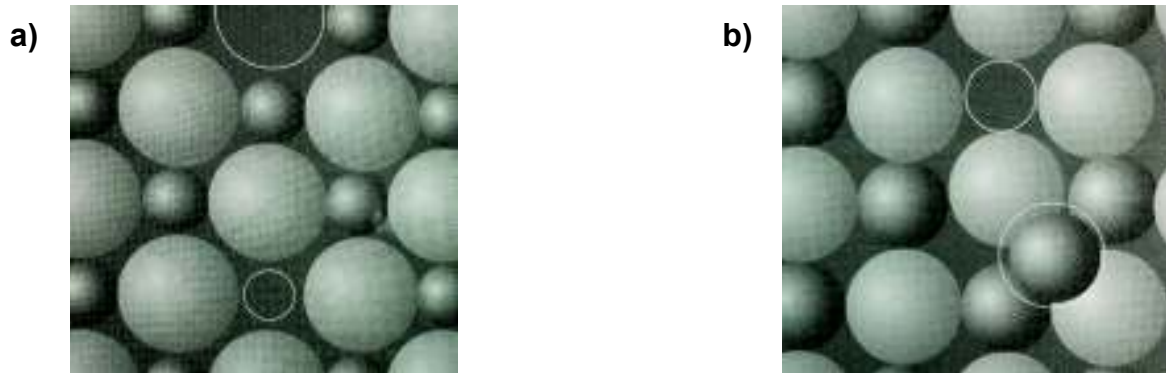


Figura 4. Representación gráfica de los defectos a) Schottky y b) Frenkel en un cristal (Shriver, 1999).

3.1.2.3. Defectos extrínsecos o de impurezas

Se trata de defectos puntuales de naturaleza externa, consecuencia de la presencia de átomos de impurezas en la red cristalina. Si las impurezas se sitúan en los intersticios de la red se denominan intersticiales. Si la impureza sustituye u ocupa una posición de equilibrio de la red se considera un defecto sustitucional. Para que esto ocurra la impureza debe tener un tamaño, carga y estructura similar al sustituido (Gil, 2010). En la Figura 5 se presentan de forma gráfica los defectos intersticial y sustitucional en un cristal.

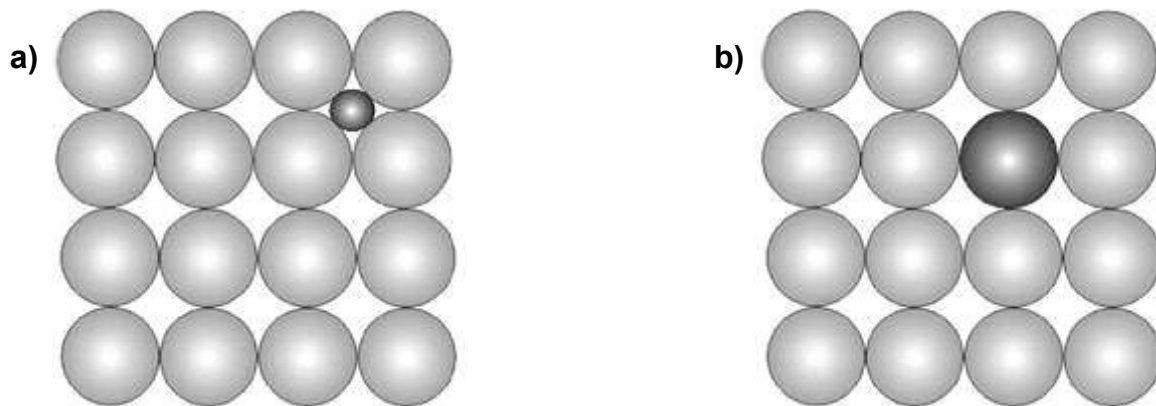


Figura 5. Representación gráfica de los defectos a) intersticial y b) sustitucional en un cristal (Gil, 2010).

3.1.2.4. Defectos por radiación ionizante

Estos defectos son centros de absorción conocidos como centros de color. Una vacancia de ion negativo son regiones de cargas positivas localizadas y como resultado de la radiación ionizante, un electrón puede ser atraído a una carga positiva localizada y ser atrapado, a este sistema o centro se le llama centro F . De forma similar, una vacancia de ion positivo representa una trampa de hueco, a este sistema se le conoce como centro V . Otros tipos de centros de hueco son posibles, como son:

- a) Centro V_k se obtiene cuando un hueco es atrapado por un par de iones negativos.
- b) Centro V_3 ocurre cuando una molécula de halógeno neutral que ocupa un sitio de un ion halógeno, es decir, dos iones halógenos con dos trampas hueco (Furetta, 1998).

En la Figura 6 se presentan ejemplos de los defectos descritos anteriormente.

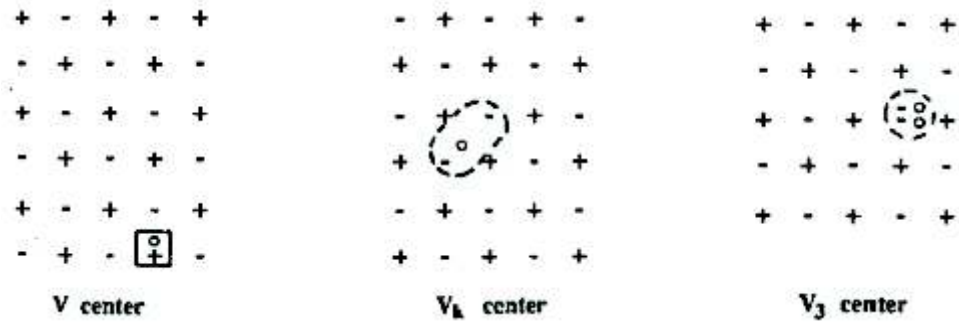


Figura 6. Representación gráfica de los centros V, V_k y V₃ (Furetta, 1998).

La creación de defectos durante irradiación a dosis muy altas puede llevar a efectos no deseados en los materiales termoluminiscentes, generalmente conocido como daño por radiación. Es importante para el mantenimiento y formación de nuevos sistemas dosimétricos termoluminiscentes (Furetta, 1998).

Fotones y partículas cargadas o no cargadas pueden crear defectos por desplazamiento, dado que el bombardeo de radiación desplaza los átomos del cristal de su posición normal en la red cristalina, produciendo vacancias e intersticiales. El número de defectos producidos es proporcional al flujo y el tiempo de irradiación. Sin embargo, después de un largo período de tiempo de irradiación el número de defectos disminuirá, debido a que la posibilidad de la recombinación vacante-intersticial aumenta (Furetta, 1998).

Antes de la irradiación, como ya se mencionó, un cristal real tiene defectos de diferentes tipos (vacancias, átomos o iones intersticiales, impurezas intersticiales o sustitucionales, etc.). Estos defectos pueden actuar como trampas para electrones o huecos. Durante la irradiación, los electrones y huecos creados por la ionización

son atrapados en los defectos o los electrones se pueden recombinar con trampas de hueco o viceversa. La probabilidad de recombinación es mayor que la de atrapamiento y al final de la irradiación solo un pequeño porcentaje de cargas es atrapado (Furetta,1998).

Después de la irradiación, las trampas cargadas creadas pueden seguir mecanismos diferentes. En ocasiones se presentan incrementos en los centros de color, esto es posible si el material contiene dos o más tipos de trampa, ya que, si las cargas son liberadas de un tipo de trampa, es posible que todas o una parte de ellas sea reagrupada en otro tipo de trampa (Furetta,1998).

3.2. Teoría de bandas

En un átomo individual, los electrones se encuentran orbitando alrededor del núcleo a ciertos niveles de energía. Cuando los átomos son agrupados para formar sólidos cristalinos, las nubes de electrones de los átomos individuales se superponen y como consecuencia de este proceso los electrones de los niveles de energía están divididos en grupos de niveles densos, llamados bandas de energía. La banda de valencia corresponde a la banda de energía llena de electrones, mientras que la banda de conducción no tiene átomos disponibles. Estas bandas de energía están separadas por una región llamada banda prohibida (El-Saba, 2014) (Halperin, 2000). En la Figura 7 se presenta un esquema del proceso de superposición de los niveles de energía de los átomos

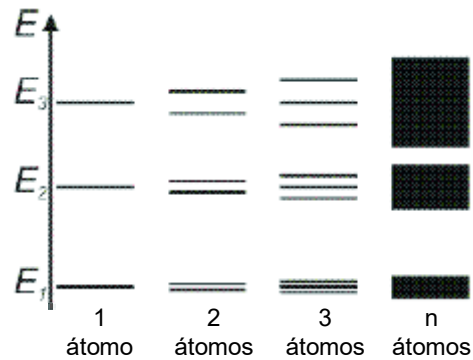


Figura 7. Representación gráfica del proceso de sobreposición de niveles de energía (El-Saba, 2014).

Un sólido se comporta como un aislante cuando las bandas de energía están llenas o vacías. Mientras que, las bandas de energía de un sólido metálico se encuentran parcialmente llenas. Por otro lado, un cristal es semiconductor cuando una o dos bandas de energía se encuentran ligeramente llenas o vacías. Normalmente los aislantes presentan una banda prohibida mayor a 5 eV, mientras que los semiconductores presentan una banda prohibida de 1 eV (El-Saba, 2014) (Kittel, 2005).

La adición de impurezas u otros defectos al material anfitrión permite la introducción de niveles de energía en la banda prohibida. Los niveles cercanos a la banda de conducción actúan como trampas. Los electrones que se encuentran en estos niveles no pueden llegar hasta la banda de valencia por lo que permanecen atrapados. Mientras que los niveles que se encuentran cercanos a la banda de valencia normalmente se encuentran ocupados por electrones (Halperin, 2000).

3.3. Luminiscencia

Luminiscencia es la emisión de luz en un sólido, llamados fósforos. Esta emisión, que no incluye radiación de cuerpo negro, es la liberación de energía almacenada en el sólido a través de un tipo de excitación previa, como luz visible, ultravioleta o infrarroja y radiación ionizante. La longitud de onda de la luz emitida es característica del material. En la Tabla 1 se presentan diferentes fenómenos de luminiscencia dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe energía. (Furetta,1998).

Tabla 1. Diferentes fenómenos de luminiscencia y su método de excitación.

Fenómeno de luminiscencia	Método de excitación
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos (U.V., visible e infrarrojo)
Piezoluminiscencia	Presión
triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Fluorescencia Fosforescencia Termoluminiscencia	Radiación ionizante, luz visible y U.V.

(Furetta,1998)

Los fenómenos de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia están ligados por el tiempo en que la emisión de luz es producida (Furetta,1998).

La fluorescencia se define como el fenómeno de luminiscencia donde la emisión de luz se produce en un tiempo menor a 10^{-8} s después de la absorción de radiación. Esto quiere decir que la fluorescencia es un proceso de luminiscencia que ocurre durante el período de tiempo que se lleva a cabo la excitación. El tiempo de decaimiento de fluorescencia es independiente de la temperatura, es determinado por la probabilidad de la transición de un nivel excitado a un estado fundamental, este fenómeno se presenta en la Figura 8 (Furetta,1998).

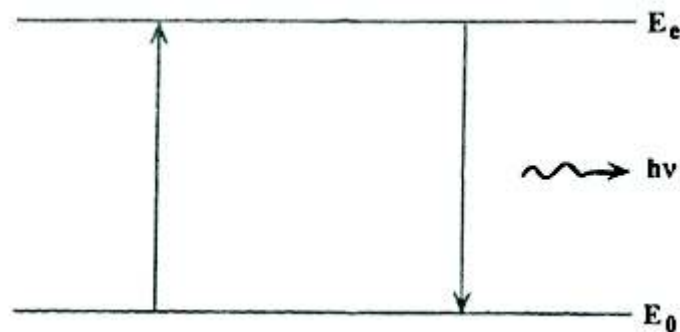


Figura 8. Diagrama de bandas de energía del fenómeno de fluorescencia (Furetta,1998).

El fenómeno de fosforescencia se presenta a un tiempo mayor a 10^{-8} s y se puede observar después de que la fuente de excitación es removida. El tiempo de decaimiento de fosforescencia es dependiente de la temperatura. En la Figura 9, se puede observar que este fenómeno sucede cuando un electrón excitado pasa de un estado fundamental (E_0) a un estado metaestable (E_m), de donde no puede regresar a un estado fundamental con la emisión de un fotón, transición de E_m a E_0 .

Suponiendo que existe un nivel de excitación mayor (E_e), se puede llegar a este nivel suministrando la energía $E_e - E_m$ por medios térmicos y, por lo tanto, regresar a un estado fundamental. Esta emisión continuara disminuyendo hasta que no permanezca ninguna carga en el estado metaestable (Furetta, 1998).

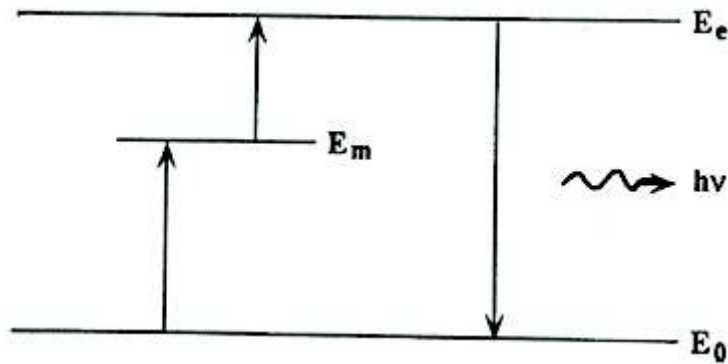


Figura 9. Diagrama de bandas de energía del fenómeno de fosforescencia (Furetta, 1998).

Los efectos de luminiscencia pueden ser usados en dosimetría de estado sólido para medición de dosis de radiación ionizante, las principales técnicas de dosimetría luminiscente son:

- Radio-termoluminiscencia (RTL): emisión de luz de un sólido irradiado al ser calentado.
- Radio-lioluminiscencia (RLL): emisión de luz de un sólido irradiado al ser disuelto en agua o algún solvente.
- Radio-fotoluminiscencia (RPL): emisión de luz de un sólido irradiado al ser excitado con luz ultravioleta (Furetta, 1998).

3.4. Termoluminiscencia (TL)

Los aislantes y semiconductores que son expuestos a una radiación ionizante o luz a una temperatura T_0 con frecuencia emitirán una luz característica al ser calentados a una temperatura mayor a T_0 . Este efecto es generalmente llamado termoluminiscencia (TL). Conocido también como luminiscencia térmicamente estimulada (TSL), el cual reitera el hecho de que la energía térmica incidente durante el calentamiento solo ocasiona la emisión potencialmente excitada por una irradiación previa (Halperin, 2000).

La TL se puede describir como el llenado, usualmente solo parcial, de los niveles metaestables de portadores de carga. En el posterior calentamiento los electrones atrapados son elevados, por la energía térmica incidente, a niveles en los cuales se pueden recombinar radiactivamente con portadores de carga de signo contrario, huecos positivos, que también son llamados centros luminiscentes. La concentración de trampas y centros de luz, y por consecuencia la capacidad de almacenamiento y la intensidad de TL, pueden ser incrementadas introduciendo defectos puntuales adecuados en el material. Estos materiales son comúnmente llamados fósforos (Halperin, 2000).

Un fósforo termoluminiscente eficiente debe tener una concentración alta de electrones y trampas de hueco, los cuales son producidos por los defectos de estructura e impurezas (Furetta, 1998).

La intensidad de luz graficada en función de temperatura o tiempo se conoce como curvas de brillo. Estas presentan uno o más máximos llamados picos de brillo que

están en función de trampas a diferentes niveles de energía, en la Figura 10 se presenta un ejemplo de curva de brillo con varios máximos a diferentes intensidades (Furetta,1998).

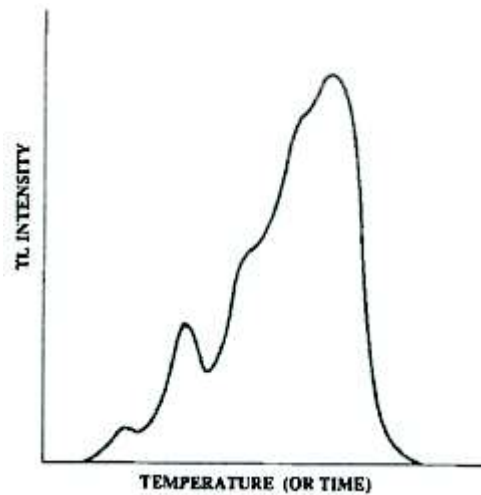


Figura 10. Curva de brillo con varios máximos a diferentes intensidades de TL (Furetta,1998).

La absorción de energía de una fuente de radiación ionizante por un material aislante o semiconductor provoca una excitación de los electrones donde algunos de ellos serán atrapados, mientras que los electrones que se encuentran en los niveles cercanos a la banda de valencia ocupan los huecos, esto crea un hueco en estos niveles. En la figura 11 a) se presenta de forma gráfica el atrapamiento de electrones y la generación de huecos. Una absorción de energía posterior por la carga atrapada (electrón) resulta en una estimulación de relajación del sistema hasta su estado de equilibrio. Durante el proceso de relajación ocurre la recombinación de la carga con el hueco y si esta es radiactiva, se presenta la

luminiscencia (Halperin, 2000) (Bhatt, 2013). En la Figura 11 b) se presenta de forma gráfica el proceso de relajación.

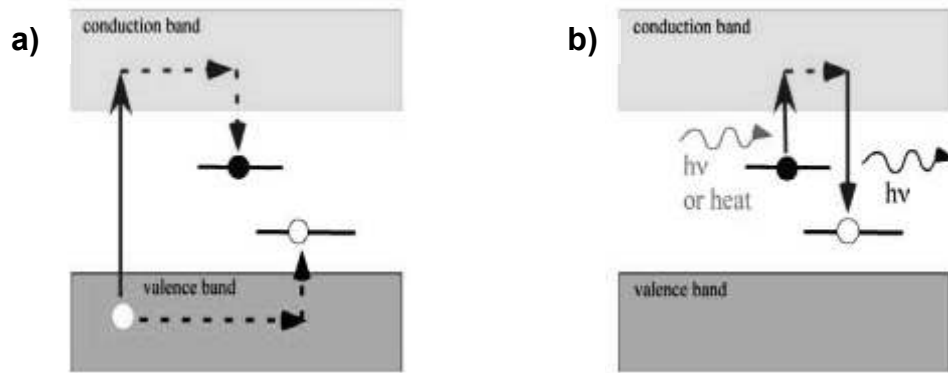


Figura 11. Representación gráfica del proceso de termoluminiscencia: a) irradiación y almacenamiento; b) calentamiento (Bhatt, 2013).

3.4.1. Análisis matemático

Considerando el proceso de fosforescencia ilustrado en la Figura 10, E es la energía de activación térmica requerida para liberar un portador de carga atrapado. También conocido como profundidad de la trampa. La probabilidad (p) por unidad de tiempo que un electrón atrapado puede escapar de la trampa o la tasa de probabilidad por segundo es:

$$p = se^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (3.2)$$

Donde

E = profundidad de la trampa (eV)

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta (K)

s = factor de frecuencia (s^{-1}). El valor máximo de s corresponde a la frecuencia vibracional de la red, 10^{12} - $10^{14} s^{-1}$ (Furetta,1998).

El tiempo de vida (τ) del portador de carga en el estado metaestable a cierta temperatura (T) es:

$$\tau = p^{-1} \quad (3.3)$$

Considerando que ningún electrón liberado de la trampa es reatrapado, el número de electrones (n) atrapados en el material, a temperatura constante, disminuye con el tiempo, el cual es expresado en la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = -pn \quad (3.4)$$

Integrando la ecuación 3.4 y sustituyendo p por la ecuación 3.2

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^{\tau} s e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} dt \quad (3.5)$$

$$\ln n - \ln n_0 = -ste^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (3.6)$$

$$n = n_0 e^{\left[-ste^{\left(\frac{-E}{kT}\right)}\right]} \quad (3.7)$$

Donde n_0 es el número de electrones atrapados cuando el tiempo es $t_0=0$ (Furetta,1998).

La liberación de las cargas atrapadas durante el calentamiento se rige por la probabilidad (p) de escape, el cual está en función de la temperatura. Al aumentar la temperatura durante el proceso de calentamiento p incrementa también y a una temperatura conveniente, temperatura del máximo en el pico de TL, se vuelve igual a uno. A esta temperatura las trampas están completamente vacías dado que las cargas adquirieron la energía térmica necesaria para saltar a la banda de conducción y recombinarse radiactivamente (Furetta,1998).

Además, p aumenta constantemente con la temperatura hasta su máximo valor, el número de portadores liberados por unidad de tiempo (dn/dt) no es el mismo. Esto es por la cantidad finita de cargas atrapadas inicial y su decaimiento progresivo durante el calentamiento. Existe una temperatura dada donde el número de cargas atrapadas no es suficiente para soportar un incremento en dn/dt , por lo que este comienza a disminuir. Como consecuencia, al aumentar la temperatura dn/dt presenta una forma de pico: dn/dt incrementa a bajas temperaturas, llega a un máximo a una dada temperatura, determinada por las características de la trampa, y finalmente disminuye a cero a temperaturas altas, cuando la trampa está completamente vacía (Furetta,1998).

De acuerdo con la hipótesis de que la concentración de portadores en la banda de conducción es estacionaria, las cargas activadas térmicamente migran rápidamente a un centro de recombinación liberando energía en forma de luz. Esta luz detectada durante el calentamiento también es en forma de pico (Furetta,1998).

Los procesos de liberación de cargas atrapadas y el proceso de recombinación al ir aumentando la temperatura se presenta en la Figura 12.

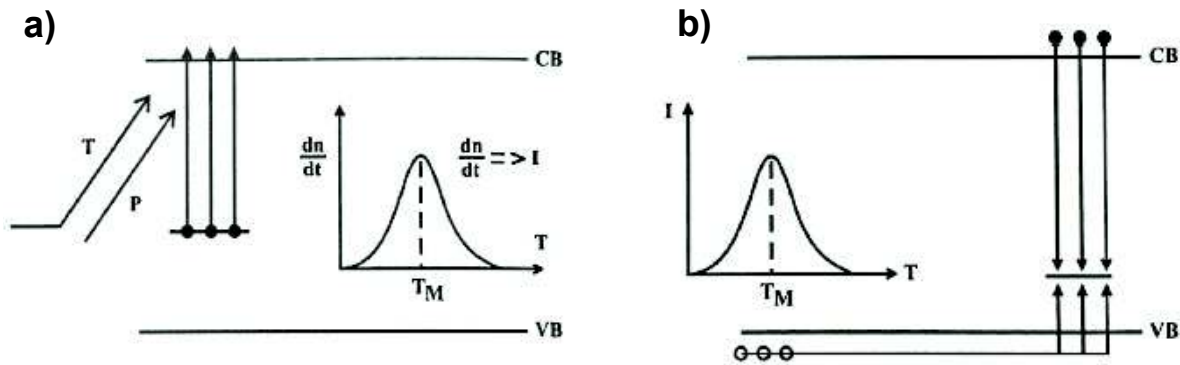


Figura 12. a) Proceso de liberación de cargas y b) proceso de recombinación (Furetta,1998).

3.4.2. Cinética de primer orden

Randall y Wilkins utilizaron una expresión matemática para cada pico de brillo en una curva de brillo, considerando que la irradiación del fósforo ocurre a una baja temperatura en la cual ningún electrón es liberado y el calentamiento ocurre con un aumento de temperatura constante (Furetta,1998).

Esta teoría supone una cinética de primer orden con una sola profundidad de trampa. Por lo tanto, la intensidad de TL (I) a cualquier temperatura es directamente proporcional a la velocidad de liberación de electrones de las trampas (Furetta,1998).

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = cpn$$

(3.8)

Donde c es una constante que se ajusta a las unidades.

Sustituyendo las ecuaciones 3.2 y 3.7

$$I(t) = n_0 s e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} e^{\left[-s t e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}\right]} \quad (3.9)$$

Utilizando una razón de calentamiento lineal ($\beta = dT/dt$) en la ecuación 3.5 se tiene:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'$$

$$\ln n - \ln n_0 = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'$$

$$n = n_0 e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'\right]}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.8

$$I(t) = n_0 s e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'\right]} \quad (3.10)$$

Al ser evaluada mediante integración numérica se obtiene una curva en forma de campana como la que se muestra en la Figura 13 con un máximo de intensidad a una temperatura T_M (Furetta, 1998).

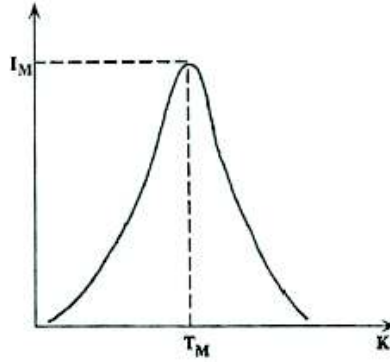


Figura 13. Representación gráfica de la ecuación 3.11 (Furetta,1998).

De la curva de brillo en la Figura 13 se obtiene que

$$\frac{dI}{dT} = 0 ; \quad T = T_M$$

Para propósitos prácticos, la derivada del logaritmo se considera:

$$\frac{d(\ln I)}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dI}{dT}$$

A partir de la ecuación 3.10 se obtiene:

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

$$\left[\frac{d(\ln I)}{dT} \right]_{T=T_M} = \frac{E}{kT_M^2} - \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT_M}\right)} = 0$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s e^{\left(-\frac{E}{kT_M}\right)} \quad (3.11)$$

A partir de la ecuación 3.11 se deduce que:

- Para una razón de calentamiento constante, T_M toma valores de temperatura altos cuando aumenta E o disminuye s .
- Para una trampa dada (E y s son valores constantes), T_M toma valores elevados de temperatura cuando se aumenta la razón de calentamiento
- T_M es independiente de n_0 .
- La suma de la luz integrada (S) se define como:

$$S = \int_0^{\infty} I dt = -c \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} dt = -c \int_0^{\infty} dn = cn_0 \quad (3.12)$$

Por lo tanto, S es proporcional al número inicial de cargas atrapadas y es independiente de los ciclos de calentamiento. Si el número de cargas atrapadas es proporcional a la dosis de radiación, por lo tanto, S es también proporcional a la dosis de radiación. Esta es una importante característica en dosimetría de radiaciones (Furetta,1998).

3.4.3. Cinética de segundo orden

Garlick y Gibson consideraron que un portador de carga libre tiene una probabilidad de ser atrapado o recombinarse en un centro de TL(Furetta,1998). El termino cinética de segundo orden se utiliza en situación donde el reatrapamiento y la recombinación tiene la misma probabilidad de suceder (McKeever, 1985). Por lo que en forma matemática se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' e\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3.13)$$

Donde $s'=s/N$ se conoce como factor preexponencial y es una constante con dimensiones $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ donde $N (\text{cm}^3)$ es la concentración de trampas (Furetta, 1998).

Integrando la ecuación 3.13 con temperatura T constante:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' e\left(\frac{-E}{kT}\right) \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -s' t e\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

$$n = n_0 \left[1 + s' n_0 t e\left(\frac{-E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Por lo tanto, la intensidad (I) es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' e\left(\frac{-E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' e\left(\frac{-E}{kT}\right)}{\left[1 + s' n_0 t e\left(\frac{-E}{kT}\right) \right]^2} \quad (3.15)$$

Considerando $dt = dT/\beta$, se obtiene:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} e\left(\frac{-E}{kT}\right) dT$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T e\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'$$

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'$$

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

Por lo que la intensidad $I(T)$ es:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} = \frac{n_0^2 s' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}}{\left[1 + \left(\frac{s'n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^2} \quad (3.16)$$

El efecto práctico de una curva de brillo de cinética de primer y segundo orden considerando un solo tipo de trampa se presentan en la Figura 14. Donde la diferencia más significativa se observa en la parte decreciente de la curva (Furetta, 1998).

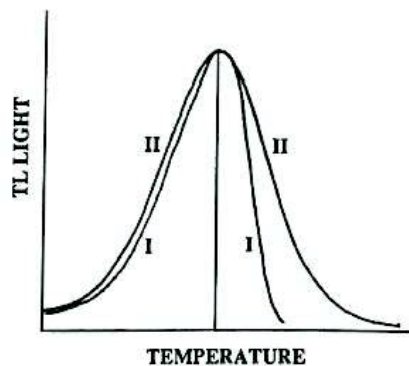


Figura 14. Respuesta de curvas de brillo de cinéticas de primer orden (I) y segundo orden (II) (Furetta, 1998).

3.4.4. Cinética de orden general

Cuando no se satisfacen las condiciones de las cinéticas de primer y segundo orden, se obtiene lo que se conoce como cinética de orden general, la cual trata con los casos intermedios. La cinética de orden general se estudia de forma empírica y comienza con la suposición de que el nivel de energía de las trampas es único, asumida también para el primer y segundo orden (Furetta,1998).

Asumiendo que el número n de portadores de cargas presentes en un solo nivel de energía es proporcional a n^b . Por lo tanto, la velocidad de probabilidad de escape es:

$$\frac{dn}{dt} = -n^b s'' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (3.16)$$

Donde s'' es un factor pre exponencial.

La ecuación 3.16 se denomina la relación cinética de orden general y usualmente b tiene valores entre 1 y 2. El factor pre exponencial s'' se expresa en $\text{cm}^{3(b-1)}\text{s}^{-1}$ (Furetta,1998).

De la ecuación 3.16 se puede deducir la relación que describe la emisión de TL.

Reacomodando la ecuación 3.16 se obtiene:

$$\frac{dn}{n^b} = -s'' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dt \quad (3.17)$$

$$\int_{n_0}^n n^{-b} dn = - \int_0^t s'' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dt$$

$$n^{1-b} = n_0^{1-b} \left[1 + s'' n_0^{b-1} (b-1) t e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \right]$$

$$n = n_0 \left[1 + s(b-1) t e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \right]^{\frac{1}{1-b}}$$

$$s = s'' n_0^{b-1}$$

Donde s tiene unidades de s^{-1} .

Con esta definición se ha superado la dificultad con respecto a la variación de dimensiones. Sin embargo, el factor de frecuencia s es constante para una dosis dada y varía al variar la dosis (Furetta, 1998).

La intensidad $I(t)$ está dada por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s'' e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

$$I(t) = s n_0 e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \left[1 + s(b-1) t e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.20)$$

Suponiendo un calentamiento lineal $dT = \beta dt$, de la ecuación 3.17 se obtiene:

$$\frac{n^{1-b} - n_0^{1-b}}{1-b} = \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT'$$

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

$$n = n_0 \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.21)$$

Por lo tanto, la intensidad $I(T)$ es dada por:

$$I(T) = sn_0 e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.22)$$

Se observa que dos factores contribuyen en $I(T)$:

- El factor exponencial que incrementa constantemente con T
- El factor incluido entre paréntesis decrece al incrementar T .

Una vez más, se obtiene la explicación a la curva de brillo con forma de campana que se observa experimentalmente (Furetta, 1998).

3.5. Dosimetría termoluminiscente

Un dosímetro es un instrumento que permite medir o evaluar una dosis absorbida, una exposición o cualquier otra magnitud similar característica de una radiación (Lorda, 1999). Los dosímetros deben medir de forma precisa las intensidades de radiación. Son utilizados para monitoreo personal, monitoreo ambiental, aplicaciones médicas de la radiación y otras mediciones de radiación (Halperin, 2000).

Para aplicaciones como monitoreo personal y ambiental, la energía absorbida debe ser almacenada por largos periodos. La intensidad es medida al final del periodo por un lector. Se debe tener cuidado al comparar las intensidades de TL de varios fósforos. La lectura puede ser afectada por la dependencia de longitud de onda del detector y otros factores (Halperin, 2000).

Por lo que un buen dosímetro termoluminiscente (TLD) debe presentar las siguientes características principales:

- Respuesta a la dosis: dependencia funcional de la lectura de intensidad de TL sobre la dosis absorbida.
- Alta sensibilidad: permitir mediciones de dosis de radiación muy bajas.
- Linealidad: es conveniente tener una relación linear entre la medición de intensidad de TL y la dosis de energía absorbida en un amplio rango de exposición.
- Reusabilidad: Son reutilizables después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico de borrado tras la lectura y previo a la nueva irradiación.
- Bajo desvanecimiento: en un caso contrario la energía almacenada se perderá durante el periodo de acumulación y no se podrá obtener una lectura de TL.
- Independencia energética: el fósforo tiene que medir correctamente de la energía absorbida independientemente del tipo de distribución de energía de la fuente de radiación.

- Tejido equivalente: uso médico, en la mayoría de los casos los dosímetros termoluminiscentes (TLDs) deben proporcionar advertencia de radiación peligrosa. Su absorción de energía debe ajustarse a la del cuerpo humano
- Comercial: materiales de fácil fabricación, así como también tamaños reducidos para un manejo y adaptabilidad fácil.
- Resistencia ambiental: uso en monitoreo ambiental, buena estabilidad bajo condiciones ambientales (temperatura, luz y humedad) (Halperin, 2000) (Bhatt, 2014) (McKeever, 1995).

Cuando se utiliza un fósforo para TLD las mediciones usualmente son limitadas a máximos de TL donde se presentan características óptimas y usualmente se presentan en un rango de temperatura de 150–350°C (Halperin, 2000).

El fósforo ideal no existe, por lo que se han realizado esfuerzos para mejorar la función de fósforos mediante la selección adecuada del tamaño de partícula, el uso adecuado del material de aglomeración y filtros que pueden reducir la dependencia de energía del fósforo (Halperin, 2000).

3.5.1. Aplicaciones

3.5.1.1. Monitoreo ambiental

Dosimetría ambiental con TLDs es comúnmente aplicada en plantas de energía nuclear y otras instalaciones nucleares. Además, el incremento de fuentes de radiación artificial en el medio ambiente ha creado la necesidad de realizar un monitoreo ambiental. Complejas evaluaciones de la radiación de fondo natural son

también necesarias para conocer la dosis poblacional. Hoy en día los TLDs son ampliamente utilizados para monitoreo ambiental (Furetta,1998).

Para monitoreo ambiental son esperadas dosis muy bajas lo que crea un requerimiento específico para el dosímetro a utilizar. El cual debe ser capaz de detectar entre 0.05 a 0.1 mGy de radiación artificial contribuido por año además de la radiación de fondo natural que es 10 veces mayor (Furetta,1998).

3.5.1.2. Protección personal

Se enfoca en la evaluación y limitación de la dosis de radiación administrada a individuos. El objetivo es limitar la dosis absorbida por persona por debajo del límite recomendado por ICRP (Comisión Internacional de Protección Radiológica). Estos límites corresponden al valor máximo de dosis equivalente que se espera que no cause lesiones a la persona durante su vida de trabajo, dado que a bajas dosis el principal problema es la carcinogénesis (McKeever, 1985).

Los TLDs son convenientes para determinar el total de dosis acumulada de radiación beta, X, gamma o de neutrones durante un periodo de tiempo de uno a tres meses. Estos deben ser calibrados con una cantidad de radiación conocida de la misma radiación clase de radiación a la que se evaluara (Furetta,1998).

En la Tabla 2 se presentan TLDs de uso más frecuente en dosimetría de protección personal.

Tabla 2. Características generales de TLDs comerciales disponibles.

Tipo de TLD	Numero atómico efectivo	Pico principal	Emisión máxima (nm)	Sensibilidad relativa	Desvanecimiento (muestra almacenada sin luz a 25°C)	Rango de dosis útil
LiF:Mg,Ti	8.14	200	400	1	5%/año	20μGy-10Gy
LiF:Mg,Cu,P	8.14	210	368	40	5%/año	0.2μGy-10 Gy
LiF:Mg,Cu,Si	8.14	240	384	55	Despreciable	1μGy-20 Gy
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	7.3	220	605	0.4	4%/mes	0.1mGy-3Gy
Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu	7.3	205	368	8	10%/2 meses	10μGy-10 ³ Gy
MgB ₄ O ₇ :Dy/Tm	8.4	190	490	6-7	4%/mes	5μGy-50Gy
BeO	7.1	190	330	~1	8%/2 meses	0.1mGy-0.5Gy
Mg ₂ SiO ₄ :Tb	11	200	380-400	40-53	Muy leve	10μGy-1Gy
CaSO ₄ :Dy	15.3	220	480-570	30	1%/2 meses	2μGy-10Gy
CaSO ₄ :Tm	15.3	220	452	30	1-2%/2 meses	2μGy-10Gy
CaF ₂ :Mn	16.3	260	500	5	16%/2 semanas	10μGy-10Gy
CaF ₂ (natural)	16.3	260	380	23	Muy leve	10μGy-50Gy
CaF ₂ :Dy	16.3	215	480-570	15	8%/2 meses	10μGy-10Gy
Al ₂ O ₃ :C	10.2	190	420	60	5%/año	0.1μGy-10Gy

(Bhatt, 2013)

3.5.1.3. Medicina

En medicina el principal uso que se da a los TLDs se basa en la medición de dosis recibida en los pacientes durante radioterapia, irradiación de tejidos cancerígenos con una dosis de radiación precisa, y diagnósticos de radiología, además de calibración de haz y comprobación de uniformidad (McKeever, 1985).

La ventaja que se tiene con los TLDs es que la dosis administrada puede ser medida de manera indirecta o directa. Son dosímetros de tamaño pequeño, casi tejido

equivalente y sensibles. Pueden ser eficazmente incorporados o colocados internamente en el paciente y son fáciles de recuperar (McKeever, 1985).

3.5.1.4. Retrospectiva

En la situación donde no está disponible la información de monitoreos directos de radiación, se obtiene una reconstrucción de la dosis de luminiscencia de materiales del medio ambiente inmediato de la población o de la persona de las periferias del incidente. Esta información se utiliza para validar los valores obtenidos por métodos computacionales. Este método de TL se ha llevado a cabo exitosamente para la evaluación de dosis en las explosiones de las bombas nucleares en Hiroshima y Nagasaki en Japón, en la lluvia radiactiva de las pruebas nucleares en los sitios de prueba en Nevada, Estados Unidos y del accidente del reactor nuclear en Chernóbil.

Las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada de módulos de chip de memoria (teléfonos, identificaciones y tarjetas de crédito) resistores cerámicos, teléfonos móviles y otros componentes electrónicos de equipos electrónicos personales han presentado resultados prometedores para ser utilizados en dosimetría de accidentes.

3.5.1.5. Altas dosis

El uso de TLDs en el monitoreo de altas dosis de radiación, por ejemplo, dosis desde 10^2 Gy hasta 10^6 Gy, es un ejemplo de uno de los usos más comunes de esta tecnología. Estas altas dosis se pueden encontrar dentro de reactores nucleares,

durante esterilización de comida o en pruebas de materiales. Algunos máximos de intensidad de TL a altas temperaturas de ciertos TLDs son utilizados para este propósito, ya que llegan a saturarse a niveles de dosis altas (McKeever, 1995).

3.5.1.6. Espacial

El ambiente de radiaciones en el espacio una mezcla compleja de partículas cargadas: protones de alta y media energía, electrones, partículas alfa y iones pesados de alta energía, en amplios rangos de energía y variaciones de flujos. Los astronautas están expuesto a niveles de radiación de unas 100 veces más altas que los niveles de radiación en la tierra. Por lo que existe una necesidad de monitorear las exposiciones a la radiación de cada persona y poder dar una estimación de los daños por radiación de cada uno (Bhatt, 2014).

Se requiere una combinación de dosímetros para estimar la dosis equivalente. Esto lleva a cabo utilizando detectores pasivos como TLDs, dosímetros de luminiscencia ópticamente estimulada y detectores de plástico de rastro nuclear (Bhatt, 2014).

3.6. Efecto del tamaño de partícula en termoluminiscencia

Siti *et al.* (2015) realizaron un estudio de termoluminiscencia sobre SiO₂ sintetizado con un rango de tamaño de partícula de 80 nm a 550 nm aproximadamente y concluyen que los rangos de tamaño nanométrico más pequeños presentaron una mejor respuesta en la intensidad de TL que los tamaños más grandes. Por otra parte, el estudio de cuarzo natural, triturado a mano y con tamaños de partícula que

van desde 38 μm hasta 5 mm aproximadamente llevado a cabo por Barbosa de Carvalho *et al.* (2010) determinó que la mejor respuesta de intensidad de TL se obtiene con un tamaño de partícula cercano a 300 μm .

Yüce y Engin (2015) y Elashmawy (2018) reportaron que, a partir de tamizaje, las curvas de brillo de NaCl con diferentes intervalos de tamaño de partícula presentan mayor intensidad de TL cuando el tamaño de partícula es mayor a 100 μm y 300 μm , respectivamente.

Se han realizado estudios de termoluminiscencia variando el tamaño de partícula en otros materiales como LiF, realizado por Discroll y McKinlay (1981), donde se concluye que la sensibilidad del material disminuye al disminuir su tamaño de partícula.

De igual manera, Sahare y Saran (2018) obtuvieron curvas de brillo de aftitalita dopado con europio ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}$) donde determinaron que la mejor sensibilidad del material se presenta en un tamaño de partícula de aproximadamente 90 μm .

3.6.1. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

El estudio publicado por Shastry y Kher (1979) donde comparan la sensibilidad de termoluminiscencia de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ a diferentes tiempos de molienda expuestas a radiación gamma, menciona que la sensibilidad del material aumenta al aumentar el tiempo de molienda y se vuelve constante a tiempos superiores a 90 minutos de molienda.

Por otra parte, Lakshmanan et al. (1988) llevaron a cabo una síntesis de un lote $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ de aproximadamente 550 gr, el cual, tamizó obteniendo diferentes intervalos de tamaño de partícula. Obtuvieron curvas de brillo de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ a diferentes intervalos de tamaño de partícula los cuales fueron expuestos a radiación gamma y se percataron de que los máximos de altas temperaturas se veían afectados por el tamaño de partícula y por consecuencia la sensibilidad del material, presentando mejor sensibilidad en el intervalo de tamaño de 250 μm a 420 μm . Además, mencionan que moler el material para reducir el tamaño de partícula a tamaños menores a 75 μm no afectó significativamente la sensibilidad.

Kása (1990) publicó un estudio similar donde se obtuvieron las curvas de brillo y sensibilidad de polvo de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, expuesto a radiación gamma, de diferentes intervalos de tamaño de partícula a partir de tamizado. Reportando que la sensibilidad se ve ligeramente afectada a diferentes tamaños de partícula, mostrando la mejor sensibilidad en un intervalo de tamaño de partícula de 200 μm a 315 μm

El estudio reportado por Prokic (1991) donde obtuvieron curvas de brillo de pastillas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, preparadas a partir de polvo con diferentes intervalos de tamaño de partícula, después de ser expuestas a radiación gamma. Determina que la intensidad de TL disminuye al disminuir el tamaño de partícula.

En el *Hanbook* publicado por Halperin (2000) se encuentra una recopilación de reportes de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ de varios autores que afirman que la sensibilidad del material se ve afectada por el tamaño de partícula.

Por otro lado, Lakshmanan (2002) publicó un nuevo estudio de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ con una síntesis diferente al reportado años antes, el cual tamiza para obtener diferentes intervalos de tamaño de partícula para posteriormente exponer los polvos a radiación gamma y obtener sus curvas de brillo y sensibilidad de TL. En este estudio se reporta un comportamiento inverso a los ya reportados, la sensibilidad de TL disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de CaSO_4 se utilizaron los siguientes reactivos:

Sulfato de sodio anhídrido (Na_2SO_4) marca EMD, pureza de 99%.

Cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) marca Sigma Aldrich, pureza de 99%.

4.2. Método experimental

4.2.1. Síntesis

La síntesis de CaSO_4 se llevó a cabo haciendo reaccionar soluciones acuosas de sulfato de sodio anhídrido y cloruro de calcio dihidratado en agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente en un agitador magnético marca Corning modelo PC-420D, el cual se muestra en la Figura 15 a). El material sintetizado se separó con una filtración al vacío, filtrando la suspensión a través de un filtro Sigma Aldrich de porosidad de 4-8 μm con asistencia de una bomba aspiradora, la cual se presenta en la Figura 15 b), modelo VE-11 marca Lab Companion. En la Figura 15 c) se presenta el horno de vacío Cole-Parmer StableTem, en el cual se colocó el polvo húmedo de CaSO_4 en un vaso de precipitado para ser secado al vacío durante 3 horas.

4.2.1.1. Prensado de pastillas

Una vez finalizado el secado al vacío, el polvo obtenido de CaSO_4 se fraccionó para fabricar pastillas de 80 mg cada una. El polvo de CaSO_4 se colocó en un molde de acero inoxidable de 6 mm de diámetro marca Carver y se comprimió utilizando una presión de 0.5 toneladas durante 3 minutos en una prensa hidráulica marca Carver modelo 4350 L. En la Figura 15 d) se muestra la prensa hidráulica, en modo de reposo, en la que se realizaron las pastillas. Las pastillas de polvo de CaSO_4 fueron elaboradas sin utilizar aglomerantes.

4.2.1.2. Tratamiento térmico (TT)

Las pastillas de CaSO_4 obtenidas de la prensa se trataron térmicamente a 700°C o 900°C en una atmosfera de aire durante 9 horas en una mufla Thermo Scientific Thermolyne 1300. En la Figura 15 e) se muestra una de las muflas en las que se llevaron a cabo los tratamientos térmicos. Las pastillas fueron colocadas de forma vertical con una separación entre ellas de aproximadamente 1 mm en una navecilla de combustión de porcelana.

4.2.1.3. Molienda y prensado de pastillas

Después de finalizado el TT, se separaron entre 2 y 5 pastillas, las cuales no fueron sometidas a molienda (muestra sin moler), mientras que el resto de las pastillas se trituraron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo. El polvo de CaSO_4 fue colocado en un tazón de acero inoxidable marca Fritsch con 11 perlas de molienda

de óxido de circonio marca Fritsch con un diámetro de 10 mm cada una. Finalmente, el tazón con polvo de CaSO_4 tratado térmicamente contenido en el tazón se molió en un Molino de bolas Pulversitte 6 marca Fritsch con una configuración de 300 rpm durante 2 minutos, el teclado y exterior del Molino se muestra en la Figura 15 f). Al finalizar los 2 minutos de molienda configurados se extrajo una muestra de polvo de CaSO_4 , (muestra de 2 minutos), y después se continuó moliendo la muestra restante, de manera que se extrajo otra muestra a los 4 minutos (muestra de 4 minutos) y posteriormente a los 6 minutos (muestra de 6 minutos).

Posteriormente se elaboraron de nuevo pastillas de 70 mg con las muestras de 2 minutos, 4 minutos y 6 minutos de molienda. El polvo de CaSO_4 se agregó al molde de acero inoxidable y se comprimió en una prensa hidráulica utilizando una presión de 0.5 toneladas durante 3 minutos. Al igual que en el primer proceso de prensado, ningún aglomerante fue agregado para elaborar pastillas a partir de polvo de CaSO_4 molido.

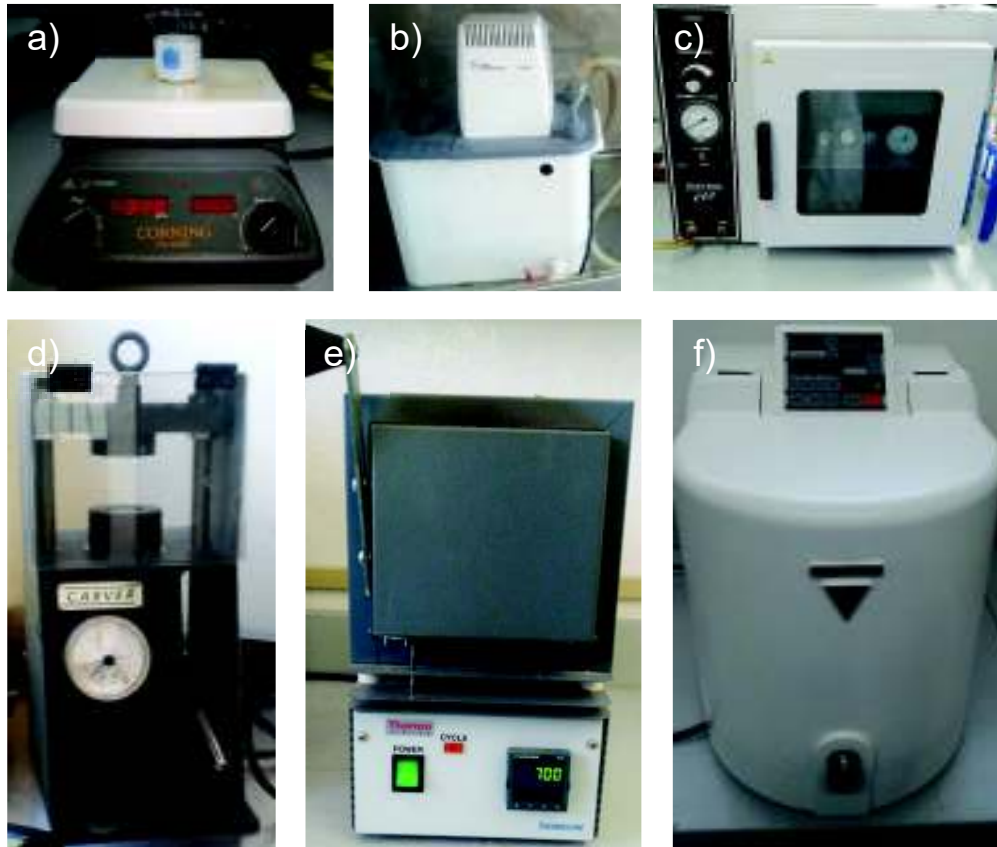


Figura 15. a) Agitador magnético marca Corning modelo PC-420D, b) bomba aspiradora modelo VE-11 marca Lab. Companion, c) horno de vacío Cole-Parmer StableTem, d) prensa hidráulica marca Carver modelo 4350 L, e) mufla Thermo Scientific Thermolyne 1300, f) Molino de bolas Pulversitte 6 marca Fritsch.

4.2.2. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de MEB de las muestras de CaSO_4 en forma de polvo sin moler en el molino (solamente molidas en el mortero) y las molidas durante 2 minutos, 4 minutos y 6 minutos, se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-5410LV.

4.2.2.1. Distribución del tamaño de partícula

A partir de las imágenes de MEB de las muestras de CaSO_4 con y sin molienda se calcularon las distribuciones de tamaño de partícula en el software *ImagePro* 9.1.

4.2.3. Caracterización estructural de difracción de rayos X

Las muestras de CaSO_4 sintetizado fueron caracterizadas en un difractómetro de rayos X marca Rigaku Geigerflex modelo Dmax/B ubicado en el departamento de Geología de la Universidad de Sonora.

4.2.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La Figura 16 muestra el espectrofluorímetro marca Horiba modelo Fluorolog, en el cual se obtuvieron los espectros de emisión de las muestras de CaSO_4 sin y con molienda. Las pastillas fueron colocadas en forma vertical en el equipo por lo que no fue necesario el uso de complementos para realizar las mediciones.

4.2.5. Caracterización termoluminiscente y luminiscencia persistente

Los estudios de termoluminiscencia y luminiscencia persistente de reproducibilidad, reusabilidad, dosimetría y desvanecimiento de la señal de termoluminiscencia se llevaron a cabo en el equipo marca Risø TL/OSL modelo TL-DA-20 equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr , en la Figura 17 se muestra el equipo abierto con

un carrusel en su interior. Se utilizó una razón de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ para todos los estudios de termoluminiscencia.



Figura 16. Espectrofluorímetro marca Horiba modelo Fluorolog.



Figura 17. Equipo Risø TL/OSL modelo TL-DA-20 equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr con un carrusel en su interior.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Síntesis de CaSO_4

A partir de la síntesis descrita en la parte experimental de ese trabajo, se obtuvo un polvo de CaSO_4 de color blanco. Al comprimir el polvo de CaSO_4 se obtuvieron pastillas blanquecinas, compactas y homogéneas. Después del tratamiento térmico, molienda de las pastillas, y segundo prensado, se obtuvieron pastillas con dimensiones de 6 mm de diámetro por 1 mm de espesor, aproximadamente, del mismo color, pero con un aspecto más compacto que las primeras pastillas, como se muestra en la Figura 18. Los resultados de la caracterización morfológica, estructural, fotoluminiscente, termoluminiscente y luminiscencia persistente se presentan a continuación.

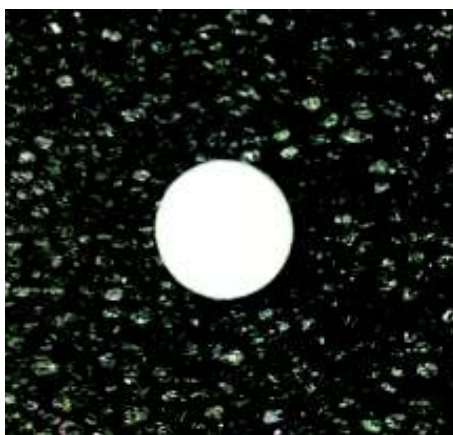


Figura 18. Pastilla de polvo de CaSO_4 molido durante 6 minutos.

5.2. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 19 se presentan las imágenes obtenidas por MEB de polvo de CaSO_4 con TT a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas a) sin moler y con tiempo de molienda de b) 6 minutos. La imagen de MEB de la muestra sin moler muestra tamaños de partículas de entre 10 micrómetros (μm) y $30\ \mu\text{m}$, mientras que, la muestra con tiempo de molienda de 6 minutos presenta aglomerados de partículas entre $1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$. En esta figura se observa claramente una disminución considerable en el tamaño de partícula en la muestra de CaSO_4 después de 6 minutos de molienda.

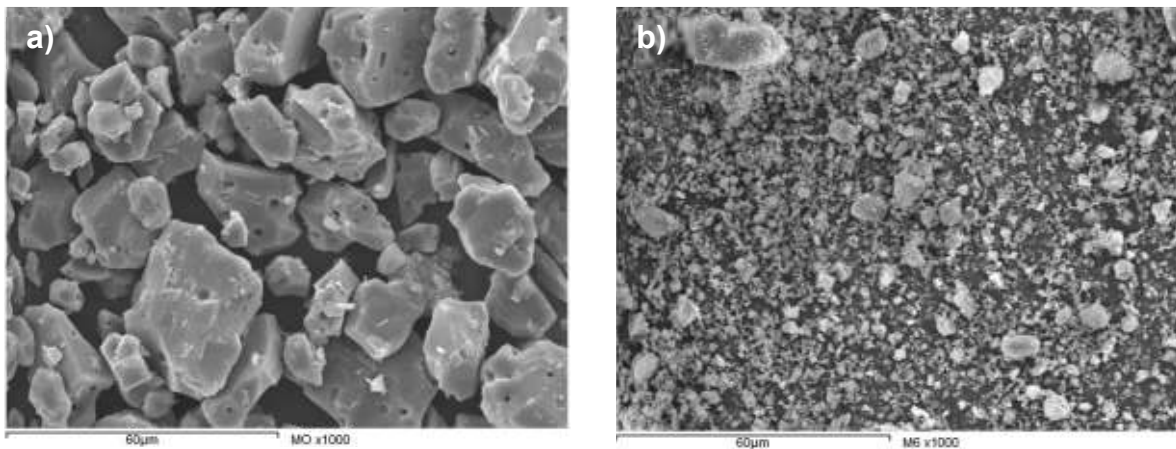


Figura 19. Imágenes obtenidas por MEB de polvo de CaSO_4 , con tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$, a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda, con una amplificación de 1000X.

El análisis elemental obtenido por EDS mostró que la muestra de CaSO_4 contiene aproximadamente 27 % en peso de calcio, 25 % en peso de azufre y 48 % en peso de oxígeno. Considerando el margen de error de la técnica estos valores coinciden

con los porcentajes teóricos de 29 % en peso de calcio, 24 % en peso de azufre y 47 % de oxígeno.

5.2.1. Distribución del tamaño de partícula

En la Figura 20 se presentan los histogramas, obtenidos a partir de las imágenes de MEB, de un primer lote de polvos de CaSO_4 , con TT a 700 °C durante 9 horas, a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda. La Tabla 3 resume los principales resultados estadísticos contenidos en la Figura 20 y 21. En la Tabla 3, se observa que el primer lote sin molienda, correspondiente a la Figura 20 a), presenta un intervalo de tamaño de partícula de 2.7 μm a 32.0 μm con un tamaño promedio de partícula de 11.4 μm . Aproximadamente 40 % de las partículas presentaron tamaños entre el intervalo de 5.0 μm a 10.0 μm . Además, en la Tabla 3 se observa que la muestra con 6 minutos de molienda, correspondiente a la Figura 20 b), presenta un intervalo de tamaño de partícula entre 0.3 μm y 6.2 μm con un tamaño promedio de partícula de 1.5 μm . Aproximadamente 39 % de las partículas presentan tamaños de partícula entre 0.5 μm y 1.0 μm .

En la Figura 21 se presentan los histogramas, obtenidos a partir de las imágenes de MEB, de un segundo lote de polvos de CaSO_4 , con TT a 700 °C durante 9 horas, obtenido bajo las mismas condiciones del primero, a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda. En la Tabla 3 (segundo lote sin moler, correspondiente a la Figura 21 a) se observa que la muestra sin moler presenta un intervalo de tamaño de partícula de 5.2 μm a 67.5 μm con un tamaño promedio de partícula de 25.3 μm . Aproximadamente 20 % de las partículas presentaron tamaños entre el intervalo de

15.0 μm a 20.0 μm . Adicionalmente, la Tabla 3 muestra que el segundo lote con 6 minutos de molienda presenta un intervalo de tamaño de partícula entre 0.7 μm y 5.0 μm con un tamaño promedio de partícula de 1.8 μm . Aproximadamente 30 % de las partículas presentan tamaños de partícula entre 1.0 μm y 1.5 μm .

Los resultados estadísticos obtenidos a partir del primer y del segundo lote son cercanos, sobre todo para las muestras que fueron sometidas a molienda, y que, por consiguiente, resultan ser más uniformes, lo cual valida la exactitud del software utilizado para llevar a cabo los cálculos anteriores.

Los resultados claramente demuestran que la molienda de la muestra de CaSO_4 durante 6 minutos bajo las condiciones especificadas en este trabajo, redujo significativamente el tamaño de partícula del material, que originalmente tenía un tamaño promedio de 18 μm , a aproximadamente un tamaño promedio de 1.7 μm para la muestra molida (promedios obtenidos considerando ambos lotes).

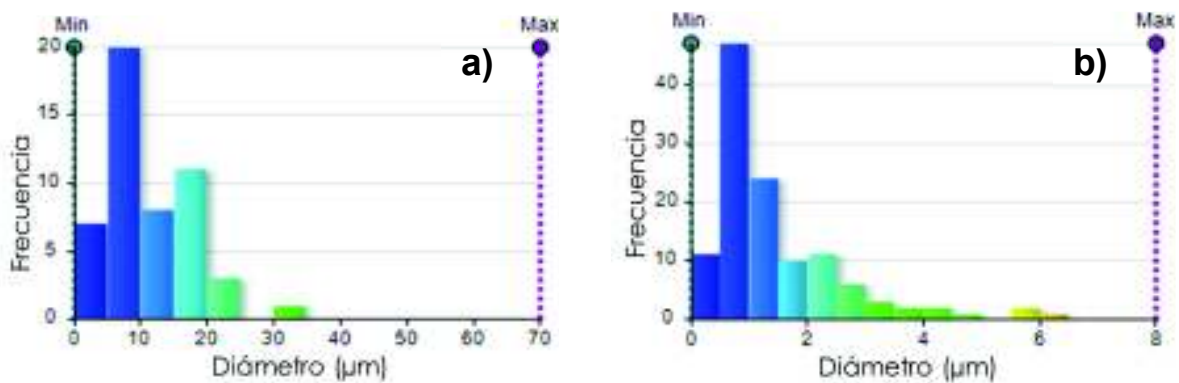


Figura 20. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de muestras de CaSO_4 a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda del lote 5.

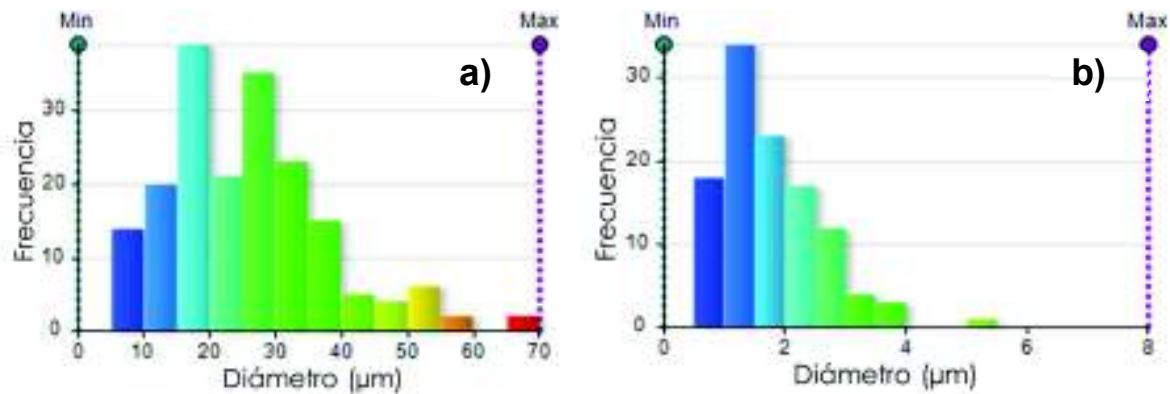


Figura 21. Histogramas de la distribución de tamaño de partícula de muestras de CaSO_4 a) sin moler y b) 6 minutos de tiempo de molienda del lote 9.

Tabla 3. Resultados estadísticos de la distribución de partícula de muestras sin moler y 6 minutos de molienda.

	Lote 5		Lote 9	
	Sin moler	6 min. de molienda	Sin moler	6 min. de molienda
Tamaño promedio	11.4 μm	1.5 μm	25.3 μm	1.8 μm
Desviación estándar	6.2 μm	1.1 μm	12 μm	0.8 μm
Coefficiente de variación	54.6%	78%	47.2%	45%
Mínimo	2.7 μm	0.3 μm	5.2 μm	0.7 μm
Máximo	32.0 μm	6.2 μm	67.5 μm	5.0 μm
Número de elementos	50	120	186	112
15-20 μm	-	-	20%	-
5-10 μm	40%	-	-	-
1-1.5 μm	-	-	-	30%
0.5-1 μm	-	39%	-	-
Tamaño promedio	7.6 μm	0.8 μm	17.6 μm	1.2 μm
Número de elementos	20	47	39	34

5.3. Caracterización estructural por difracción de rayos X

En la Figura 22 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra de CaSO_4 TT a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas y 6 minutos de tiempo de molienda, y se compara con la referencia CaSO_4 *anhidrita* (PDF #01-072-0916). Se observa claramente que todos los picos de difracción de la muestra concuerdan con los de la referencia, lo cual demuestra que el material sintetizado es CaSO_4 en su fase anhidrita.

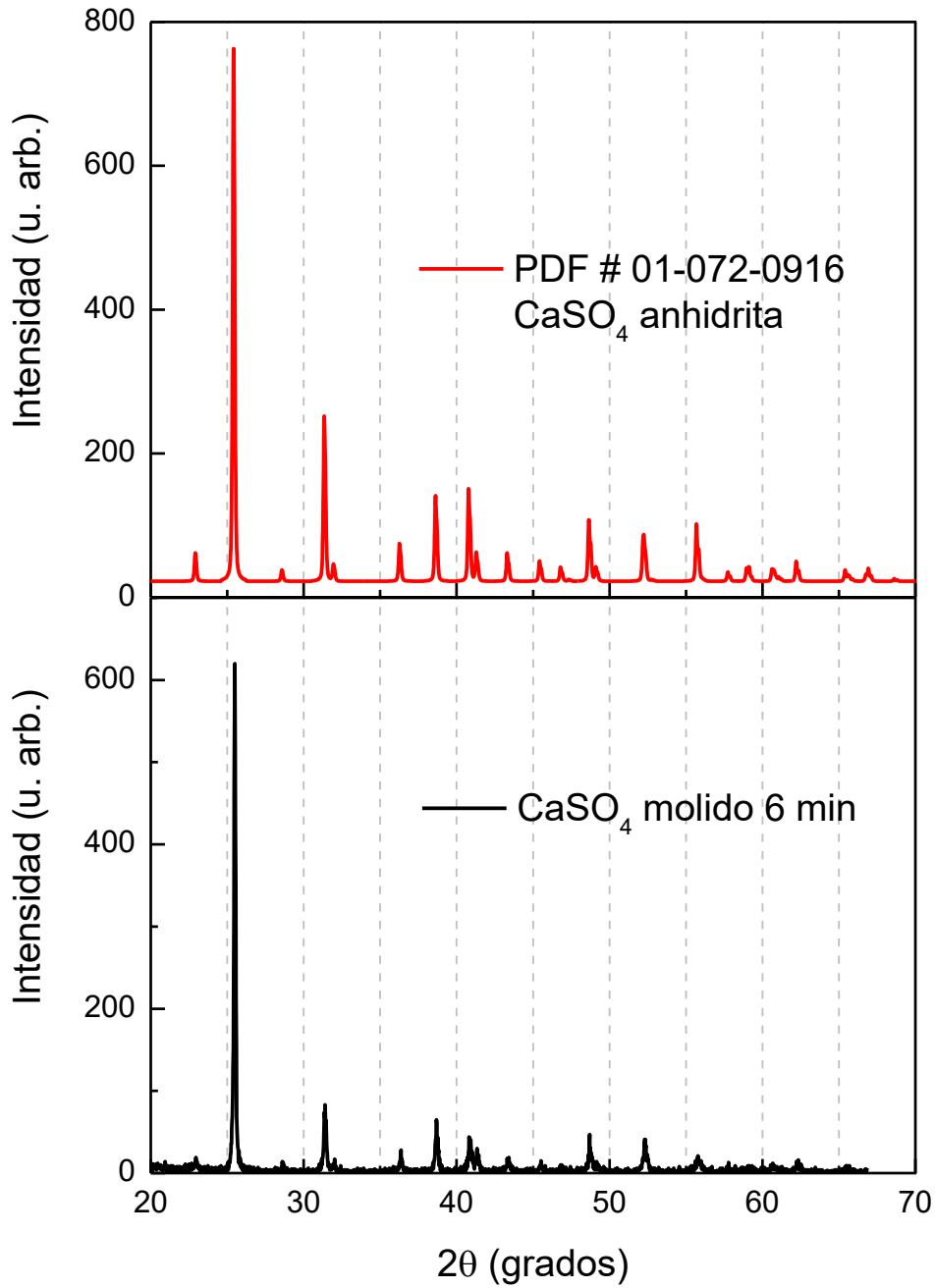


Figura 22. Comparación del patrón de difracción de rayos X de una muestra de CaSO_4 TT a 700 °C durante 9 horas y 6 minutos de tiempo de molienda con la referencia CaSO_4 *anhidrita* (PDF #01-072-0916).

En la Figura 23 se muestra el mismo patrón de DRX de la muestra de CaSO_4 TT a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas y 6 minutos de tiempo de molienda, pero ahora comparada con el DRX de una muestra de CaSO_4 sin moler. Se puede observar que básicamente los picos de DRX de ambas muestras concuerdan, y no se observaron diferencias significativas entre ambos difractogramas.

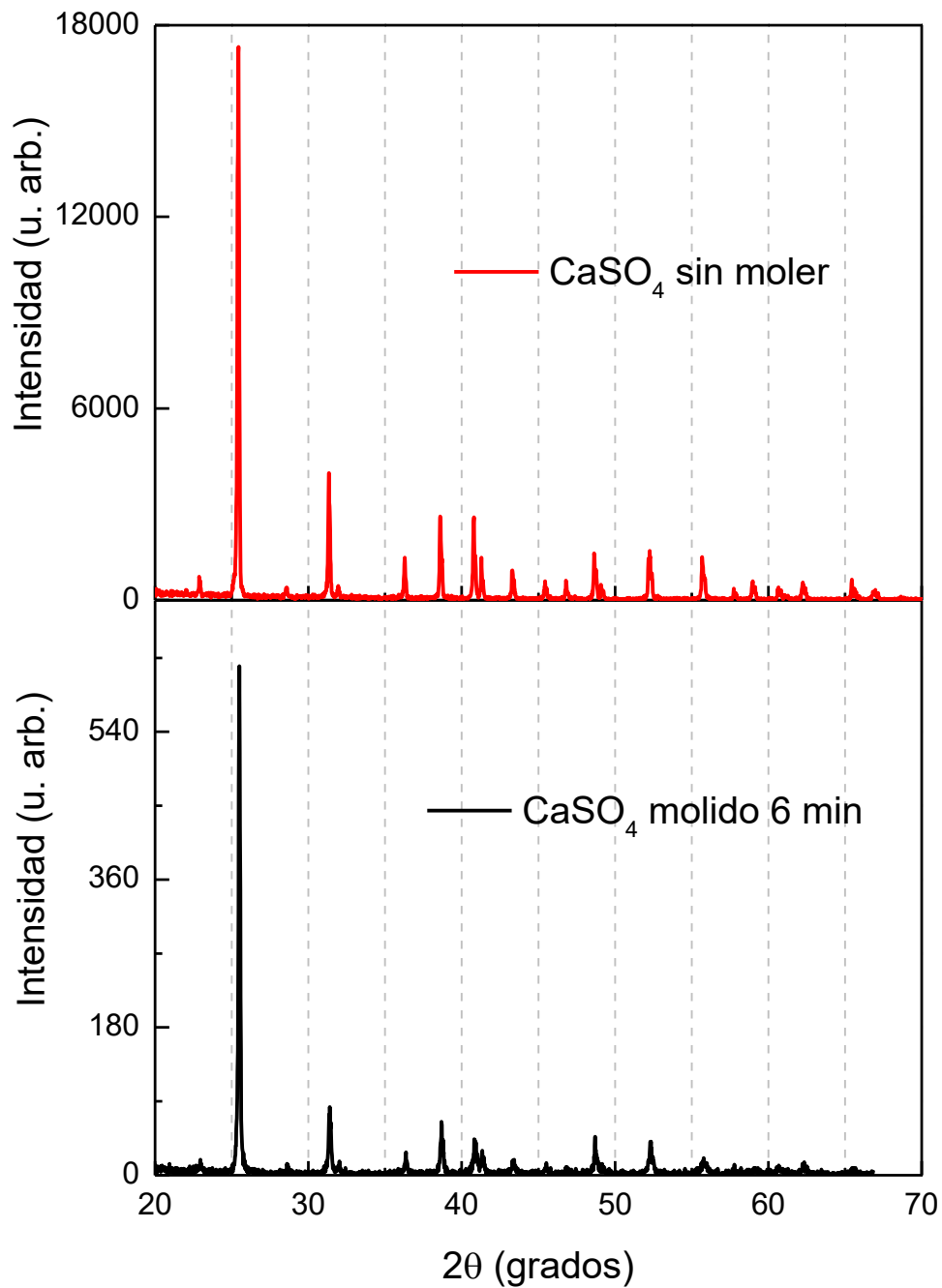


Figura 23. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de muestras de CaSO_4 TT a 700 durante 9 horas sin moler y 6 minutos de tiempo de molienda.

5.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia

En la Figura 24 se presentan los espectros de emisión fotoluminiscente de muestras en forma de pastillas de CaSO_4 con TT a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas en atmósfera de aire, a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos. En todos los casos se utilizó una longitud de onda de excitación de 330 nm . El espectro de emisión de la Figura 24 a) presenta una banda angosta con un máximo localizado a 383 nm . Tomita y Tsutsumi (1978) y Gérôme *et al.* (1996) han reportado una emisión similar alrededor de 400 nm .

Los espectros de emisión de las Figuras 24 b), 24 c) y 24 d) presentan una banda ancha aproximadamente desde 350 nm hasta 550 nm . El proceso de molienda produce un cambio en la intensidad y forma de los espectros de emisión fotoluminiscentes de la muestra de CaSO_4 , el cual es independiente del tiempo de molienda. Graft *et al.* (1985) y Salikhodzha *et al.* (2019) reportaron que las trampas de hueco más comunes en sulfatos son por radicales de SO_4^- , que corresponden a la banda de emisión situada en 360 nm , muy cercana al máximo de emisión de 383 nm que presentó la muestra de CaSO_4 sin moler sintetizada en este trabajo. Los resultados anteriores sugieren que la muestra de CaSO_4 sin moler podría presentar este tipo de trampa de huecos generada por radicales SO_4^- . En el caso de las muestras molidas, no se descarta la posibilidad de la existencia de este tipo de trampas, pero, además, podrían estar presentes otro tipo de trampas generadas durante el proceso de la molienda, que podrían estar contribuyendo al ensanchamiento de la banda.

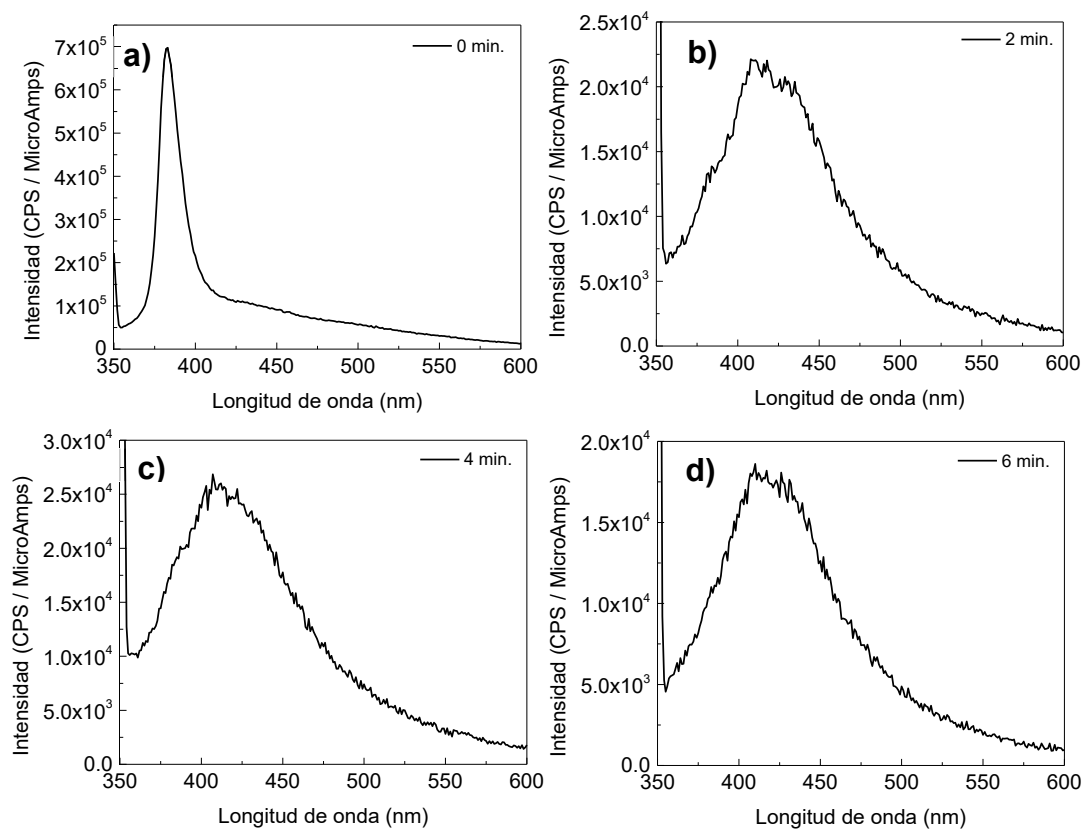


Figura 24. Espectros de emisión ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) fotoluminiscente de CaSO_4 con TT a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 horas en atmosfera de aire a) sin moler y tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos.

5.5. Caracterización termoluminiscente

5.5.1. Efecto de molienda

En la Figura 25 se presentan las curvas de brillo de TL de polvos de CaSO_4 TT a a) 700 °C y b) 900 °C durante 9 horas, sin moler y con diferentes tiempos de molienda, expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.

En la Figura 25 a) se observa que la curva de brillo de la muestra de CaSO_4 TT a 700 °C sin moler presenta tres máximos principales, uno aproximadamente a 90 °C y otros dos alrededor de 200 °C y 300 °C. Se puede observar que la intensidad de TL del máximo situado aproximadamente a 90 °C aumenta al aumentar el tiempo de molienda, es decir, al disminuir el tamaño de partícula. Los resultados observados concuerdan con los reportados por Kása (1990), quien observó que en $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ aparece un máximo a aproximadamente 100 °C, el cual aumenta su intensidad al disminuir el tamaño de partícula. Por otra parte, la intensidad de TL de los máximos de mayor temperatura, situados alrededor de los 200 °C y 300 °C muestran un comportamiento contrario disminuyendo su intensidad al disminuir el tamaño de partícula. Halperin (2000) y Lakshmanan *et al.* (1988) reportaron que muestras de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ presentaron una dependencia similar a la encontrada en este trabajo para el pico situado a aproximadamente 200 °C, observando una disminución de la intensidad de la TL, cuando disminuyó el tamaño de grano del fósforo.

La figura 25 b) se observa que la curva de brillo de la muestra de CaSO_4 TT a 900 °C sin moler presenta tres máximos principales, uno aproximadamente a 90 °C, y otros dos alrededor de 160 °C y 380 °C. Se puede observar que, al igual que en la

muestra TT a 700 °C, la intensidad de TL del máximo que se presenta aproximadamente a 90 °C aumenta al disminuir el tamaño de partícula, mientras que la intensidad de TL de los máximos que aparecen a mayores temperaturas disminuye en las muestras molidas de menor tamaño de partícula. Los resultados anteriores sugieren que el máximo observado a 85 °C podría estar asociado a defectos de superficie, los cuales aumentan al disminuir el tamaño de partícula, aumentando así la intensidad de TL. Por otro lado, los máximos observados a mayores temperaturas podrían estar asociados a defectos de bulto, los cuales disminuyen al disminuir el tamaño de partícula, disminuyendo así la intensidad de TL. Estos resultados concuerdan bien con los resultados observados en los espectros de fotoluminiscencia, que claramente muestran una diferencia en el tipo de trampas involucradas en las muestras sin moler y en las muestras molidas.

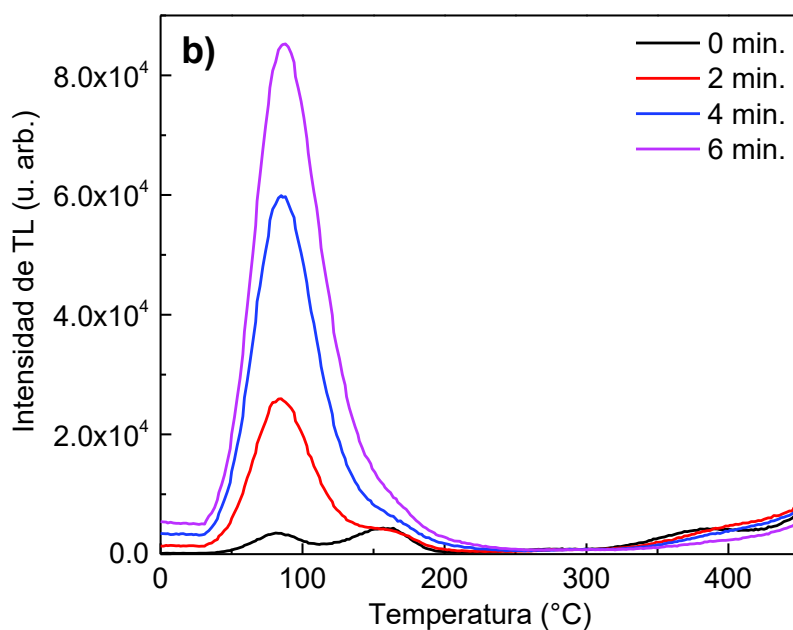
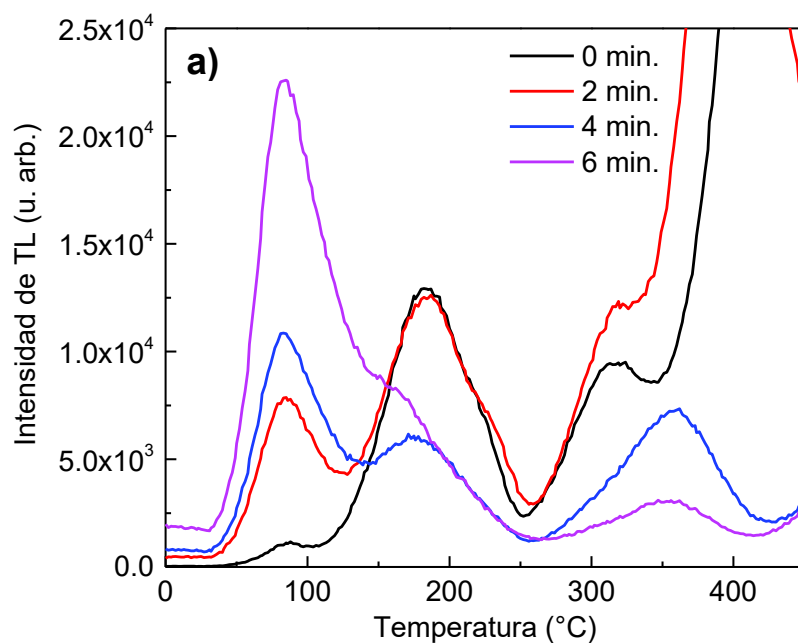


Figura 25. Curvas de brillo de polvos de CaSO_4 , TT a a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $900\text{ }^\circ\text{C}$, sin moler y con distintos tiempos de molienda expuestos a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.

En la Figura 26 se presentan las curvas de brillo de pastillas de CaSO_4 TT a a) 700 °C y b) 900 °C durante 9 horas, sin moler y con diferentes tiempos de molienda, expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta. Comparando estas curvas de brillo con las de la Figura 25, se puede observar que, para ambas temperaturas de TT, la forma de la curva de brillo de las pastillas de CaSO_4 son similares a las de las muestras en forma de polvo, sin embargo, las muestras en forma de pastilla presentaron mayor intensidad de TL que las muestras en forma de polvo. Por lo tanto, los estudios posteriores de CaSO_4 se realizaron para las muestras en forma de pastilla.

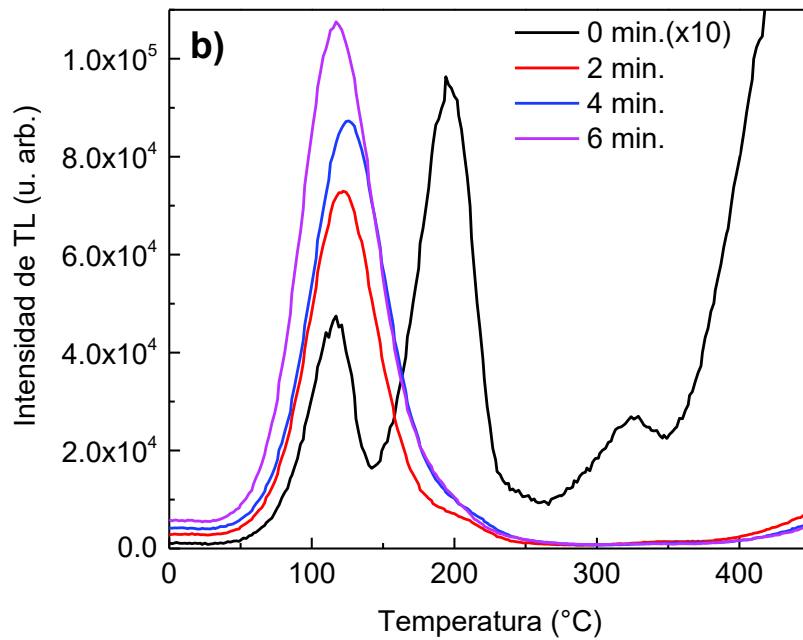
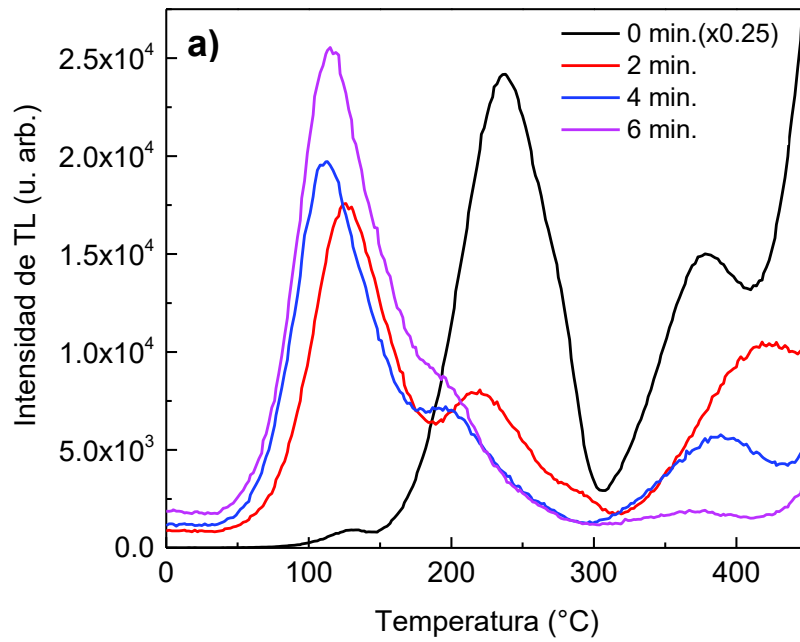


Figura 26. Curvas de brillo de pastillas de CaSO_4 , TT a a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $900\text{ }^\circ\text{C}$, sin moler y con distintos tiempos de molienda expuestos a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.

5.5.2. Reproducibilidad

En la Figura 27 se presenta la comparación de las curvas de brillo de TL de diferentes lotes con TT a 700 °C durante 9 horas de muestras a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos. De manera similar, en la Figura 28 se presenta la comparación de las curvas de brillo de TL de diferentes lotes con TT a 900 °C durante 9 horas de muestras a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos. Se puede observar en ambas figuras que al aumentar el tiempo de molienda se obtiene una mejor reproducibilidad. Por lo anterior, los estudios posteriores se enfocan en las muestras en forma de pastilla con 6 minutos de molienda TT a 700 °C ó 900 °C durante 9 horas.

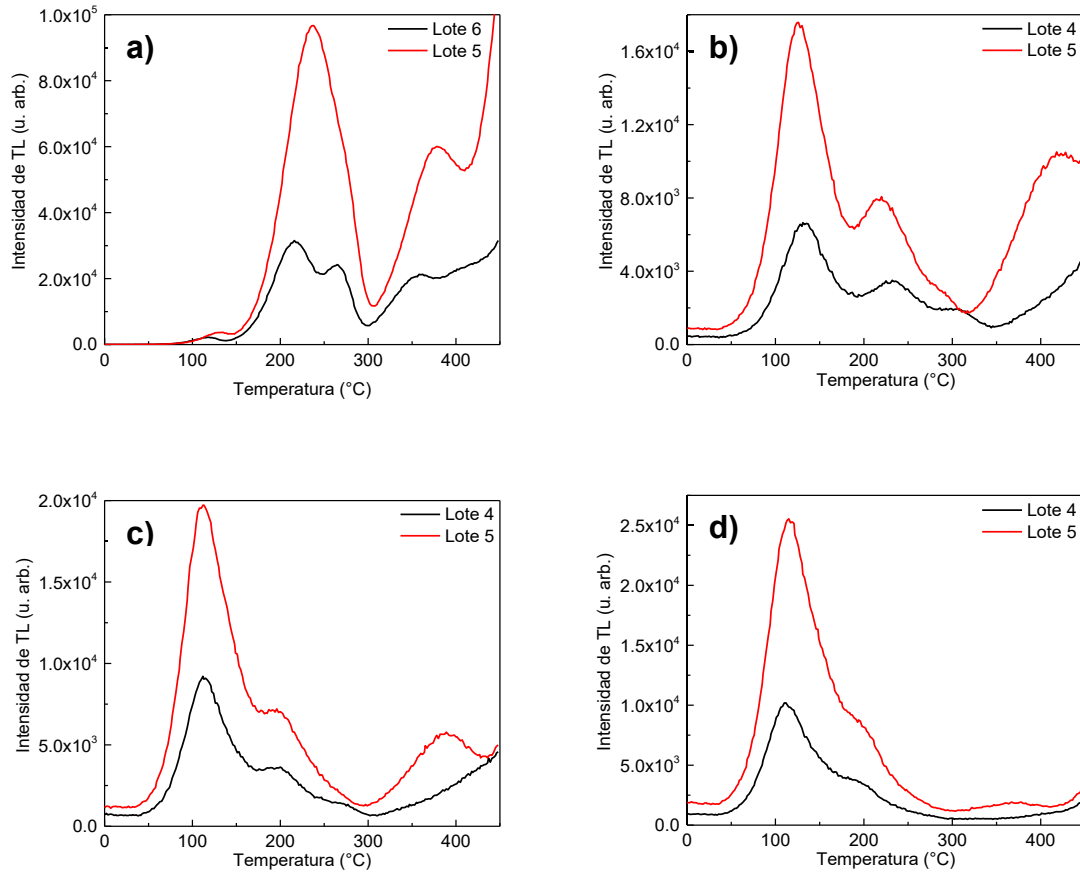
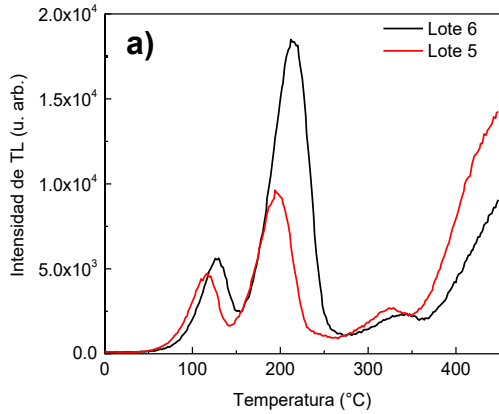
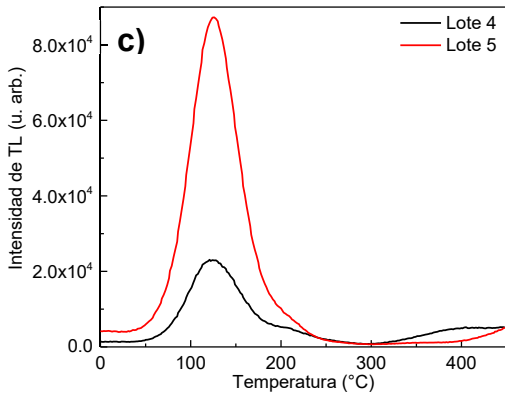


Figura 27. Curvas de brillo de pastillas de distintos lotes de CaSO₄, con TT a 700 °C, a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos y expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.



b)



d)

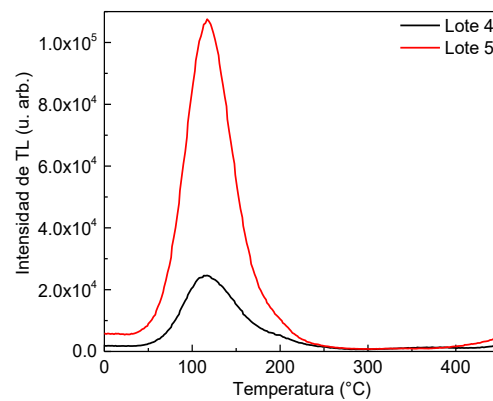
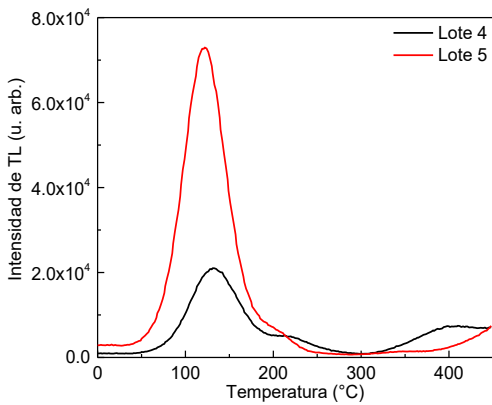


Figura 28. Curvas de brillo de pastillas de distintos lotes de CaSO₄, con TT a 900 °C, a) sin moler y con tiempos de molienda de b) 2 minutos, c) 4 minutos y d) 6 minutos y expuestas a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta.

5.5.3. Reusabilidad

En la Figura 29 se muestra la TL integrada (TLI) normalizada de CaSO_4 a) TT a 700 °C ó 900 °C durante 9 horas con 6 minutos de tiempo de molienda, en forma de pastilla y b) la misma muestra con un segundo TT a 150 °C durante 2 horas, medidas durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy de partículas beta. En la Figura se observa que en ambos casos la muestra con el TT a 700 °C durante 9 horas presenta mayor estabilidad que la muestra con TT a 900 °C durante 9 horas, ya que presenta menor porcentaje de variación entre el primer y décimo ciclo. En el inciso b) se observa que el segundo TT favorece particularmente a la muestra con TT a 900 °C durante 9 horas, reduciendo su porcentaje de variación a la mitad del primer al décimo ciclo. Así, la muestra en forma de pastilla con TT a 700 °C y 6 minutos de molienda (TT700, M6) fue la que presentó mayor estabilidad, por lo que los estudios posteriores se llevaron a cabo sobre las muestras bajo esas condiciones.

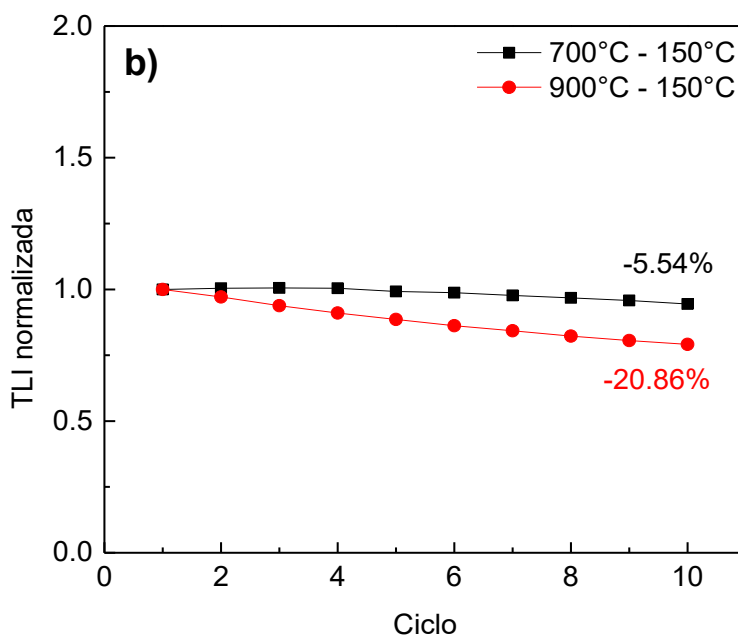
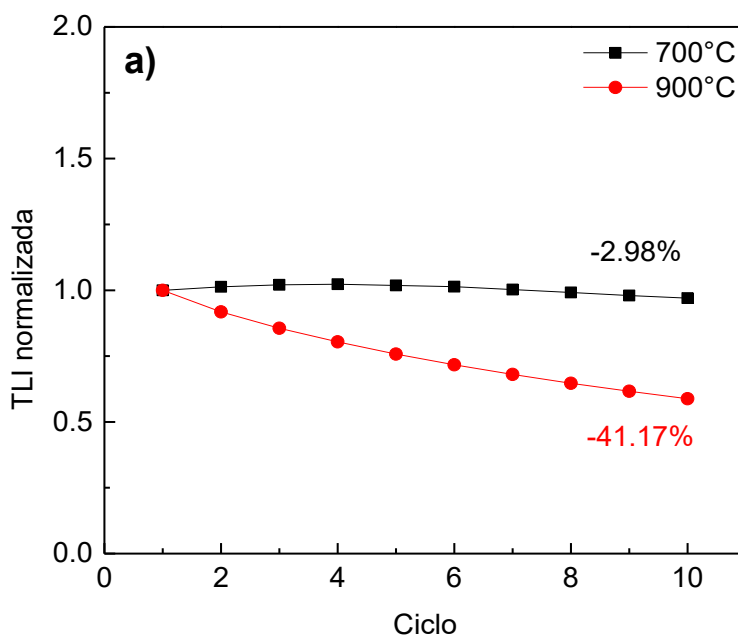


Figura 29. TLI normalizada de CaSO_4 , a) 700 °C y 900 °C durante 9 horas y b) con un segundo TT a 150 °C durante 2 horas obtenidas durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 1.0 Gy de partículas beta.

5.5.4. Dosimetría

En la Figura 30 se presentan las curvas de brillo y la respuesta de TL integrada (TLI) en función de la dosis de una muestra de CaSO_4 TT700, M6, la cual fue expuesta a diferentes dosis de irradiación con partículas beta en el intervalo de 0.06 Gy hasta 8.0 Gy. Se puede observar que la posición del máximo a 100 °C se desplaza ligeramente a temperaturas más altas al aumentar la dosis (tiempo) de irradiación, lo cual se debe a la competencia entre los procesos de atrapamiento y liberación de trampas que al estar a muy bajas temperaturas tienen muy alto desvanecimiento en tiempos cortos, del orden de los tiempos de irradiación.

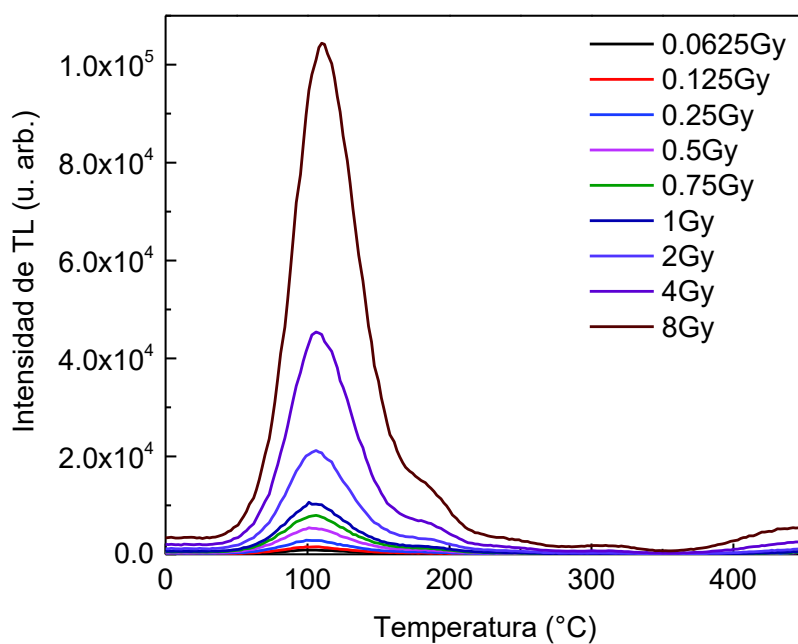


Figura 30. a) Curvas de brillo de CaSO_4 TT700, M6 expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.06 Gy a 8.0 Gy.

En la Figura 31 se presenta la dependencia de la TLI en función de la dosis en el intervalo de 0.06 Gy a 8.0 Gy. Se puede observar que la TLI aumenta al aumentar la dosis en todo el intervalo sin presentar indicios de saturación y presenta una tendencia lineal en el intervalo de dosis desde 2.0 Gy a 8.0 Gy. Los resultados muestran que las muestras de CaSO_4 TT700, M6 sintetizadas en este trabajo podrían ser utilizadas en el área de dosimetría médica.

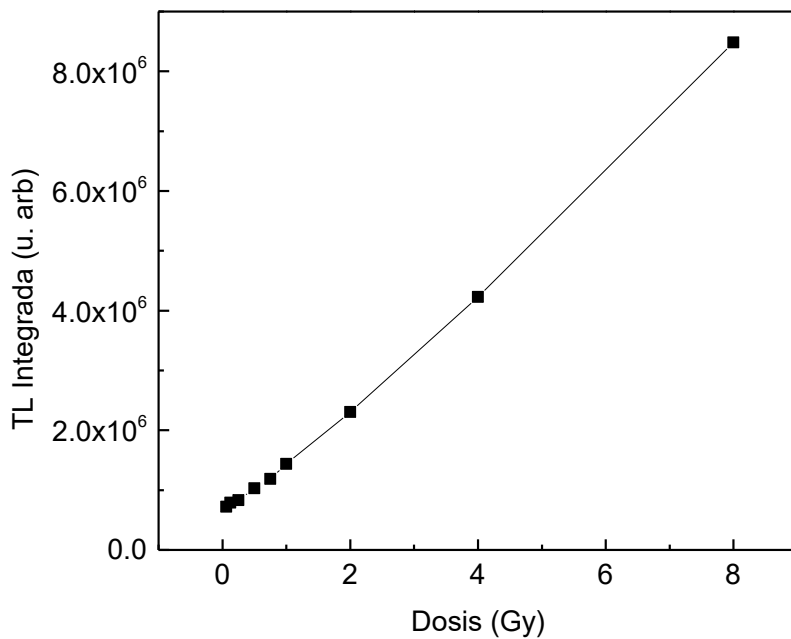


Figura 31. TL integrado en función de la dosis de CaSO_4 TT700, M6 en el intervalo de dosis de 0.06 Gy hasta 8.0 Gy.

5.5.5. Desvanecimiento de la señal de TL (fading)

En la Figura 32 se muestran a) las curvas de brillo y b) TLI normalizada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL de CaSO₄ TT700, M6 expuesta a 1.0 Gy de irradiación con partículas beta. La Figura 32 b) muestra que la TLI normalizada experimenta un desvanecimiento del 85% después de haber transcurrido 1 día y un 91% después de 21 días. Con base en estos resultados se llevaron a cabo estudios de luminiscencia persistente (*Afterglow*).

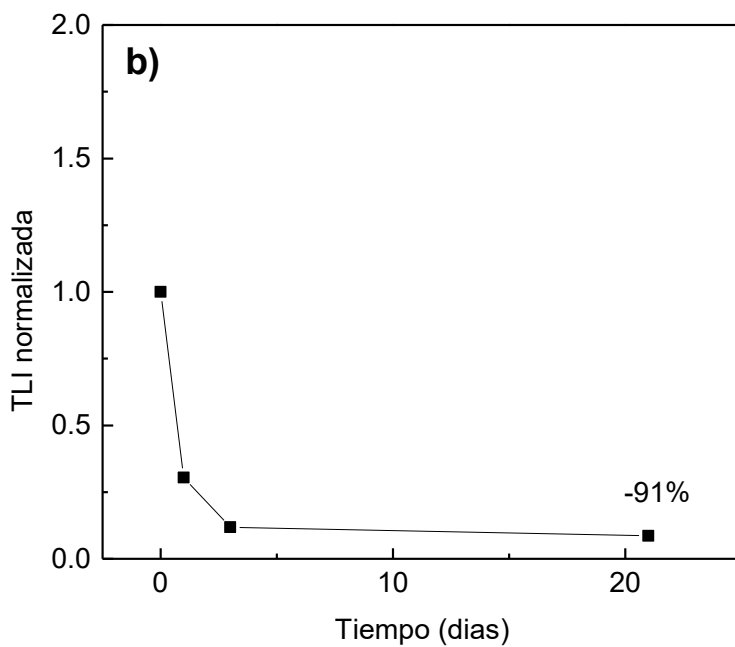
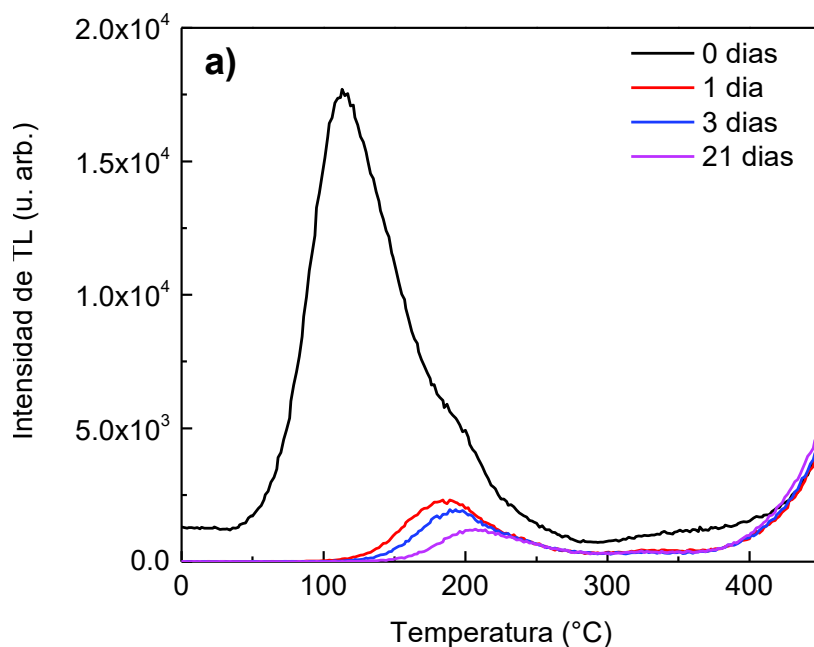


Figura 32. a) Curvas de brillo, dejando transcurrir lapsos de tiempo entre la irradiación y la correspondiente lectura de TL y b) respuesta de TLI normalizada en función del tiempo de CaSO₄ TT700, M6 con dosis a 1.0 Gy de radiación beta.

5.6. Caracterización por luminiscencia persistente o *afterglow* (AG)

5.6.1. Reusabilidad

En la Figura 33 se muestra la intensidad de AG integrada (AGI) normalizada de CaSO_4 TT700, M6 obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16.0 Gy de irradiación con partículas beta. Se observa una variación de 6% entre el primer y el décimo ciclo, lo cual indica buena estabilidad. Siguiendo el método de cálculo de dosis mínima detectable para termoluminiscencia se obtuvo una dosis mínima detectable de AG de 47.5 mGy.

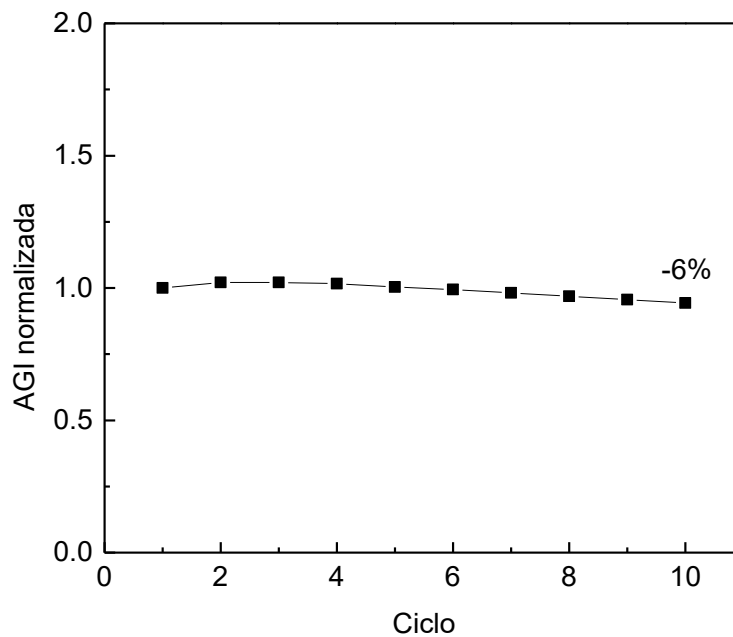


Figura 33. AGI normalizada de CaSO_4 TT700, M6, obtenida durante diez ciclos sucesivos de irradiación-lectura con 16.0 Gy de partículas beta.

5.6.2. Dosimetría

En la figura 34 se muestran las curvas de AG de CaSO_4 TT700, M6 expuesta a diferentes dosis de irradiación con partículas beta en el intervalo de 0.25 Gy a 128 Gy. Se puede observar que la intensidad de AG aumenta al aumentar la dosis de irradiación.

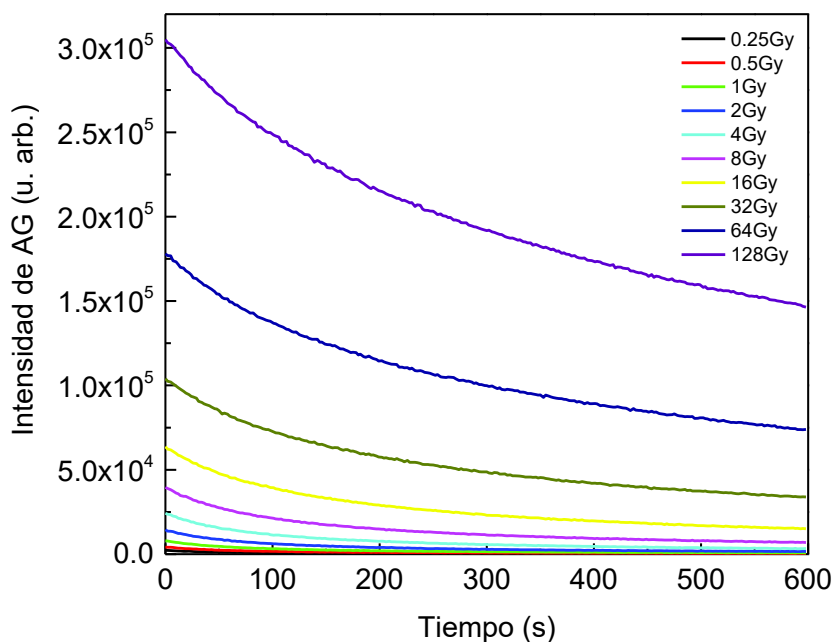


Figura 34. a) Curvas de AG de CaSO_4 TT700, M6 expuesto a diferentes dosis de radiación beta en el intervalo de 0.25 Gy a 128.0 Gy.

En la Figura 35 se presenta la dependencia de la AGI en función de la dosis en el intervalo de 0.25 Gy a 128.0 Gy de radiación beta. Se puede observar que la AGI aumenta al aumentar la dosis en todo el intervalo sin presentar indicios de saturación y presenta una tendencia lineal en el intervalo de dosis desde 16.0 Gy a

64.0 Gy. A partir de los resultados anteriores, podemos proponer que las muestras de CaSO₄ TT700, M6 pueden ser utilizadas en dosimetría de tiempo real, con aplicaciones en dosimetría médica e industrial de bajas dosis, por ejemplo, para la preservación de alimentos.

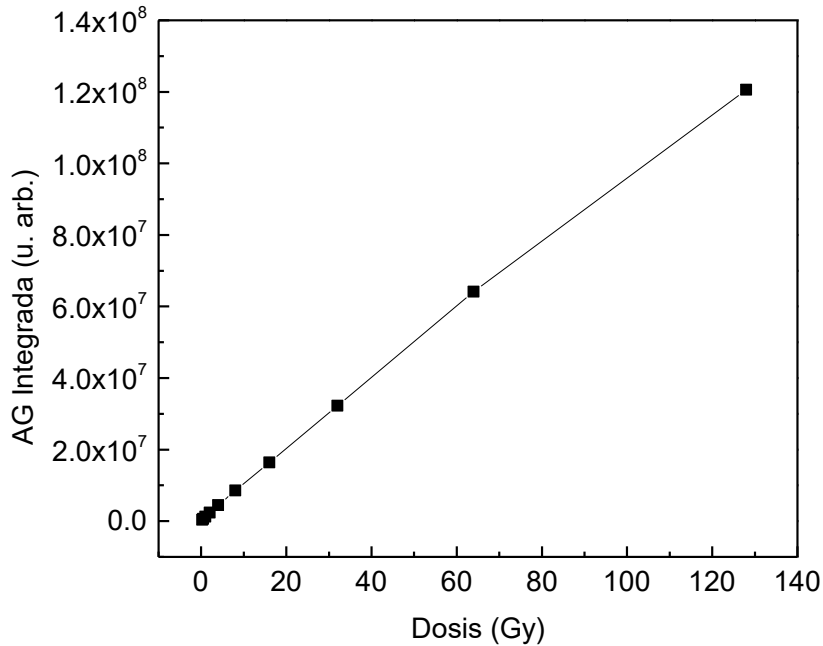


Figura 35. AG integrado en función de la dosis de CaSO₄ TT700, M6 en el intervalo de dosis de 0.25 Gy hasta 128.0 Gy.

5.6.3. Determinación de tiempo de vida media

La intensidad de luminiscencia de persistente presenta un decaimiento exponencial después de que la fuente de excitación es removida. La intensidad de emisión considerando una trampa, se describe como

$$I = I_0 e^{-\alpha t} = I_0 e^{-t/\tau} = I_0 e^{-tse\left(\frac{E}{kT}\right)}$$

Donde τ es la vida promedio o el tiempo promedio de los portadores en las trampas (McKeever, 1995).

La curva de AG puede ser interpretada como la adición de dos o más curvas de luminiscencia que se superponen, por lo que es posible que las velocidades de decaimiento de los máximos sean diferentes. Estas velocidades de decaimiento pueden ser descritas por la vida media, que es el tiempo que tarda la intensidad en disminuir a la mitad. El tiempo de vida media se define como

$$\tau_{1/2} = \tau \ln(2) = \frac{\ln(2)}{se\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

(McKeever, 1995).

En la Figura 36 se presenta una curva de AG a 16.0 Gy de irradiación beta y ajustes exponenciales considerando una y dos trampas obtenidos por el ajuste exponencial del software *Origin*. Se puede observar que el mejor ajuste se obtiene al considerar dos trampas. Los valores de τ (tiempo de vida promedio) se obtuvieron por medio del mismo software. Encontrándose valores de 42 s y 201 s, lo cual nos da una idea del tiempo de decaimiento de los picos de TL cuyo desvanecimiento contribuye al AG. Es importante mencionar que en la literatura no existen reportes sobre propiedades de luminiscencia persistente en CaSO_4 sin dopar molido para tamaños de partícula considerados en este trabajo.

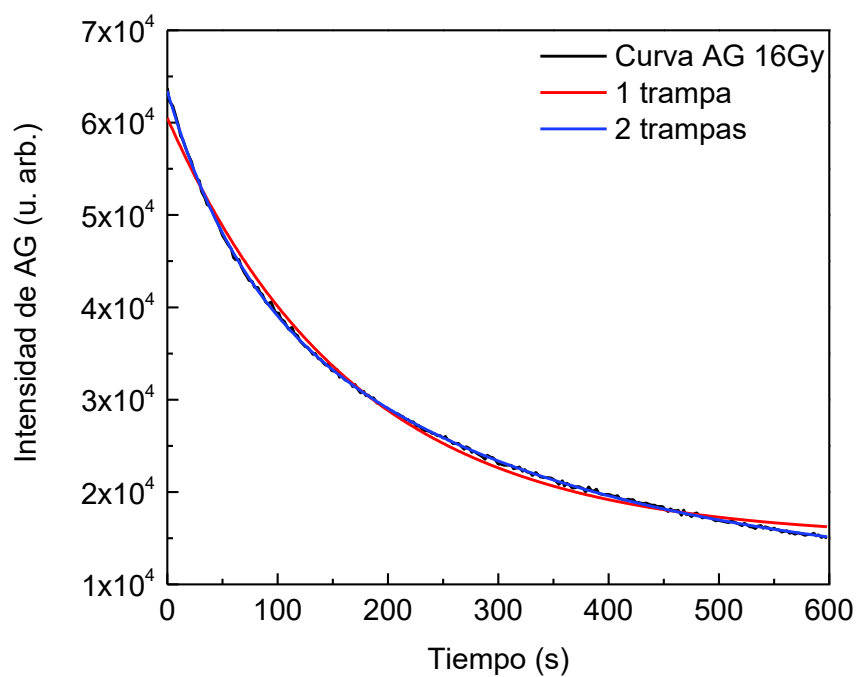


Figura 36. Curva de AG de CaSO₄ (TT700, M6) y curvas de ajuste exponencial considerando 1 trampa (rojo) y 2 trampas (azul) obtenidos en *Origin*.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron muestras en forma de pastilla de CaSO_4 con tamaños de partícula que van desde los 18 μm aproximadamente para las muestras sin moler, hasta los 1.5 μm para las muestras con mayor tiempo de molienda (6 minutos).

Los estudios de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas, sin moler y con 6 minutos de molienda, mostraron que presentan la estructura de CaSO_4 *anhidrita*. Por otra parte, el análisis elemental por EDS indicó que la composición de las muestras sintetizadas coincide con los valores teóricos predichos para CaSO_4 .

Las muestras de CaSO_4 tratadas a 700 °C presentaron mejores propiedades de reusabilidad que las que se trataron a 900 °C, por lo cual fueron las que se caracterizaron completamente. Estas muestras, tanto las que no fueron molidas como las que se molieron por 6 minutos (CaSO_4 TT700, M6), presentaron curvas de brillo complejas con al menos tres máximos situados a aproximadamente 90 °C, 200 °C y 300 °C. Sin embargo, se observó que la intensidad de TL del máximo que se presenta a aproximadamente 90 °C aumenta al disminuir el tamaño de partícula, mientras que la intensidad de TL de los máximos que aparecen a mayores temperaturas disminuye. A partir de estos resultados se puede concluir que los máximos de TL localizados a altas temperaturas podrían estar relacionados con defectos de bulto y los máximos de TL localizados a bajas temperaturas podrían estar relacionados con defectos de superficie. Estos resultados concuerdan bien con los resultados observados en los espectros de fotoluminiscencia, que claramente muestran una diferencia en el tipo de trampas involucradas en las

muestras sin moler y en las muestras molidas. Sin embargo, es preciso realizar más estudios para confirmar esta suposición.

La intensidad de TL de las muestras de CaSO_4 aumentó al aumentar la dosis de exposición con partículas beta y presentó una respuesta lineal para el intervalo de 2.0 Gy a 8.0 Gy.

La señal de TL integrada experimentó un desvanecimiento de 85% después de un día de espera entre irradiación-lectura, y 91% después de 20 días.

La muestra de CaSO_4 TT700, M6 presentó buena estabilidad en AG y una dosis mínima detectable de 47.5 mGy. La intensidad AG de la muestra de CaSO_4 aumento al aumentar la dosis de exposición de partículas beta y presentó una respuesta lineal en el rango de 16.0 Gy a 64.0 Gy. Se determinó que la curva AG está compuesta por dos trampas con tiempos de vida media aptos para AG de 41 s y 201 s.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que CaSO_4 molido presenta propiedades de luminiscencia persistente adecuadas para ser considerado un buen candidato para el desarrollo de dosímetros en tiempo real de alto rendimiento aplicables en medicina en el área de radioterapia.

7. PERSPECTIVAS

- Para investigaciones futuras, se propone aumentar el tiempo de molienda para homogenizar los tamaños de partícula.
- Evaluar el efecto de la incorporación de dopantes y co-dopantes sobre las propiedades de TL y AG de CaSO_4 molido.
- Llevar a cabo estudios del efecto de diferentes condiciones de tratamiento térmico en las propiedades de TL y AG de CaSO_4 molido sin dopar y sus derivados dopados.
- Caracterizar la respuesta de TL y AG de CaSO_4 molido sin dopar y sus derivados dopados al ser expuesto a distintos tipos de radiación ionizante.
- Evaluar las propiedades de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) de CaSO_4 molido sin dopar y sus derivados dopados, así como su potencial para aplicarse en dosimetría de OSL.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Barbosa de Carvalho Jr., A. B., Guzzo, P. L., Sullasi, H. L., Khoury, H. J. (2010) Effect of particle size in the TL response of natural quartz sensitized by high dose of gamma radiation and heat-treatment. *Material Research Materials Research*, 13, 265-271
- Bernal, R., García-Haro, A. R., Machi, L., Brown, F., Perez-Salas, R., Castaño, V. M., Cruz-Vazquez, C. (2008). Advances in the synthesis of new Europium doped CaSO₄ phosphors and their thermoluminescence characterization. *Radiation Measurements*, 43, 371-374.
- Bhatt, B. C. y Kulkarni, M. S. (2014). Thermoluminescent phosphors for radiation dosimetry. *Defect and Difussion Forum*, 347, 179-227.
- Castro-Campoy, A. I., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Orante-Barrón, V.R., Garcia-Haro, A.R., Álvarez-Montaño, V.E. (2019) Synthesis and thermoluminescence characterization of self-agglomerating CaSO₄ exposed to beta radiation. *Applied Radiation and Isotopes*, 148, 76-79.
- Discroll, C. M. H., y McKinlay, A. F. (1981). Particle size effects in thermoluminescent lithium fluoride. *Phys. Med. Biol.*, 26(2), 321-327.
- Elashmawy, M. (2018). Study of constraints in using household NaCl salt for retrospective dosimetry. *Nuclear Inst, and Methods in Physics Research B*, 432, 49-61.
- El-Saba, Muhammad. (2014). *Electronic Engineering Materials & Nanotechnology*.

- Furetta, Claudio; Weng, Pao-Shan. (1998). Operational thermoluminescence dosimetry. pp: 1-21, 212, 218.
- Gaft, M.L. Bershov, L.V. Krasnaya, A.R. y Yaskolko, V.Ya. (1985). Luminescence Centers in Anhydrite, Barite, Celestite and Their Synthesized Analogs. *Phys Chem Minerals*, 11, 255-260.
- García-Haro, A. R., Bernal, R., Cruz-Vazquez, C., Kitis, G., Castaño, V. M. (2016). Thermoluminescence Properties of Novel Self-Agglomerating CaSO₄:Eu Phosphors Obtained by an Environmentally Friendly Method. *Advance in Materials Science and Engineering*.
- Gil Bercero, J. S., Barroso Herrero, S., Camacho Lopez, A. M. (2010). Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones. Editorial UNED, 146-149.
- Halperin, A. (2000) Activated thermoluminescence (TL) dosimeters and related radiation detectors. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 28, 187-309.
- Ingle, N. B., Omanwar, S. K., Muthal, P. L., Dhopte, S. M., Kondawar, V. K., Gunduraro, T. K., Moharil, S. V. (2008). Synthesis of CaSO₄:Eu³⁺ y CaSO₄:Eu²⁺ phosphors. *Radiation Measurements*. (7):1191-1197.
- Junot, D. O., Couto dos Santos, M. A., Antonio, P. L., Caldas, L. V., Souza, D. N. (2014). Feasibility study of CaSO₄: Eu, CaSO₄: Eu,Ag and CaSO₄: Eu,Ag(NP) as thermoluminescent dosimeters. *Radiation Measurements*. Volumen 71, (4):99-103.

- Kása, I. (1990). Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Dy and CaSO₄:Tm on grain size and activator concentration. Nuclear Technology Publishing, 33, 299-302
- Kittel, Charles. (2005). Introduction to solid state physics. John Wiley & sons, Inc. octava edición. pp: 3-6, 585.
- Lakshmanan, A. R., Jose, M. T., Ponnusamy, V., Vivek Kumar, P. R. (2002). Luminescence in CaSO₄:Dy phosphor—dependence on grain agglomeration, sintering temperature, sieving and washing. J. Phys. D: Appl. Phys., 35, 386-396.
- Lakshmanan, A. R., Shinde, S. S., Bhatt, R. C., Supe, S. J. (1988). Grain size and Dy concentration effects in thermoluminescent CaSO₄:Dy. Nuclear Technology Publishing, 22, 173-177.
- Lorda, M. M., Hidalgo, M. M. (1999). Diccionario de Electrónica, Informática Y Energía Nuclear. Diaz de Santos, 183.
- McKeever, S. W. S, Moscovitch, M., Townsend, P. D. (1995). Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Publishing, 31, 41.
- McKeever, S. W. S. (1985). Thermoluminescence of solids. pp: 236, 237, 246.
- Prokic, M. (1991). Thermoluminescence characteristics of calcium sulphate solid detectors. Nuclear Technology Publishing, 37, 271-274.
- Sahare, P. D. y Saran, M.. (2018) Particle size effects on the dosimetry characteristics of K₃Na(SO₄)₂:Eu TLD micro-and nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 198, 488–496.

- Salah, Numan. (2015). Thermoluminescence of gamma rays irradiated CaSO₄ nanorods doped with different elements. *Radiation Physics and Chemistry*, 106, 40-45.
- Salikhodzha, Zh.M. Nurakhmetov, T.N. Akilbekov, A.T. Zhunusbekov, A.M. Kainarbay, A. Zh. Sadykova, B.M. Daurenbekov, D.H. y Zhangylysov, K.B. (2019). Recombination luminescence in CaSO₄. *Radiation Measurements*, 125, 19-24.
- Shastry, S. S., Kher, R. K. (1979). TL sensitivity of CaSO₄:Dy phosphor powder-effect of grinding. *Nuclear instruments and methods*, 159, 593-595.
- Shriver, D. F. y Atkins, P. W. (1999). *Inorganic chemistry*. pp: 616, 617
- Siti Shasiqah, A. S., Amin, Y. M., Nor, R. Md., Bradley, D. A. (2015). Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 117, 102-107.
- Tomita, Akihiro and Tsutsumi, Kenjiro (1978). Emission spectra of thermoluminescence in CaSO₄. *Japan. J. Appl. Phys.*, 17, 453-454.
- Gérome, V. Iacconi, P. Lapraz, D. Prevost, H. y Baumers, A. (1996). Thermoluminescence of undoped and Dy-doped CaSO₄ influence of the preparation methods. *Nuclear Technology Publishing*, 65, 309-312.
- Wani, J. A., Atone, M. S., Dhoble, N. S., Dhoble, S. J. (2013). Effect of rare earth ions on TL of CaSO₄:Dy, P phosphor. *Journal of Luminiscence*. (9):640-648.
- Yamashita, T, Nada, N., Onishi, H., Kitamura, S. (1971). Calcium sulfate activated by Thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. *Health Physics Pergamon Press*, 21, 295-300.

- Yüce, Ü. R., Engin B. (2017) Effect of particle size on the thermoluminescence dosimetric properties of household salt. *Radiation Measurements*, 102, 1-9.