



TERMOLUMINISCENCIA DE FLUORUROS DOBLES DOPADOS CON TIERRAS RARAS

J. Azorín Nieto¹, N.M. Khaidukov², A. Sánchez Rodríguez¹

¹Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
09340 México, D. F.

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 119991 Moscow, Russia

Resumen

En este trabajo se presentan las características termoluminiscentes de fluoruros dobles K_2YF_5 , K_2GdF_5 y K_2LuF_5 dopados con Tb^{3+} , estudiados en el intervalo de temperatura de 30 a 400°C. Los materiales que presentaron mejor respuesta a la irradiación con partículas beta y con luz ultravioleta fueron el $K_2YF_5:Tb$ (1% at. Tb^{3+}) y el $K_2LuF_5:Tb$ (1% at. Tb^{3+}); mientras que el $K_2YF_5:Tb$ a altas concentraciones (10% y 20% at. Tb^{3+}) y el $K_2LuF_5:Tb$ (1% at. Tb^{3+}) y el $K_2LuF_5:Tb$ (1% at. Tb^{3+}) presentaron una respuesta aceptable frente a la radiación gamma. La intensidad de la respuesta TL inducida en estos materiales es un factor determinante para continuar estudiando sus características dosimétricas, lo que permite considerarlos como la base para el desarrollo de materiales potenciales para usarlos en la dosimetría de partículas beta, de la luz UV de la radiación gamma usando el método de termoluminiscencia.

1. Introducción

La emisión termoluminiscente de los materiales es un tema de gran interés no solamente desde el punto de vista de la ciencia de materiales y la física de estado sólido sino también en sus aplicaciones prácticas tales como en la dosimetría de las radiaciones ionizantes. Los fluoruros ocupan un lugar importante entre los materiales inorgánicos estudiados desde el punto de vista de sus propiedades de detección y dosimétricas¹. En particular, los materiales TL basados en LiF y CaF_2 han sido ampliamente aplicados en dosimetría ambiental, personal y clínica. Esto ha motivado el interés por el estudio de la TL de fluoruros dobles de metales alcalinos y alcalinotérreos como el $KMgF_3$ dopado con tierras raras^{2,3}.

Una línea de investigación promisoriosa para el desarrollo de nuevos materiales TL es la investigación de fluoruros dobles de potasio e itrio, de potasio y lutecio y de potasio y gadolinio, tomando en consideración que tales compuestos pueden servir como matriz para iones de tierras raras en concentraciones altas sin compensación de carga. Los iones de TR incorporados en fluoruros no son solamente centros luminiscentes efectivos, sino que también pueden participar en la creación de centros de recombinación y en la formación y estabilización de las trampas para electrones y agujeros^{4,5}. Cabe esperar que el incremento en la concentración de iones de TR puede contribuir a elevar el número de centros de atrapamiento en

general y a formar nuevos tipos de trampas en particular, lo que a su vez contribuirá a incrementar la sensibilidad del material TL. Además, se espera encontrar algunas propiedades TL interesantes en fluoruros dobles dopados con altas concentraciones de tierras raras ya que existe la posibilidad de combinar diferentes centros de atrapamiento en dichos materiales.

Hasta ahora, existen pocos estudios acerca de las propiedades TL de fluoruros complejos dopados con TR⁶⁻⁹. En este trabajo se estudiaron las propiedades TL de K₂YF₅, K₂GdF₅ y K₂LuF₅ dopados con Tb³⁺ expuestos a partículas beta, luz UV y radiación gamma.

2. Desarrollo experimental

Los materiales estudiados, sintetizados en condiciones isotérmicas¹⁰, consisten en polvos de K₂YF₅ dopado con Tb³⁺ y codopado con Gd³⁺ y Nd³⁺ y de K₂GdF₅, K₂LuF₅ dopados con Tb³⁺. Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente con una fuente de partículas beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y con luz UV de 365 nm y con radiación gamma de ¹³⁷Cs.

Los espectros de emisión se obtuvieron con un monocromador MS257 (ORIEL Instruments) equipado con intensificador de imagen IRY-700G/RB (Princeton Instruments). Para comparación, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las mismas muestras medidos bajo excitación pulsada con un laser de KrF (248 nm) o con uno de F₂ (157 nm).

Las lecturas TL se realizaron usando un analizador TL Harshaw modelo 3500, integrando la señal desde 30 hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento lineal de 10°C/s. Todas las lecturas se llevaron a cabo utilizando un flujo de N₂ para eliminar señales espurias.

Con el propósito de determinar los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) se aplicó el método de varias velocidades de calentamiento^{11,12}

el cual se basa en el análisis de la gráfica de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ vs $1/T_m$ la cual resulta una recta cuya pendiente es E/k con una ordenada al origen igual a $\ln(E/s.k)$. Este método da un valor muy confiable para la energía de activación para cualquier orden de cinética pero el factor de frecuencia se obtiene con una incertidumbre muy grande.

3. Resultados

a) **Espectros de emisión:** tanto los espectros de emisión como los de excitación de los materiales estudiados coinciden con los espectros de emisión característicos de los iones de tierras raras empleadas como dopante, lo cual indica que los iones de tierras raras son los centros de emisión para todos los picos TL de los materiales estudiados previamente expuestos a radiación beta, gamma o luz UV.

Como un ejemplo, la figura 1 muestra el espectro de emisión del $K_2YF_5:Tb$ (1% at Tb^{3+}) irradiado con partículas beta comparándolo con el espectro de excitación del material sin irradiar. De estos espectros se puede observar que ambos coinciden con el espectro de emisión característico del ion Tm^{3+} , observándose las transiciones de los estados 5D_3 y 5D_4 al 7F_J

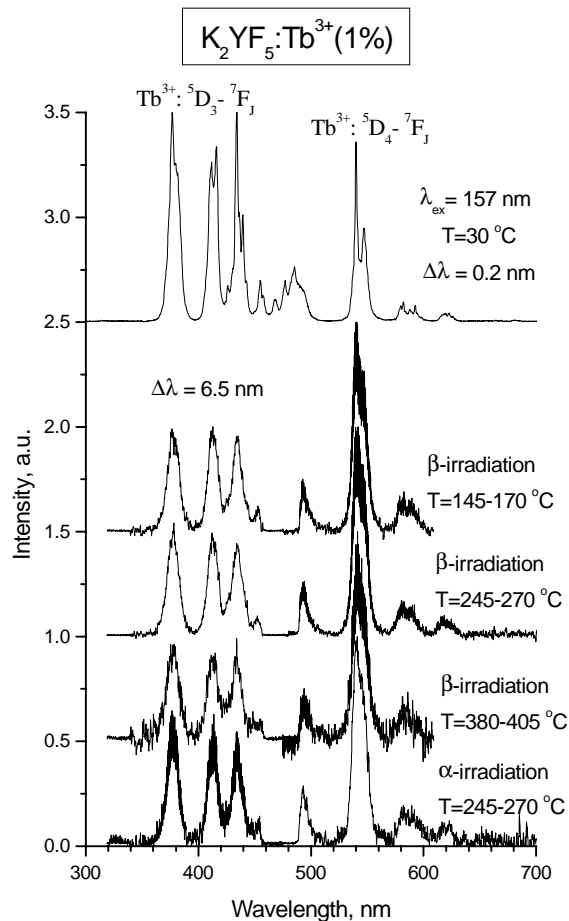


Fig. 1. Espectro de emisión TL del $K_2YF_5:Tb$ (1% at Tb^{3+}) irradiado con partículas beta, comparado con el espectro de excitación del material sin irradiar

b) Respuesta a partículas beta: La tabla 1 muestra la respuesta TL del fluoruro doble de potasio e itrio dopado con gadolinio, Neodimio y terbio (10% at Gd^{3+} , 0.5% at Nd^{3+} , 1% at Tb^{3+}); así como la respuesta TL de los fluoruros dobles de potasio y gadolinio y de potasio y lutecio dopados con terbio (1% at Tb^{3+}). Las muestras fueron irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 300 mGy

Tabla 1. Respuesta TL de fluoruros dobles de potasio e itrio, gadolinio y lutecio

Muestra	$K_2YF_5:Gd,Nd,Tb$	$K_2YF_5:Gd,Tb$	$K_2GdF_5:Tb$	$K_2LuF_5:Tb$
Lectura TL (μC)	4.66	73.7	17.9	1056
T_m (pico1) ($^{\circ}C$)	159	218	170	188
T_m (pico2) ($^{\circ}C$)	278	290	239	256

En la tabla 2 se muestra la respuesta TL del fluoruro doble de potasio e itrio dopado con diferentes concentraciones de terbio (0.2%, 1.0%, 5.0%, 10%, 15%, 20% at Tb^{3+}), obtenida al irradiar las muestras con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 300 mGy

Tabla 2. Respuesta TL del fluoruro doble de potasio e itrio dopado con diferentes concentraciones de terbio, irradiado con partículas beta

Muestra	$K_2YF_5:Tb$					
	0.2% Tb^{3+}	1.0% Tb^{3+}	5.0% Tb^{3+}	10% Tb^{3+}	15% Tb^{3+}	20% Tb^{3+}
Lectura TL (μC)	45.6	2881	122.5	249.1	133.4	135.2
T_m (pico1) ($^{\circ}C$)	173	187	179	206	226	210
T_m (pico2) ($^{\circ}C$)		283	275	311	301	300

En estas tablas se observa que los materiales que mejor respondieron a partículas beta fueron el K_2YF_5 y el K_2LuF_5 dopados con 1.0 at% de Tb^{3+} .

La figura 2 muestra las curvas TL de esos materiales. En esta figura se observa que ambos materiales presentan una curva TL con dos picos situados entre 185 y 220 $^{\circ}C$ el primero y entre 280 y 290 $^{\circ}C$ el segundo.

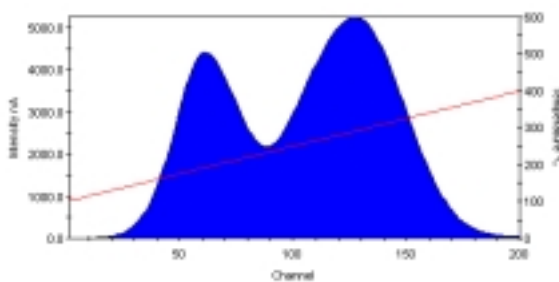


Fig2a. Curva TL del $K_2YF_5:Tb$ irradiado con partículas beta

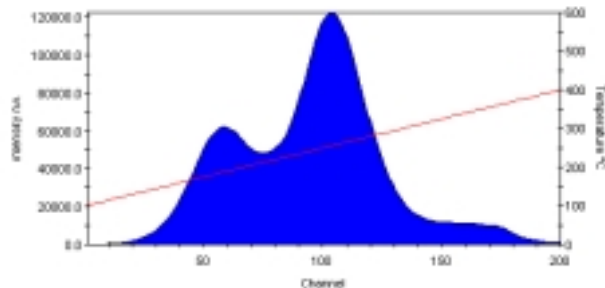


Fig2b. Curva TL del $K_2LuF_5:Tb$ irradiado con partículas beta

c) Respuesta a luz ultravioleta: El fluoruro doble de potasio e itrio dopado, ya sea con gadolinio, neodimio y terbio (10% at Gd^{3+} , 0.5% at Nd^{3+} , 1% at Tb^{3+}), o con con gadolinio y terbio solamente (10% at Gd^{3+} , 1% at Tb^{3+}); así como el fluoruro doble de potasio y gadolinio dopado con terbio (1% at Tb^{3+}) no presentaron respuesta TL ante la luz UV de 365 nm; mientras que el fluoruro doble de potasio e itrio dopado con terbio (1% at Tb^{3+} y 10% at Tb^{3+}), y el fluoruro doble de potasio y lutecio dopado con terbio (1% at Tb^{3+}) sí presentaron respuesta. Esto se muestra en la tabla 3, donde se observa que los que mejor respondieron a luz UV fueron también el K_2YF_5 y el K_2LuF_5 dopados con 1.0 at% de Tb^{3+} .

Tabla 3. Respuesta TL de fluoruros dobles de potasio e itrio y de potasio y lutecio

Muestra	$K_2YF_5:Tb$ (1% Tb^{3+})	$K_2YF_5:Tb$ (10% Tb^{3+})	$K_2LuF_5:Tb$ (1% Tb^{3+})
Lectura TL (μC)	0.943	0.495	1.11
T_m (pico1) (°C)	178	203	184
T_m (pico2) (°C)	234	279	260
T_m (pico3) (°C)	308	354	356

La figura 3 muestra las curvas TL de estos dos materiales. En esta figura se observa que ambos materiales presentan una curva TL con tres picos situados en 175, 235 y 308°C para el $K_2YF_5:Tb$ y en 185, 260 y 355°C, para el $K_2LuF_5:Tb$

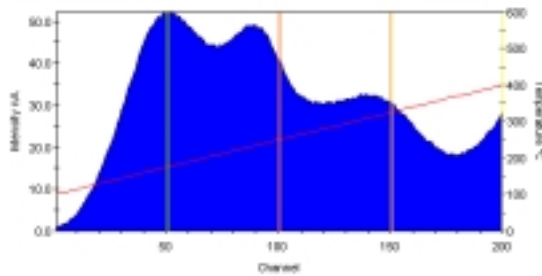


Fig3a. Curva TL del $K_2YF_5:Tb$ irradiado con luz ultravioleta

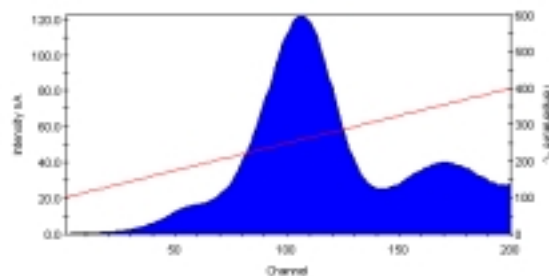


Fig3b. Curva TL del $K_2LuF_5:Tb$ irradiado con luz ultravioleta

d) Respuesta a radiación gamma: Los materiales que presentaron respuesta TL al ser irradiados con radiación gamma de ^{137}Cs , a una dosis de 100 mGy, fueron el fluoruro doble de potasio e itrio dopado con terbio a altas concentraciones (10% at Tb^{3+} , 20% at Tb^{3+})(1494, 528) y el fluoruro doble de potasio y lutecio dopado con terbio (1% at Tb^{3+}). La tabla 4 muestra la respuesta TL de estos materiales y las temperaturas a las que aparecen los máximos en sus curvas TL.

Tabla 4. Respuesta TL de fluoruros dobles de potasio e itrio, y de potasio y lutecio

Muestra	K ₂ YF ₅ :Tb (10% at Tb ³⁺)	K ₂ YF ₅ :Tb (20% at Tb ³⁺)	K ₂ LuF ₅ :Tb
Lectura TL (μC)	0.63	0.75	0.87
T _m (pico1) (°C)	-	-	265
T _m (pico2) (°C)	340	310	365

En la figura 4 se muestran las curvas TL de estos, en la que se observa que el el K₂LuF₅:Tb presenta una curva TL con dos picos a 265 y 365°C; mientras que el K₂YF₅:Tb exhibe aparentemente un solo pico en su curva TL para ambas concentraciones de Tb³⁺.

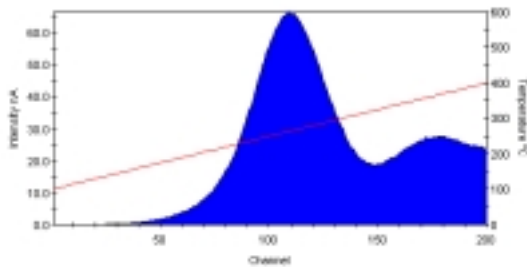


Fig4a. Curva TL del K₂LuF₅:Tb irradiado con radiación gamma

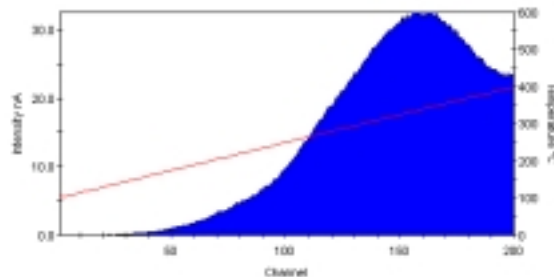


Fig4b. Curva TL del K₂YF₅:Tb irradiado con radiación gamma

e) parámetros cinéticos: La tabla 5 presenta los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia obtenidos para el K₂YF₅:Tb irradiado con radiación beta, usando el método de varias velocidades de calentamiento.

Tabla 5. Energía de activación y factor de frecuencia de K₂YF₅:Tb (1% at Tb³⁺), irradiado con partículas beta usando el método de varias velocidades de calentamiento

pico	T _m (°C), a 10°C/s	E (eV)	S (s ⁻¹)
1	187	0.90	4.7 x 10 ⁹
2	283	1.07	2.5 x 10 ⁹

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir del análisis de las curvas TL permiten concluir que las propiedades TL de los fluoruros dobles de potasio e itrio (K₂YF₅) muestran una fuerte dependencia de la concentración del dopante. Así mismo, se encontró que la forma de la curva depende del tipo de radiación, lo que podría aprovecharse para desarrollar materiales TL que puedan discriminar entre diferentes tipos de radiación en campos mezclados.

La alta sensibilidad mostrada por el $K_2YF_5:Tb$ y el $K_2LuF_5:Tb$, ambos al 1%, ante irradiación con partículas beta y con luz UV los hacen atractivos para desarrollar materiales TL altamente sensibles para dosimetría de partículas beta y para monitoreo ambiental de la luz UV.

5. Referencias

1. S.W.S. McKeever, M. Moskovitch, P.D. Townsend, Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing, Kent, England (1995)
2. C. Furetta, C. Sanipoli, G. Kitis, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** 857-862 (2001) 857
3. F. Sepulveda, J. Azorin, T. Rivera, C. Furetta, C. Sanipoli, Nucl. Instr. and Meth. **B 213** 329- (2004)
4. A.J. Wojtowicz , P. Szupryczynski , W. Drozdowski, J. Alloys and Compounds **300-301** 199-205 (2000)
5. N.Yu. Kirikova, A.N. Belsky, B. Chassigneaux J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Queffelec, Proc. Fifth Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, Moscow University Press, Moscow, p.440 (1999)
6. N. Kristianpoller, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen, N. Khaidukov, Radiation Measurements **33** 637-639 (2001)
7. N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen, N. Nariyama, N. Khaidukov, Radiat. Prot. Dosim. **100** 207-209 (2002)
8. M. Coeck, F. Vanhavere, N. Khaidukov, Radiat. Prot. Dosim. **100** 221-223 (2002)
9. J. Marcazzo, M. Santiago, E. Caselli, N. Nariyama, N.M. Khaidukov, Optical Materials (in press)
10. M.A. Dubinskii, N.M. Khaidukov, I.G. Garipov, L.N. Demyanets, A.K. Naumov, V.V. Semashko, V.A. Malyusov. J. Mod. Opt. **37** 1355-1361 (1990)
11. W. Hoogenstraaten, Philips Res. Rep. **13** 515-518 (1958)
12. R. Chen, S.W.S McKeever, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific Publishers, Singapore, London, Hong Kong, (1997)