



MX0400333

PARÁMETROS CINÉTICOS TERMOLUMINISCENTES DE LA PEROVSKITA, KMgF_3 , ACTIVADA CON LANTANO.

F. Sepúlveda Martínez¹, J. Azorín Nieto², T. Rivera Montalvo²,
C. Furetta³ y C. Sanipoli³

¹Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, 07738 México D.F.

²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340 México D.F.

³Physics Department, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale A. Moro 2, 00185 Roma, Italia

Resumen

Se investigaron las curvas termoluminiscentes inducidas por la radiación beta en la perovskita KMgF_3 activada con lantano. Se usaron los métodos clásicos para determinar los parámetros cinéticos (el orden cinético b , la energía de activación E y la frecuencia de intento de escape s) asociados con los picos de la curva Termoluminiscente (TL) en el KMgF_3 activado con lantano después de la irradiación con rayos beta. El método se basa en la posición de los picos termoluminiscentes, obtenidos del cambio de la temperatura del pico en la emisión máxima causada por el cambio en la rapidez de calentamiento a la cual se midieron las muestras. En este trabajo, las muestras en forma de pastillas se recoció previamente a 400°C durante una hora antes de irradiarlas con partículas beta. Las medidas TL se hicieron con un sistema lector TL usando tres diferentes rapidezces de calentamiento y almacenando las curvas de brillo. Para calcular la profundidad de las trampas E y el factor de frecuencia s , los parámetros de la curva de brillo se determinaron experimentalmente del corrimiento de la curva de brillo mediante la medición del corrimiento de la temperatura máxima del pico, T_M , como una función de la rapidez de calentamiento. Los resultados indican que los valores de los parámetros cinéticos son muy cercanos entre sí cuando se obtienen indistintamente de cualquiera de los diferentes métodos.

Introducción

El gran interés en la termoluminiscencia (TL) como técnica para la dosimetría de la radiación en aplicaciones ambientales, clínicas y para el control del personal, ha impulsado la investigación para producir nuevos materiales TL de alto rendimiento.

En este contexto, una investigación sistemática en compuestos de la perovskita KMgF_3 , conteniendo varias clases de dopantes, comenzaron en 1990¹.

Investigaciones en las propiedades dosimétricas del KMgF_3 activado por Eu, Tl, Pb, Cr, Ag, Er y Ce ya han sido reportadas²⁻¹⁰ y los resultados son muy atractivos para muchas aplicaciones dosimétricas.

La caracterización dosimétrica de nuevos materiales TL, en principio, debe incluir como un estudio preliminar, la predicción de los parámetros cinéticos, es decir, de los parámetros que caracterizan los niveles de atrapamiento que corresponden a los picos en la curva de brillo, como son: la energía de activación, E, y el factor de frecuencia s, necesarios para predecir la estabilidad de la información dosimétrica almacenada en el material después de la irradiación.

El objetivo del presente trabajo es presentar los parámetros cinéticos, investigar los efectos de la velocidad de calentamiento en la respuesta TL del KMgF_3 activado con iones de lantano embebido en PTFE y determinar el valor de la energía de activación empleando diferentes velocidades de calentamiento.

Preparación del material

El material KMgF_3 se obtuvo del fundido formado por KF y MgF_2 en la razón estequiométrica por la técnica de Czochralski, usando un crisol de platino y bajo una atmósfera de gas argón. Las dimensiones típicas de los cristales formados son de 4-5 cm de largo y de 2-3 cm de diámetro. El dopado, en la forma de LaF_3 , se consiguió agregándole al polvo inicial la cantidad apropiada de la impureza, antes del crecimiento del cristal.

Con el fin de obtener pastillas de $\text{KMgF}_3:\text{LaF}_3 + \text{PTFE}$, una mezcla de 2:1 de polvo del material TL y el polvo de resina de PTFE se comprimió en un molde de acero inoxidable a una presión aproximada de 0.1 Gpa, a temperatura ambiente. Las pastillas así obtenidas se trataron térmicamente para ser sinterizadas en un tiempo mayor a 5 horas en un horno con una atmósfera de nitrógeno, incrementando la temperatura hasta 400°C, un poco inferior al punto de fusión del PTFE. Después de la sinterización, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente.

Para determinar la respuesta TL en función de la rapidez de calentamiento, las muestras con una masa promedio de (20 ± 3) mg, un diámetro de 5 mm y un espesor de 0.6 mm, fueron expuestas a una fuente de partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a una dosis absorbida de 110.41 mGy, después de un procedimiento de recocido a 400°C por una hora, usado para borrar cualquier posible efecto de irradiación previa y para estabilizar la estructura de la trampa. A las muestras recocidas se les permitió enfriarse a la temperatura ambiente fuera del horno.

Las lecturas TL se llevaron a cabo en un equipo lector TL Harshaw 4000 acoplado a una PC para almacenar y analizar los espectros obtenidos.

La señal TL del $\text{KMgF}_3:\text{LaF}_3+\text{PTFE}$ (2.04 mol %) fue integrada desde 100°C hasta 400°C para varias velocidades de calentamiento. En la gráfica de la Figura 1 se muestran las curvas de 3, 5 y 10°C/s , utilizando tiempos de adquisición de 100, 60 y 30 s, respectivamente.

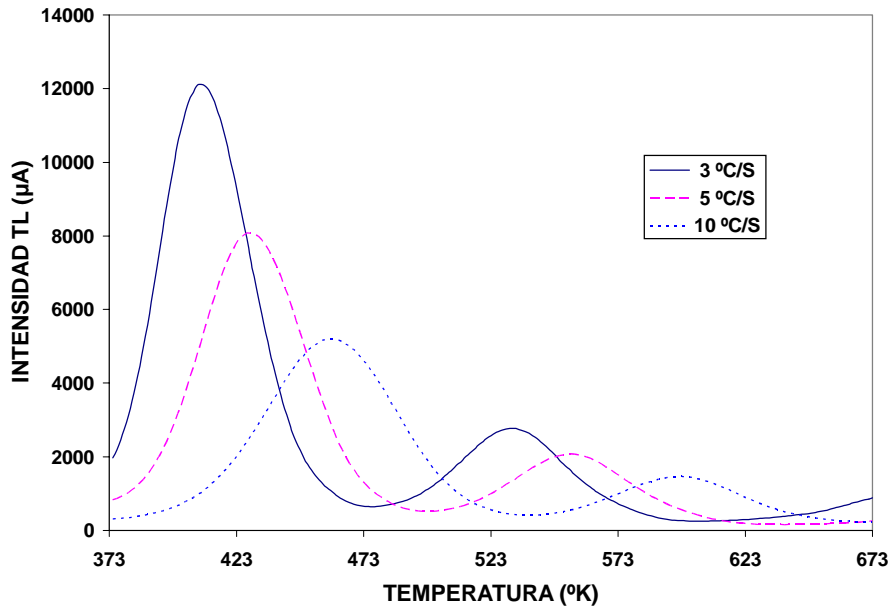


Figura 1. Curvas del $\text{KMgF}_3:\text{La}$ para tres velocidades de calentamiento en.

En la figura 1 se puede observar también la presencia de dos picos que se desplazan al variar la velocidad de calentamiento. El primer pico se presenta a 409, 427 y 460°K y el segundo pico se presenta a 530, 554 y 596°K para las velocidades de 3, 5 y 10°K/s , respectivamente.

Expresiones para la determinación de la energía de activación

Los parámetros cinéticos se obtuvieron usando las expresiones analíticas que correlacionan la forma de un pico, es decir, métodos de la forma del pico (PS de sus siglas en inglés). Estos métodos consideran las características geométricas de un pico simple, i.e. un pico de primer-orden es asimétrico, mientras que un pico de segundo-orden es simétrico. Las expresiones que permiten la determinación de la energía de activación requieren definir los siguientes parámetros:

- T_1 la temperatura en la parte ascendente del pico, correspondiente a la mitad de la intensidad.
- T_M la temperatura a la emisión máxima.
- T_2 la temperatura en la parte descendente del pico, correspondiente a la mitad de la intensidad.
- $\tau = T_M - T_1$, $\delta = T_2 - T_M$ y $\omega = T_2 - T_1$,
- $\mu_g = \delta/\omega$ conocido como: "factor geométrico"

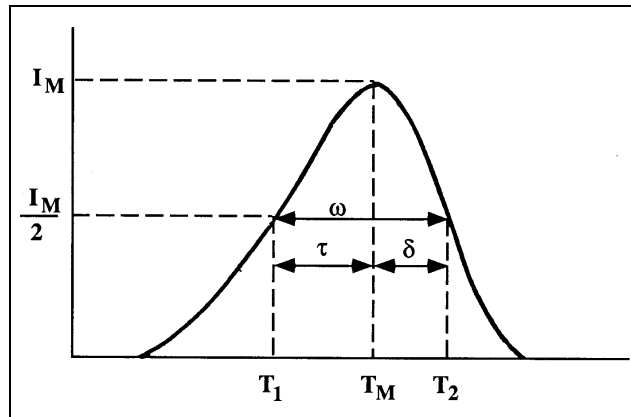


Figura 2. La figura muestra un pico TL y las definiciones de las cantidades asociadas.

La tabla 1 enlista los valores numéricos que corresponden a las cantidades definidas previamente para las tres razones de calentamiento.

Tabla 1. Parámetros geométricos que caracterizan los picos del KMgF₃:La						
	3°C/s 1^{er} pico	3°C/s 2^{do} pico	5°C/s 1^{er} pico	5°C/s 2^{do} pico	10°C/s 1^{er} pico	10°C/s 2^{do} pico
T₁(°K)	389.16	503.47	404.21	524.11	429.06	563.17
T_M(°K)	409	530.5	427	554.5	460	596.5
T₂(°K)	432.43	558.21	454.19	583.38	491.26	628.7
τ	19.84	27.03	22.79	30.39	30.94	33.33
δ	23.43	27.71	27.19	28.88	31.26	32.2
ω	43.27	54.74	49.98	59.27	62.2	65.53
μ_g	0.54	0.51	0.54	0.49	0.50	0.49
γ	1.18	1.03	1.19	0.95	1.01	0.97
b_μ	2.1	1.9	2.1	1.6	1.7	1.6
b_γ	2	1.9	2	1.7	1.8	1.7

Primeramente se determinó el factor geométrico para obtener el orden cinético. Una gráfica¹¹ fue propuesta por Chen, la cual permite la evaluación del orden cinético, b , como una función del valor medido de μ_g . El factor geométrico supone un valor de 0.42 para un proceso de primer-orden y 0.52 para uno de segundo-orden. La tabla 1 también reporta el parámetro γ , definido como la razón δ/τ , propuesta por Balarín¹². Este parámetro debe ser de 0.7 a 0.8 para una cinética de primer orden y de 1.05 a 1.20 para una de segundo orden

Los métodos de la forma del pico usados en este estudio fueron propuestos por Grossweiner¹⁴, Lushchik¹⁵, Halperin y Braner¹⁶, Balarin¹⁷, Chen¹¹ y la ecuación modificada de Chen¹³. Debido a que el orden cinético obtenido previamente fue el de segundo-orden. Sólo las expresiones para un proceso de este orden se reportan. Es decir, que para obtener los parámetros de las trampas se usaron las siguientes expresiones:

$$\text{Grossweiner} \quad (E_G)_\tau = 1.68K \frac{T_1 T_M}{\tau} \quad (1)$$

$$\text{Lushchik} \quad (E_L)_\delta = 1.706K \frac{T_M^2}{\delta} \quad (2)$$

$$\text{Halperin y Braner} \quad (E_{HB})_\tau = 1.813 \frac{KT_M^2}{\tau} - 4KT_M \quad (3)$$

$$\text{Balarin} \quad (E_B)_\omega = \frac{T_M^2}{3542\omega} \quad (4)$$

$$\text{Chen} \quad (E_c)_\omega = 2KT_M \left(1.756 \frac{T_M}{\omega} - 1 \right) \quad (5)$$

Los coeficientes que se comparan en la ecuaciones previas fueron también calculadas por Chen¹³ para obtener una mejor precisión de los valores E. Estas ecuaciones modificadas por Chen se pueden resumir como:

$$\text{Chen modificada} \quad E_\alpha = C_\alpha \left(\frac{KT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2KT_M) \quad (6)$$

Donde α es τ , δ u ω . El valor de c_α y b_α se resumen como sigue:

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu - 0.42); \quad b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu - 0.42)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu - 0.42); \quad b_\delta = 0$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu - 0.42); \quad b_\omega = 1$$

$$\mu_s = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_M}{T_2 - T_1} \quad (7)$$

Así mismo, los métodos para determinar la energía de activación variando la velocidad de calentamiento están basados en la repetición de medidas de ciertos picos a diferentes velocidades de calentamiento, manteniendo los demás parámetros constantes. El uso de dos velocidades de calentamiento para el cálculo de la energía de activación, E, fue sugerido en forma independiente por Booth¹⁸, Bohun¹⁹ y Parfianovitch. Hoogenstraaten²⁰ sugirió el uso de varias velocidades de calentamiento y de acuerdo a este método, graficó $\ln(T_M^2 / \beta)$ vs $1/T_M$.

Resultados

En la Tabla 2 se reportan los valores de la energía de activación de los picos del $\text{KMgF}_3:\text{La}$, obtenidos aplicando los métodos basados en la forma de la curva TL usando tres velocidades de calentamiento diferentes: 3, 5 y 10 °C/s.

Tabla 2. Energía de activación del $\text{KMgF}_3:\text{La}$ (eV)									
Método	1er pico 3°C/s	2do pico 3°C/s	Ecuación No.	1er pico 5°C/s	2do pico 5°C/s	Ecuación No.	1er pico 10°C/s	2do pico 10°C/s	Ecuación No.
$(E_G)_\epsilon$	1.16	1.43	1	1.10	1.38	1	0.92	1.46	1
$(E_L)_\delta$	1.05	1.49	2	0.98	1.56	2	1.00	1.62	2
$(E_{HB})_\tau$	1.18	1.44	3	1.10	1.39	3	0.91	1.46	3
$(E_B)_\omega$	1.09	1.45	4	1.03	1.46	4	0.96	1.53	4
$(E_c)_\omega$	1.10	1.46	5	1.03	1.47	5	0.95	1.54	5
$(E_c)_\tau$	1.21	1.40	6	1.11	1.32	6	0.88	1.39	6
$(E_c)_\delta$	1.14	1.37	6	1.07	1.36	6	0.91	1.41	6
$(E_c)_\omega$	1.18	1.39	6	1.10	1.35	6	0.90	1.41	6

Discusión y conclusiones

Las expresiones de Chen se han usado como expresiones de referencia porque se ha considerado que tienen un significado más general.

El factor de frecuencia, s, se ha calculado, para el material $\text{KMgF}_3:\text{La}$, por medio de la siguiente expresión que corresponde a una cinética de segundo-orden.

$$s = \frac{\beta E \exp\left(\frac{E}{KT_M}\right)}{KT_M^2} \left[1 + \frac{2KT_M}{E}\right]^{-1}$$

Tabla 3. Factores de frecuencia del KMgF ₃ :La			
Velocidad de calentamiento	de	Picos	Factor de frecuencia, (seg ⁻¹).
3° C/s		1er pico	9.51x10 ¹⁴
3° C/s		2° pico	9.04x10 ¹⁴
5° C/s		1er pico	4.05x10 ¹³
5° C/s		2° pico	3.27x10 ¹⁴
10° C/s		1er pico	3.30x10 ¹¹
10° C/s		2° pico	9.51x10 ¹³

Concluyendo, la estructura muy simple de la curva de brillo, que muestra dos picos bien resueltos, permite usar los métodos de la forma del pico para determinar la energía de activación de los centros de atrapamiento. Una buena homogeneidad entre los valores se alcanza para todos los picos. Los mejores valores de E corresponden a los obtenidos de las expresiones más generales propuestas por Chen, las cuales son aceptables para cinéticas de cualquier orden.

Referencias

1. C.Furetta, C.Bacci, B.Rispoli, C.Sanipoli y A.Scacco. *Rad. Prot. Dos.* **33**(1/4) (1990) 107
2. C.Bacci, S.Fioravanti, C.Furetta, M.Missori, G.Ramogida, R.Rossetti, C.Sanipoli and A.Scacco. *Rad. Prot. Dos.* **47**(1/4) (1993) 277
3. A.Scacco, C.Furetta, C.Bacci, G.Ramogida and C.Sanipoli. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B91** (1994) 223
4. C.Furetta, G.Ramogida, A.Scacco, M.Martini and S.Paravisi. *J. Phys. Chem. Solids* **55**(11) (1994) 1337
5. G.Kitis, C.Furetta, C.Sanipoli and A.Scacco. *Rad. Prot. Dos.* **65**(1/4) (1996) 93
6. G.Gambarini, M.Martini, A.Scacco, C.Rafflaglio and A.E.Sichirolo. *Rad. Prot. Dos.* **70**(1/4) (1997) 175
7. G.Kitis, C.Furetta, C.Sanipoli and A.Scacco. *Rad. Prot. Dos.* **82**(2) (1999) 151
8. C.Furetta, C.Sanipoli and G.Kitis. *J.Phys.D: Appl. Phys.* **34**, (2001), 857
9. C.Furetta, F.Santopietro, C.Sanipoli and G.Kitis *Appl. Rad. Isot.* **55** (2001) 857
10. N.J.M. Le Masson, A.J.J.Bos, C.W.E. Van Eijk, C.Furetta and J.P.Chaminade. *To be published on Rad. Prot. Dos.*
11. R. Chen. *J. Electrochem. Soc.:Solid State Sc.* **116**(9)(1969) 1254
12. M. Balarin. *Phys. Stat. Sol. (a)* **54**(1979)K137

13. R.Chen. *J.Appl.Phys.* **49**(2)(1969)570
14. L.I.Grossweiner *J.Appl.Phys.* **24**(1953)1306
15. L.I.Lushihik *Soviet. Phys. JEPT* **3** (1956) 390
16. A.Halperin and A.A. Braner. *Phys. Rev.* **117**(1960)408
17. M. Balarin.. *J Therm Anal.* **17**(1979) 319
18. Booth, A. H. *Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima.* *Can J. Chem* **32**, 214 (1954)
19. Bohum, A. *Thermoemission and photoemission of NaCl.* *Czech. Phys* **4**, **91** (1954).
20. Hoogenstraaten. W. *Electron traps in zinc-sulphide phosphors.* *Philips. Res. Rep.* **13**, 515 (1958).