

CAPÍTULO 3

Propiedades Termoluminiscentes de Sc₂O₃

3.1 Introducción a las propiedades termoluminiscentes

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un aislante o semiconductor cuando este es calentado. No debe confundirse con la luz emitida por una sustancia cuando es calentada hasta la incandescencia. La TL es la emisión de una energía previamente absorbida como resultado de un estímulo térmico. La excitación inicial del material (típicamente por irradiación) es la fuente de energía, mientras que el calentamiento actúa sólo como un disparador que ayuda en la liberación de esta energía acumulada. El término Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TSL, por sus siglas en inglés) es más descriptivo y también muy utilizado [25].

El fenómeno de TL puede ser descrito de la siguiente manera: una muestra sólida, usualmente un material aislante, es excitado al ser irradiado por radiación ionizante a una temperatura dada. Esta irradiación puede tomar lugar en el laboratorio o alternativamente insertando la muestra en un medio ambiente radiactivo (dosimetría personal o de medio ambiente). Al final de esta etapa, la muestra es colocada en un horno (a esta etapa se le conoce como etapa de “lectura” o periodo de calentamiento) en el cual la temperatura es elevada gradualmente, típicamente a una razón de calentamiento constante y la emisión de luz es registrada como función de la temperatura (o el tiempo) utilizando un detector sensible a la luz tal como un fotomultiplicador. El gráfico de la intensidad de luz emitida en función de la temperatura es llamado “curva de brillo” termoluminiscente. Normalmente, la forma de la curva de brillo puede ser de uno o más picos, algunos de los cuales pueden estar traslapados. La forma de la curva de brillo depende del dispositivo sensible a la luz, así como también de la razón de calentamiento utilizado. La curva de brillo obtenida posterior a la irradiación no se repetirá por el sólo hecho de enfriar y recalentar al mismo, es necesario volver a irradiar para que esta se presente de nuevo [25].

Una característica importante de las curvas de brillo es su dependencia con la dosis de excitación. Esto da pie a una de las aplicaciones más importantes del fenómeno de la TL: la “dosimetría termoluminiscente”, la cual es empleada para cuantificar la cantidad de radiación ionizante que una persona u objeto ha recibido durante cierto periodo de tiempo. Ejemplos de campos donde se hace uso de esta técnica son la dosimetría clínica, personal y ambiental, así como la industria alimentaria y fechado de material arqueológico. En este tipo de aplicaciones, una dependencia lineal con la dosis en amplios rangos es altamente deseable [25].

El origen del fenómeno de TL es la imperfección de la estructura cristalina del material, que provoca que algunos electrones libres se sitúen en niveles energéticos superiores (trampas) a su nivel fundamental al ser irradiados. Cuando se aporta calor al material, parte de la energía se transmite a estos electrones, que al superar un límite de energía, pueden escaparse de la trampa estructural en la que se encontraban y descender a su nivel de energía más bajo o fundamental, emitiendo en ese momento la energía sobrante en modo de luz (la termoluminiscencia). Cuanto mayor sea la radiación que se reciba, mayor será el número de electrones atrapados y mayor será la luz que se emita cuando dicho material se caliente [25].

La termoluminiscencia es usualmente observada en materiales cristalinos, aunque el fenómeno también ocurre en materiales amorfos tales como vidrios. Los modelos físicos que explican la ocurrencia de los picos de brillo de TL están basados en la consideración de que el material termoluminiscente es una red cristalina ordenada. En un cristal, el estudio de TL es realmente el estudio de las imperfecciones en la red. En principio, un cristal perfecto sin impurezas o defectos no se espera que exhiba ninguna TL. Por supuesto, tales cristales no existen. La asociación de imperfecciones específicas con un cierto pico de TL es un trabajo difícil. Puede ocurrir que cierta impureza o defecto es abundante en una muestra dada (por decir ~1%), pero no contribuye a la TL medida. Por otra parte, otras imperfecciones, algunas veces indetectables por otros medios debido a sus muy bajas concentraciones, puede encontrarse que son las responsables de la señal de TL medida. Así, esta técnica es una herramienta muy sensible para detectar imperfecciones en cantidades muy pequeñas, pero usualmente no ofrece una manera simple de identificarlas. Para las aplicaciones en dosimetría, esta inhabilidad de identificar las imperfecciones usualmente no es importante [25].

El campo de aplicación de radiaciones, así como el tipo de radiación, el rango de dosis, la reusabilidad, respuesta a la dosis, estabilidad y la sensibilidad que se requiere detectar, son algunos de los factores que determinan el que un material pueda o no ser empleado en dosimetría de radiaciones como dosímetros termoluminiscentes. La búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades útiles para su aplicación en la detección y cuantificación de la dosis de radiación, ha generado en nuestra institución la formación de un grupo de investigación para la búsqueda sistemática de nuevos materiales con aplicación en dosimetría de radiaciones.

Por tal motivo, se comenzó el estudio de las propiedades termoluminiscentes a los compuestos de inicio relacionados con este trabajo: Sc_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 y Fe_2O_3 . Entre las características que se evaluaron se encuentran la respuesta a la dosis, reproducibilidad y estabilidad.

3.2 Procedimiento experimental

Los compuestos de inicio que fueron tomados para estudiar sus propiedades de TL fueron de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón), todos en forma de polvos con 99.9 % de pureza. Antes de realizar los estudios de TL, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 850 °C por un día para eliminar humedad y gases. Alrededor de 30 mg de cada óxido fueron colocados en porta muestras de aluminio para ser expuestos a radiación beta (β) y posteriormente medir su respuesta al calentamiento (TL).

El equipo utilizado para medir la TL fue una unidad TL/OSL-DA-15, marca Risø, equipado con una fuente de radiación β de ^{90}Sr . Para cada medición se realizó una corrida de borrado previo a la irradiación de las muestras. Estas fueron irradiadas a una razón de dosis de 5 Gy/min y las mediciones de TL se realizaron en atmósfera de N_2 con una razón de calentamiento de 2 °C/s, desde la temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) hasta 450 °C.

3.3 Resultados y discusión

Las figuras 3.1 – 3.4 muestran las curvas de brillo de los compuestos de inicio Sc_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 y Fe_2O_3 , respectivamente. Como puede verse en cada figura, los cuatro compuestos presentan termoluminiscencia, siendo la de Sc_2O_3 de mayor intensidad, del orden de 10^6 ; mientras que en los otros tres óxidos sus intensidades son del orden de $\sim 10^2$. Por lo anterior, la realización de un análisis más detallado de sus características de TL fue llevado a cabo en Sc_2O_3 . Asimismo, se obtuvieron las curvas de brillo de algunos compuestos intermedios en la solución sólida $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura cúbica tipo C obtenida en este trabajo, encontrándose que la emisión termoluminiscente aumenta significativamente conforme disminuye el contenido de In(III) en la solución sólida, terminando en una curva semejante a la de la figura 3.1.

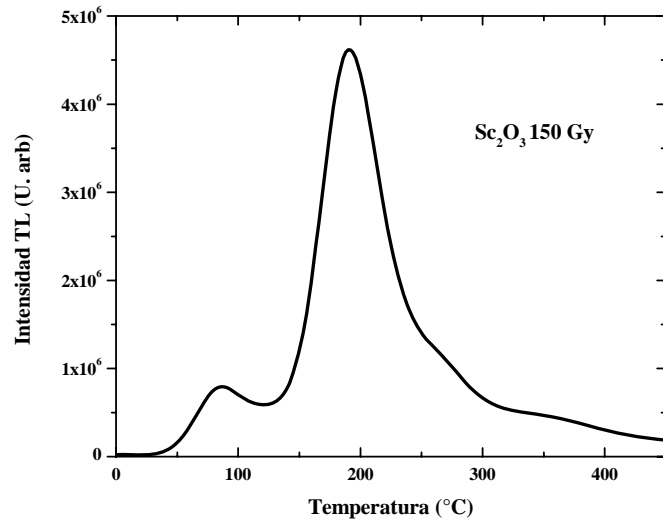


Figura 3.1. Curva de brillo de Sc₂O₃ en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β.

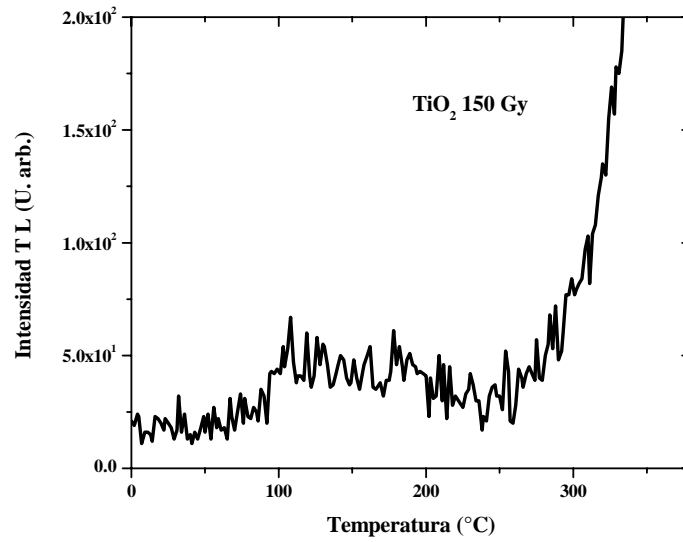


Figura 3.2. Curva de brillo de TiO₂ en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β.

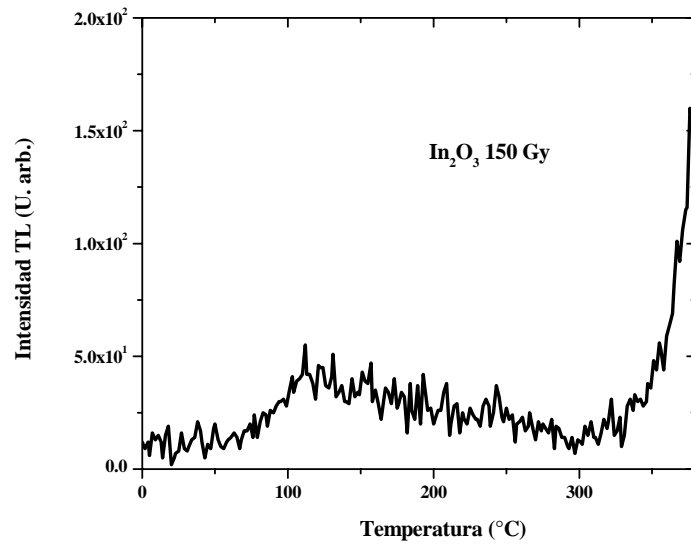


Figura 3.3. Curva de brillo In₂O₃ en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β .

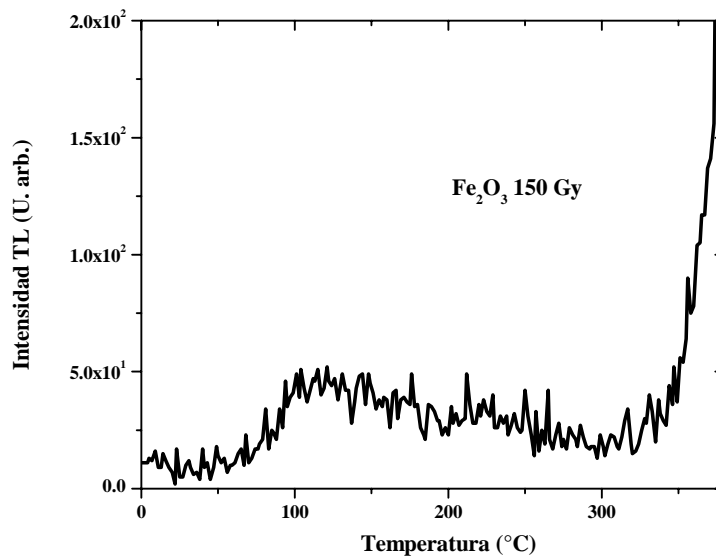


Figura 3.4. Curva de brillo de Fe₂O₃ en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β .

Propiedades de Sc₂O₃

El Sc₂O₃ muestra una brecha energética prohibida de aproximadamente 6 eV [26], por lo cual es considerado aislante. Entre sus características de cristal, Sc₂O₃ presenta una estructura cúbica conocida como Tipo C (figura 3.5), la cual está relacionada con aquella de la fluorita, CaF₂. Los iones Sc(III) hexa-coordinados son de dos tipos. En vez de 8 vecinos en los vértices de un cubo, hay dos menos. Para un cuarto de los iones Sc(III) estos son los extremos de una diagonal del cuerpo y, para los restantes, los extremos de la diagonal de una cara [2].

La curva de brillo de Sc₂O₃ (figura 3.1) exhibe dos máximos, uno a ~76 °C y el otro en ~192 °C, compuestos por la superposición de varios picos individuales. En la figura 3.6 se muestra la evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de Sc₂O₃ en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas β con dosis en el rango de 0.08 a 10.67 Gy. Puede observarse que las curvas de brillo mantienen su forma para todas las dosis utilizadas, con muy poca variación en la posición de los picos. Lo anterior nos lleva a considerar que la cinética que rige la TL de este material es de primer orden. En la misma figura, puede notarse que la señal es notable a partir de los 0.33 Gy.

La figura 3.7 proporciona la dependencia de la TL integrada (TLI) en función de la dosis. En ella puede observarse que la TLI tiene un comportamiento lineal con la dosis, principalmente a partir de 0.17 Gy, sin indicios de saturación.

En la figura 3.8 se muestra la evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de Sc₂O₃ en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas β con dosis en el rango de 5 a 150 Gy. La TLI con respecto a la dosis (figura 3.9) se ajusta a una línea recta hasta aproximadamente 70 Gy.

Las características termoluminiscentes de Sc₂O₃ pudieran estar relacionadas con las “vacancias” naturales de aniones que existen en sitios tetraédricos de la estructura del cristal (figura 3.5). Es conocido que en compuestos iónicos, las vacancias de iones negativos son regiones de carga positiva localizada por la ausencia del anión que normalmente ocuparía dicha posición. Esto debido a que las cargas negativas de los iones alrededor de la vacancia no están neutralizadas. Así, cuando Sc₂O₃ es irradiado con radiación ionizante, muchos electrones son liberados y son atraídos por fuerzas de Coulomb hacia los sitios de carga positiva localizada, donde pueden ser atrapados en las vacancias, en cierta manera, “sustituyendo” a los aniones. Este tipo de sistemas son conocidos como centros F [27].

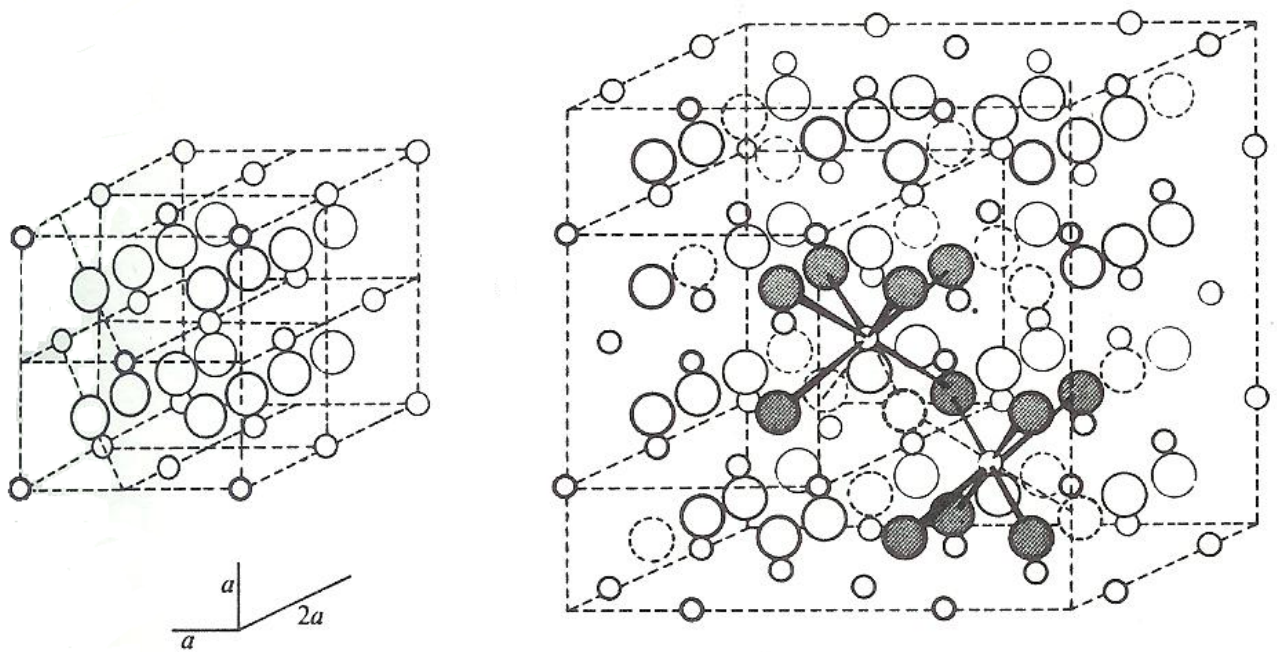


Figura 3.5. Estructura de Sc_2O_3 , mostrando su relación con la estructura de fluorita (izquierda). En el diagrama de la derecha se muestran las dos clases de grupo de coordinación de los iones metálicos.
Fuente: [2]

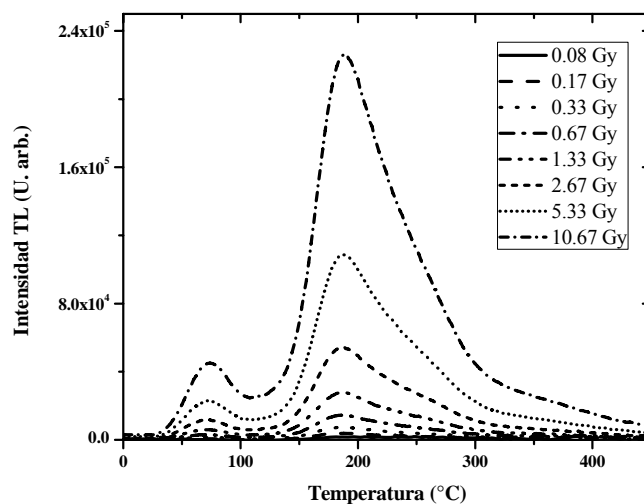


Figura 3.6. Curvas de brillo termoluminiscente de Sc₂O₃ en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 0.08-10.67 Gy.

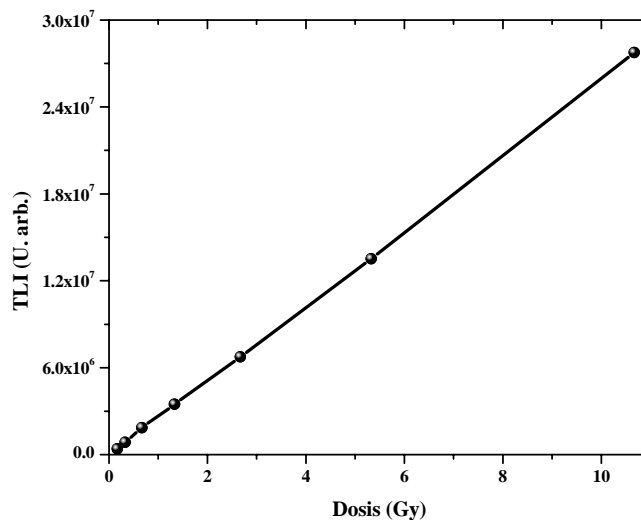


Figura 3.7. TL integrada en función de la dosis de Sc₂O₃ en forma de polvo al ser expuesto a radiación β en un intervalo de dosis de 0.08 - 10.67 Gy.

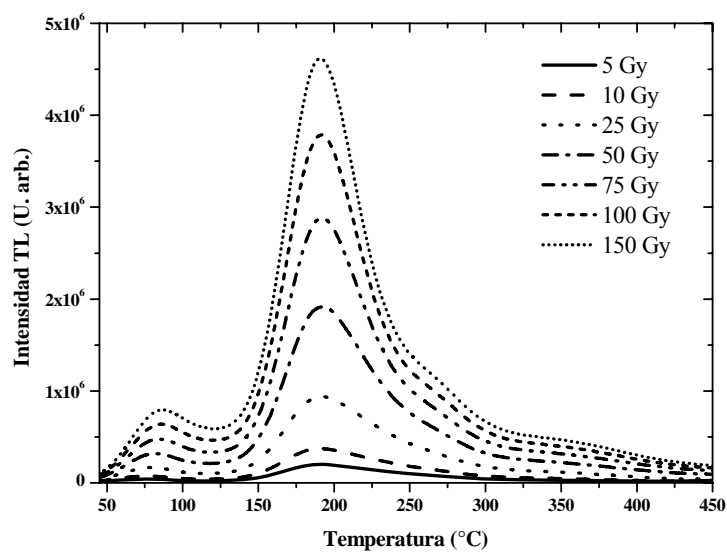


Figura 3.8. Curvas de brillo termoluminiscente de Sc_2O_3 en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 5-150 Gy.

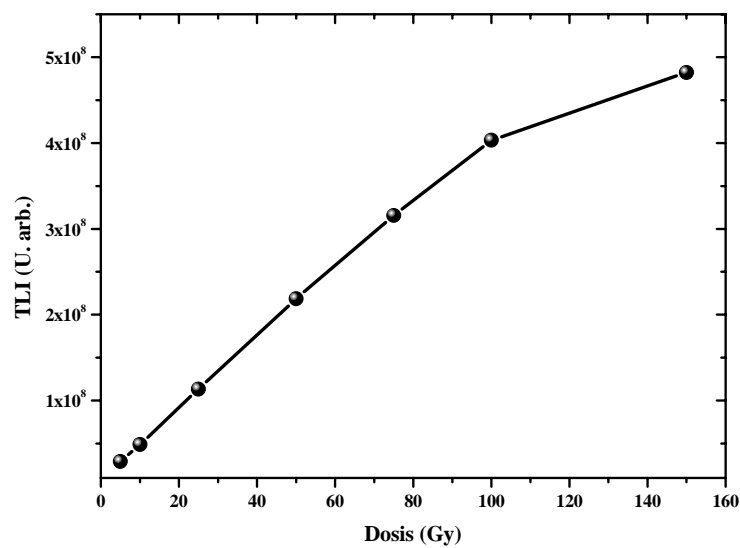


Figura 3.9. TL integrada en función de la dosis de Sc_2O_3 en forma de polvo al ser expuesto a radiación β en un intervalo de dosis de 5-150 Gy.

Las curvas de reproducibilidad termoluminiscente (figura 3.10) fueron obtenidas a una dosis de 50 Gy en cuatro muestras de 30 mg de óxido de escandio. En la figura, puede observarse que este compuesto posee una excelente reproducibilidad. Para determinar la reusabilidad de Sc_2O_3 , una muestra de este óxido fue irradiado a una dosis de 50 Gy para obtener su curva de TL. Lo anterior se repitió por diez ocasiones (10 ciclos) para la misma muestra. La figura 3.11 muestra las curvas de reusabilidad de cada ciclo. Puede advertirse que existe muy poca variación entre ellas. El gráfico de la TLI de cada curva de brillo en función del ciclo (figura 3.12) arroja una línea recta aproximadamente horizontal.

Por último, se realizó una medición del decaimiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación de la muestra, y la medición de TL correspondiente, con una irradiación de 50 Gy con partículas beta y a una razón de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. La curva se muestra en la figura 3.14. Los puntos en la gráfica fueron obtenidos evaluando el área bajo las curvas de brillo mostradas en la figura 3.13. Se observa un aumento rápido de la TLI durante las primeras 10 h, un periodo de estabilidad entre las 10 y 28 h, así como una lenta disminución entre 28 y 96 h, posteriores a la irradiación de la muestra. No se obtuvo una estabilidad de la TLI en función del tiempo. Probablemente sea necesario llevar a cabo tratamientos térmicos para buscar estabilizar dicha curva.

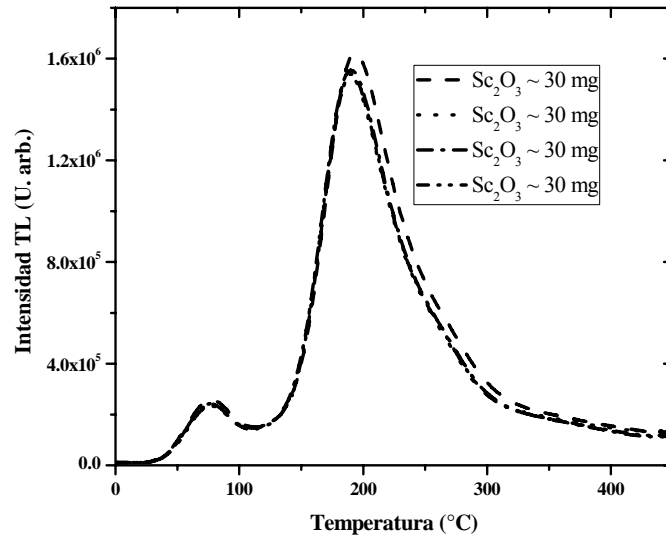


Figura 3.10. Curvas de reproducibilidad termoluminiscente de Sc_2O_3 a dosis de 50 Gy.

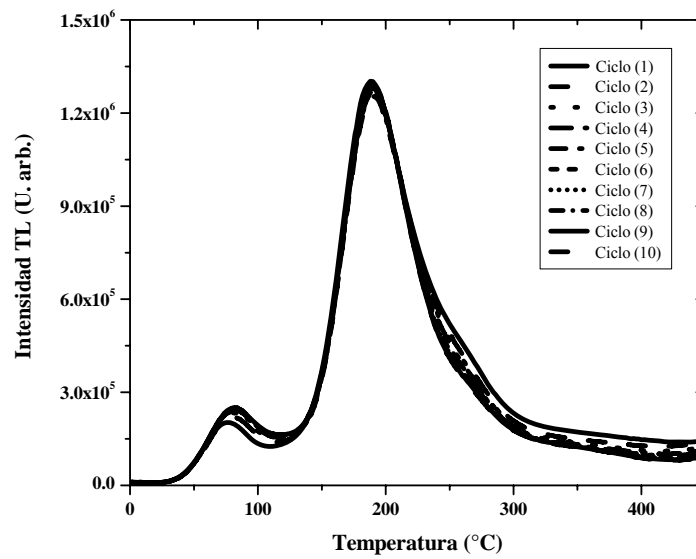


Figura 3.11. Curvas de reusabilidad termoluminiscente de Sc_2O_3 a dosis de 50 Gy.

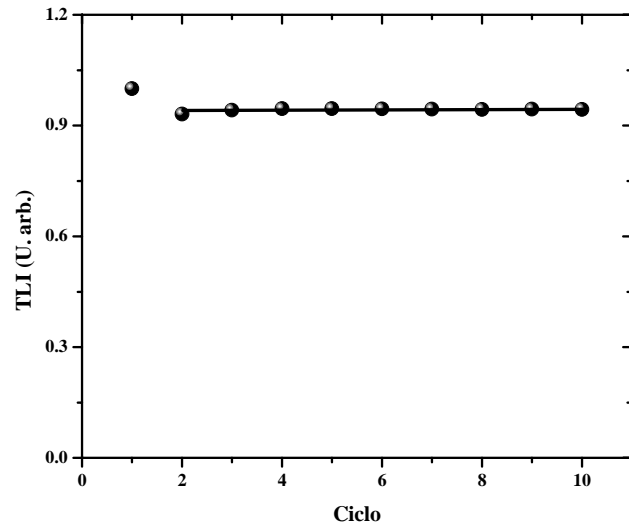


Figura 3.12. Curva de TLI en función de ciclo de Sc_2O_3 .

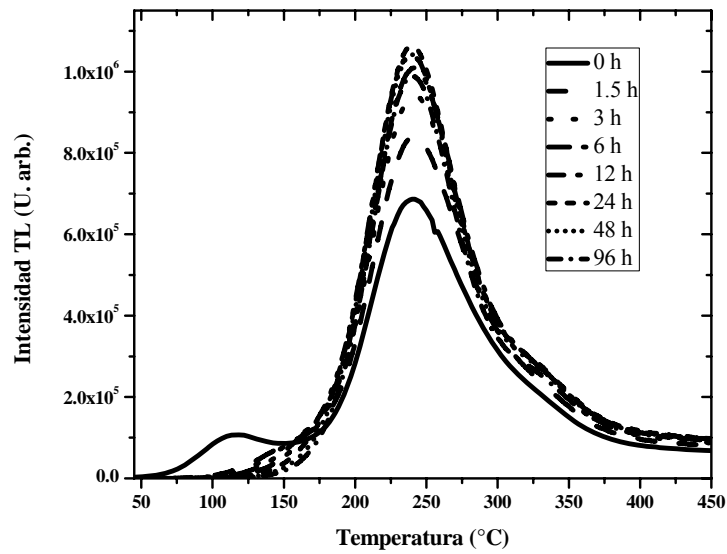


Figura 3.13. Curvas de brillo termoluminiscente de Sc_2O_3 , obtenidas a diferentes intervalos de tiempo entre la exposición de la muestra (50 Gy) y la lectura de TL correspondiente

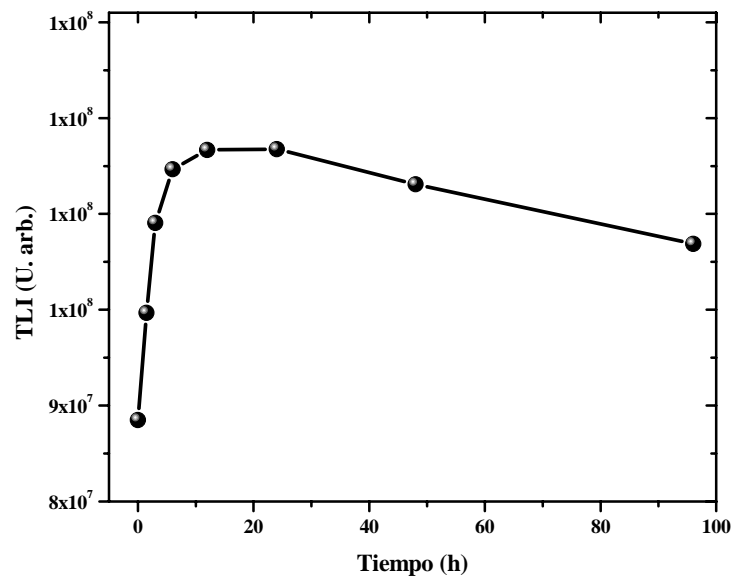


Figura 3.14. TL integrada en función del tiempo de espera entre la exposición de la muestra de Sc_2O_3 a 50 Gy de radiación beta y la lectura de TL correspondiente.

3.4 Conclusiones

Se realizó un estudio de las propiedades termoluminiscentes de los óxidos Sc_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 y Fe_2O_3 . De estos, Sc_2O_3 mostró características más deseables para su posible aplicación en dosimetría termoluminiscente.

La curva de brillo de Sc_2O_3 exhibió dos máximos, uno a ~ 76 °C y el otro a ~ 192 °C, compuestos por la superposición de varios picos individuales. La evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de Sc_2O_3 en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas β con dosis en los rangos de 0.08-10.67 Gy y 5-150 Gy, mostró que dichas curvas mantienen su forma para todas las dosis utilizadas, con muy poca variación en la posición de los picos. Lo anterior no lleva a considerar que la cinética que rige la TL de este material es de primer orden.

La dependencia de la TLI en función de la dosis, indica que la TLI tiene un comportamiento lineal con la dosis, principalmente a partir de 0.17 Gy y hasta aproximadamente 70 Gy. Esto es indicativo de que Sc_2O_3 es un posible candidato para dosimetría termoluminiscente en el rango de dosis arriba mencionado.

Las características termoluminiscentes de Sc_2O_3 pueden relacionarse con las “vacancias” naturales de aniones que existen en los sitios tetraédricos de la estructura del compuesto.

Las mediciones de reproducibilidad y reusabilidad termoluminiscente de óxido de escandio, mostraron características satisfactorias para su aplicación.

El comportamiento de la TLI en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición de TL correspondiente mostró un rápido aumento durante las primeras 10 h, un periodo de estabilidad entre las 10 y 28 h, y finalmente una lenta disminución entre 28 y 96 h posteriores a la irradiación. No se obtuvo estabilidad de la TLI en función del tiempo.

