

# SÍNTESIS DE CRISTALES DE LiF ACTIVADOS CON METALES PESADOS

Soto Bustamante Fernando (1), Dr. Vallejo Hernández Miguel Ángel (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Física, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [sotobf2012@licifug.ugto.mx]

2 [Universidad de Guanajuato, Campus León, División de Ciencias e Ingenierías, Loma del Bosque 103, Colonia Lomas del Campestre, 37150 León, Gto., México] | Dirección de correo electrónico: [miguel.vallejo@ugto.mx]

## Resumen

En el presente trabajo se reporta el proceso para la síntesis de cristales de Fluoruro de Litio (LiF) y cristales de Fluoruro de Litio activados con Plata (LiF:Ag) por el método de precipitación, en el cual se desarrollaron diferentes concentraciones de Plata (0.02, 0.06 y 0.1%). Se caracterizaron los cristales obtenidos con técnicas como SEM (Scanning Electron Microscope), Difracción de rayos X (DRX), Absorción Uv-Vis y Termoluminiscencia (TL). Donde se encontró que las diferentes concentraciones de plata influyen en tamaño, la absorción y la respuesta termoluminiscente de los cristales.

## Abstract

In this paper, the precipitation method was used to synthesize pure Lithium Fluoride (LiF) and Ag-doped Lithium Fluoride (LiF:Ag) crystals, using different ratios of Ag concentration (0.02, 0.06 and 0.1%). The size of crystals was determined for synthesized materials by Scanning Electron Microscope (SEM), the cubic crystalline phase was observed for all synthesized samples by XRD, UV-Vis absorbance was also analyzed, finally, was observed the TL response for Ag-doped crystals.

## Palabras Clave

Termoluminiscencia; Dosímetro; Radiación; Teoría de bandas;

## INTRODUCCIÓN

Sir Robert Boyle fue el primero en describir el fenómeno de la Termoluminiscencia (TL) en 1663 al observar luminosidad al calentar un diamante en la oscuridad. La primera vez que se usó la TL para medir radiación ionizante fue en 1895 por Wiedemann y Schmidt [1]. En 1964 Cameron, reanudo las investigaciones de Daniels en Fluoruro de Litio (LiF) e introduciendo impurezas (activadores: Mg, Ti) se llegó así a desarrollar un dosímetro comercial; el Dosímetro Termoluminiscente-100 (TLD-100) [1,2].

La luminiscencia se define como un fenómeno en el cual una sustancia se excita con energía externa y la energía de excitación es dada como luz en cierta región del espectro electromagnético, varios fenómenos luminiscentes tienen nombres de acuerdo al tipo de radiación utilizada para excitar la emisión (foto, radio, electro, bio, termo; luminiscencia) [3,4]. La emisión de luz en diferentes longitudes de onda se lleva a cabo en un tiempo característico ( $\tau$ ) después de absorber radiación, por tanto, se puede sub-clasificar el proceso de luminiscencia; Fluorescencia con un  $\tau < 10^{-8}$  s. y Fosforescencia con  $\tau > 10^{-8}$  s. [4,5]

Las propiedades TL pueden ser explicadas por medio de la teoría de bandas de los sólidos. En un semiconductor cristalino ideal o un aislante la mayoría de los electrones residen en la banda de valencia, la siguiente banda que los electrones pueden ocupar es la banda de conducción la cual se encuentra separada por la banda prohibida (band gap). Donde existe una diferencia de energía entre las bandas que es  $E_g$ . En un modelo simple de TL el cual consta de dos niveles; uno sobre la banda de valencia y otro debajo de la banda de conducción (Figura 1).

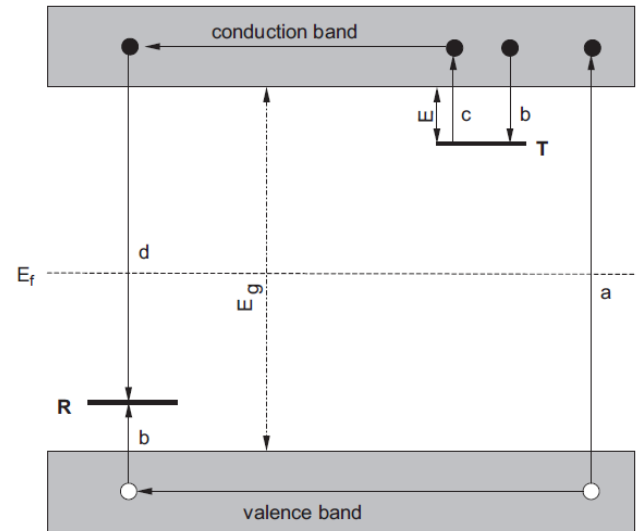


Figura 1: Modelo de bandas de energía, muestra transición electrónica en materiales TL en modelo de 2 niveles. (a) generación de electrones y agujeros, (b) capturas de electrones y agujeros, (c) liberación de electrones por estimulación térmica, (d) recombinación, donde el nivel T es una trampa de electrones y el nivel R es un centro de recombinación,  $E_f$  es el nivel de Fermi y  $E_g$  es la energía de la banda prohibida, donde los círculos abiertos son agujeros y círculos sólidos son electrones [6]

El nivel más alto indicado por **T** está situado por encima del nivel de equilibrio de Fermi ( $E_f$ ) y por lo tanto está vacío en el estado de equilibrio, es decir, antes de la exposición a la radiación y la creación de electrones y agujeros. Por lo tanto, es una trampa potencial de electrones. El otro nivel (indicado por **R**) es una trampa potencial de agujero y puede funcionar como un centro de recombinación. La absorción de energía radiante con  $h\nu > E_g$  (donde  $h =$  constante de Planck y  $\nu$  corresponde a la frecuencia de la radiación) resulta en la ionización de los electrones de valencia, produciendo electrones energéticos y agujeros, que después de la termalización, produce electrones libres en la banda de conducción y huecos libres en la banda de valencia. Los portadores de carga libres se recombinan entre sí o quedan atrapados. [4,6]. Al activar el cristal matriz con un metal pesado, en este caso la plata, lo que se está haciendo es la introducción de impurezas en una región del cristal de manera controlada con el fin de mejorar las

propiedades eléctricas en la región, cuando el cristal está activado con donantes o aceptadores de impurezas, los niveles de energía de impurezas se introducen en la banda prohibida [7].

Un material puede ser caracterizado mediante diversas técnicas, una de ellas y antes mencionada es la Termoluminiscencia (TL), otras técnicas son la absorción Uv-Vis-NIR, Difracción de Rayos X y SEM (Scanning Electron Microscope). La absorción Uv-Vis-NIR permite conocer la cantidad de radiación electromagnética que es absorbida por el material (LiF y LiF:Ag) al ser irradiado con diferente energía, la cual a su vez esta relacionada con la concentración de la muestra y el tipo de moléculas presentes en el material, esto debido a que cada compuesto químico emite o absorbe radiación electromagnética en cierto rango de longitudes de onda [8]. La caracterización por Difracción de rayos X es útil para conocer la estructura y obtener información morfológica de la materia, ya que los rayos X son difractados por las estructuras cristalinas y se observa que son muy intensos cuando existe interferencia constructiva. Un método sencillo para analizar la dispersión de rayos X a partir de planos paralelos de un cristal fue propuesto por L. Bragg y cumple con la relación:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , donde n es el orden máximo de intensidad,  $\lambda$  es la long. de onda del rayo X, d es la distancia entre planos y  $\theta$  es el ángulo del máximo de intensidad [9]. El análisis por SEM permite examinar la microestructura de sólidos, cuenta con una alta resolución de 2 a 5 nm. Además, que permite visualizar la imagen en tres dimensiones, es un microscopio que utiliza un haz de electrones en lugar de ondas electromagnéticas para formar, visualizar y analizar una imagen [10].

El LiF y LiF:Ag tienen amplias aplicaciones dosimétricas, esto debido a que cada material TL tienen un número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) característico, en el caso de LiF y LiF:Ag el  $Z_{\text{eff}}$  es de 8.18, en el caso de TLD se busca que este valor del número atómico efectivo sea cercano a 7.4, el cual corresponde al tejido biológico [11].

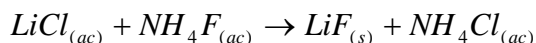
El objetivo al realizar este trabajo, fue la fabricación y caracterización de cristales de LiF

puro y cristales de LiF activados con plata (LiF:Ag), se utilizaron diferentes porcentajes de concentración de plata, con el fin de modificar la absorción y el tamaño de los cristales así como sus respuesta TL. Para obtener estos cristales se utilizó el método de precipitación [12].

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de LiF y LiF:Ag

Se sintetizaron 3 g. de LiF (puro) y LiF:Ag (activado) utilizando el método de precipitación, donde todo el proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. Para fabricar las muestras de LiF puro se utilizaron como precursores Cloruro de Litio (LiCl) y Fluoruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), donde se obtuvo la siguiente reacción.



y como solvente se utilizó agua tridestilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el método de síntesis consiste en disolver los precursores en el solvente que se encuentra dividido 50% y 50% de un volumen total de 100 ml. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones por medio de goteo a través de una bureta, donde se fue formando el precipitado de cristales. La solución LiF se lavó 25 veces con agua tridestilada para eliminar los remanentes y contaminantes que pudiesen estar presentes del Cloruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Finalmente, se sometió a los cristales de LiF a un proceso de secado por 4 horas a  $70^\circ\text{C}$  en un horno *Binder model ED23*.

Para fabricación de cristales de LiF:Ag fue usado como matriz el LiF puro antes obtenido y como activador el Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en concentración de 0.02, 0.06 y 0.1 %mol. Para un total de 3 muestras de LiF:Ag, donde el proceso de síntesis fue similar al antes descrito. Una vez que se obtuvieron los cristales se procedió a hacer pastilla el polvo y se utilizó una prensa a 4 MPa.

### Caracterización

#### Absorción Uv-Vis

Para medir la absorción de los cristales que se obtuvieron se utilizó el Cary 5000 Uv-Vis-NIR Spectrophotometer, donde las muestras fueron analizadas en un rango de 200 nm a 800 nm. El cual tiene una resolución de datos de 0.01 nm.

#### Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Brunker modelo *D2 PHASER*, el cual puede medir  $2\theta$  desde  $3^\circ$  hasta  $160^\circ$  con una exactitud de  $\pm 0.02^\circ$ , con una anchura de pico  $< 0.05^\circ$ , genera rayos X a 30 kV/10 mA [13]. La muestra al medir se colocó en una oblea de silicio de manera que los cristales estuvieran bien distribuidos y en línea con el detector. La duración del análisis fue de 24 min y se tomó un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con un incremento de  $0.0263^\circ$  cada 0.5 segundos. Se utilizó el software Difracc-Commander donde se interpretaron los datos obtenidos y por medio del software Difracc-EVA se realizó la comparación de los espectros de la muestra con una base de datos obtenida de la literatura.

#### SEM

Por medio del SEM se obtuvieron imágenes de la microestructura de los cristales, donde el orden de magnitud de los cristales obtenidos tanto para LiF y LiF:Ag 0.1% fue del orden de micrómetros.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los espectros de absorción en el rango de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) para las muestras de LiF puro y LiF:Ag 0.02, 0.06 y 0.1% en concentración de plata.

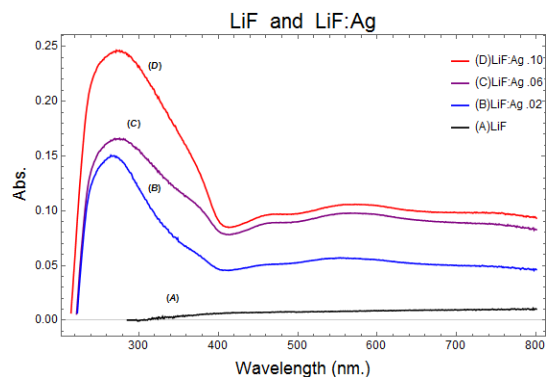


Figura 4: Mediante la caracterización por SEM se observa una imagen de los cristales sintetizados de LiF puro.

La Figura 3 muestra la DRX de todas las muestras sintetizadas, en todas las muestras (A, B, C y D) se observó la misma estructura cristalina cubica. Además, se muestran los parámetros correspondientes a cada ángulo;  $38^\circ$  (111),  $45^\circ$  (200) y  $65^\circ$  (220).

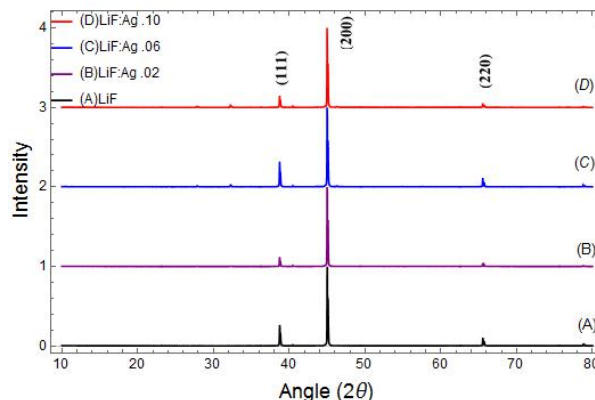


Figura 2: Muestra la absorción de los cristales de LiF puro y LiF:Ag en el rango Uv-Vis, el rango de medición en que se realizó la caracterización fue de 200 a 800 nm.

Las Figuras 4 y 5 muestran las imágenes obtenidas por medio del SEM, donde se observan los tamaños de los cristales sintetizados. Se observa que el tamaño de los cristales es aproximadamente de  $6 \mu\text{m}$ . en el caso de LiF puro y  $7-8 \mu\text{m}$ . para LiF:Ag .1%.

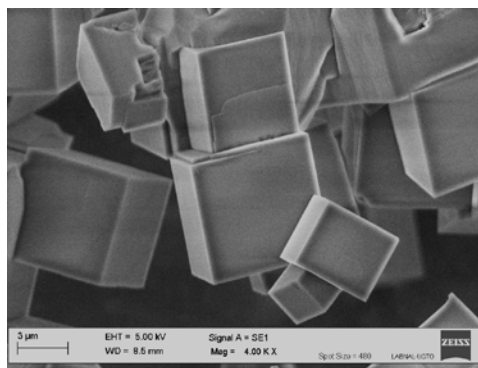


Figura 3: Muestra la difracción de rayos X, donde se observan 3 picos característicos en  $38^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $65^\circ$ .

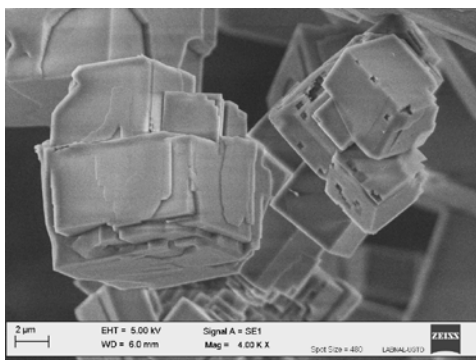


Figura 5: Muestra los cristales y su tamaño correspondientes al LiF:Ag .1%.

En la Figura 6 se observa respuesta termoluminiscente correspondiente a la muestra de LiF:Ag .1%. Donde se puede apreciar que la curva presenta mayor intensidad TL en temperatura de 313 °C. La muestra fue irradiada con rayos X y posteriormente se le realizó la prueba de Termoluminiscencia.

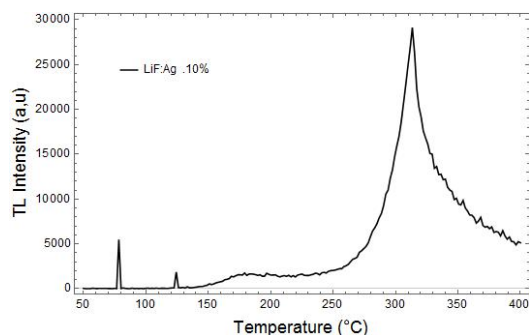


Figura 6: Muestra la curva de brillo de la muestra de LiF:Ag .1%

## CONCLUSIONES

El fluoruro de litio es por excelencia un material TL, si además se le agrega algún activador al LiF se obtiene una excelente respuesta al momento de irradiar con rayos X ya que la intensidad de TL aumenta. Al aumentar la concentración del activador, en este caso la plata (Ag), se observó un aumento en la absorción por parte de los cristales obtenidos ya que por medio de la literatura se sabe que la plata absorbe en ese rango del espectro electromagnético. El tamaño de los cristales obtenidos aumento al aumentar la concentración de plata.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Christian Albor y a la Dra. Delia Altamirano del CIO por el apoyo al adquirir datos de DRX y la fabricación de pastillas respectivamente.

## REFERENCIAS

- [1] Pedro Ramón González Martínez. (1995). Optimización de la preparación y estudio de las propiedades termoluminiscentes del LiF:Mg,Cu,P para dosimetría de la radiación ionizante. Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] Miguel A. Vallejo, Modesto A. Sosa, Esteban Rivera, Juan C. Azorín, Jesús Bernal, Ricardo Navarro, Emma K. Encarnación & Luis A. Díaz-Torres (2016). Effect of Crystal Size and Ag Concentration on the Thermoluminescent Response of Pure and Ag-Doped LiF Cubes.
- [3] Saúl Ruiz Berbená (2008). Síntesis y caracterización de la conversión hacia arriba en nano-cristales de ZnO:Er<sup>3+</sup>, Tesis maestría en Ciencias (Óptica) CIO, Mex, (pp. 8)
- [4] S. W. S. MCKEEVER, R. CHEN (1997). Luminescence Models, Radiation Measurements, 27 (5/6), 625-661
- [5] Cogollo Pitulúa Rafael, Estudio de las propiedades termoluminiscentes de pastillas delgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Universidad de Córdoba Facultad de Ciencias Básicas, Córdoba (2011) pag. 17.
- [6] A. J. J. Bos (2007). Theory o thermoluminescence, Radiation Measurements 41, S45-S56
- [7] Tsang, W. T., Schubert, E. F., & Cunningham, J. E. (1992). Doping in semiconductors with variable activation energy. Applied physics letters, 60(1), 115-117.
- [8] Filip M. Sanda, Macocian E. Victor, Toderas A. Monica, & Caraban Alina. (2012). Base theory for UV-Vis spectrophotometric measurements, HURO 1001/121/2.2.2. Recuperado de <http://www.huro-cbc.eu/>
- [9] Raymond A. Serway, Clement J. Moses & Curt A. Moyer. (2011). Física Moderna (3a ed). México, D.F.: Cenage Learning.
- [10] Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr, A. D., Lyman, C. E., & Lifshin, E. (2012). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media.
- [11] Lara Camilo, A. (2015). Dosis en tomografía simple y contrastada. Tesis (Maestría en Tecnología Avanzada), Instituto Politécnico Nacional.
- [12] Juan Azorín. (2013). Preparation methods of thermoluminescent material for dosimetric applications: An overview. Applied Radiation and Isotopes, 83(2014), 187-191.
- [13] Bruker products, X-ray Diffraction and Elemental Analysis. X-ray Diffraction Recuperado de <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d2-phaser/learn-more.html>