

## SINTESIS DE MATERIALES TERMOLUMINISCENTES

Diego Enrique Contreras Soto (1), Miguel Ángel Vallejo Hernández (2)

1 [Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico:  
[contrerassd2012@licifug.ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Física, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] |  
Dirección de correo electrónico: [miguel.vallejo@ugto.mx]

### Resumen

Se reporta el proceso de síntesis de cristales de Fluoruro de Litio puro (LiF) por el método de precipitación, utilizando diferentes razones de solvente (agua: alcohol). Se caracterizaron los cristales usando las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (XRF), Difracción de Rayos X (XRD), Absorción en UV-Vis y Termoluminiscencia (TL). Se encontró que la modificación en las razones de solvente modifica el tamaño de los cristales y a su vez las respuestas TL de los mismos.

### Abstract

Lithium fluoride (LiF) produced in single crystals by the precipitation method using different ratios of solvent (water: alcohol) is reported. The characterization it has been made by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Absorption UV-Vis and Thermoluminescence (TL). It is found that the modification of the ratios of solvent modifies the size of the crystal and changes the answer TL.

### Palabras Clave

Solvente; Fluoruro de Litio; Caracterización; Dosímetro; Termoluminiscencia.

## INTRODUCCIÓN

### Antecedentes

En el año de 1663, Robert Boyle fue el primero en reportar el fenómeno de termoluminiscencia (TL) en un pedazo de diamante natural, y en 1953, Daniels desarrolló las bases físicas del fenómeno TL [1,2].

La termoluminiscencia es una propiedad de los materiales que consiste en la conversión de energía de radiación a una energía de diferente longitud de onda (emisión de luz) al ser estimulado térmicamente [1,3]. El fenómeno de TL ocurre cuando un TLD es expuesto a radiación la cual hace que los electrones sean excitados, los cuales pasan de la banda de valencia a la banda de conducción y en este proceso caigan en uno de los niveles proporcionados por las impurezas en el cristal y sean "atrapados", hasta que se suministra energía (en general calor) para liberarlos. El calentamiento del cristal eleva los electrones atrapados de nuevo a la banda de conducción y cuando regresan a la banda de valencia se emite un fotón de luz visible. La luz total emitida es una medida del número de los electrones atrapados y por lo tanto de la radiación total absorbida [4] y se le conoce como curva de brillo. Un material termoluminiscente puede ser utilizado como detector de radiación (dosímetro), es decir, indica la cantidad de radiación que un sujeto absorbió.

Las características que debe reunir un material termoluminiscente son:

- Mantener la retención de irradiación a tiempos suficientemente largos, a la temperatura ambiente de medida.
- Alta intensidad de emisión de luz TL.
- Respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis
- Numero atómico efectivo análogo al tejido biológico.

Diferentes técnicas son utilizadas para caracterizar materiales. Entre ellas podemos nombrar difracción de rayos X (XRD), que nos proporcionan información morfológica de los materiales, ya que esta técnica es capaz de dar información acerca de la estructuras de la materia, esto debido a que

los rayos X difractados por la estructura cristalina del sólido, son muy intensos en las direcciones correspondientes a interferencia constructiva y estos pueden ser detectados sobre una película fotográfica formando lo que se conoce como un patrón de Laue. Al analizar las posiciones relativas y las intensidades en diferentes puntos de este patrón, es posible deducir la estructura cristalina del material [5].

Otro método de caracterización es la Fluorescencia de rayos X (XRF), la cual consiste en la interacción de un fotón altamente energético con la materia. Los átomos de la materia absorben la energía de este fotón, los electrones más cercanos al núcleo son expulsados en este proceso y es aquí cuando el sistema queda en un estado inestable y para regresar a su estado fundamental los electrones de las capas exteriores llenan las vacantes de los electrones expulsados emitiendo así un fotón cuya longitud de onda específica es única para cada elemento mientras su intensidad es proporcional a la concentración del mismo elemento [6].

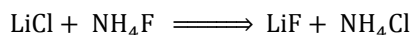
Otra técnica espectroscopia de caracterización de materiales es la Absorción (UV-visible), la permite conocer las cantidades de la intensidad de luz absorbida por el compuesto al atravesar luz de diferente energía y que está directamente relacionada con la concentración de la sustancia, esto es debido a que sobre un cierto rango de longitud de onda, un compuesto químico, absorbe, transmite o emite radiación electromagnética. Estos procesos de absorción conllevan diferencias de energía debido a las transiciones de los niveles energéticos en el sistema que son únicas para cada sustancia [7].

Cada material TL tiene un número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) dependiendo de la estructura atómica del mismo. En el caso específico de un TLD utilizado en humanos se recomienda que el  $Z_{\text{eff}}$  sea cercano a 7.4 ( $Z_{\text{eff}}$  del tejido equivalente o tejido biológico).

El objetivo de este trabajo, fue la fabricación y caracterización de cristales de LiF por medio del método de precipitación utilizando diferentes razones de solvente (agua: alcohol) con el fin de modificar el tamaño de los cristales, y caracterizar su respuesta TL mediante las técnicas descritas anteriormente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron 3 síntesis de LiF puro, basándose en la siguiente reacción química, donde los solutos que se utilizaron son: Fluoruro de Amonio (NH<sub>4</sub>F) y Cloruro de Litio (LiCl) y de la cual se obtuvieron los cálculos estequiométricos.



Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente. Para la síntesis de las muestras se utilizaron como solventes: agua tridestilada (H<sub>2</sub>O) y alcohol etílico [etanol] (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), con tres diferentes razones; 1:0, 1:1, 0:1, (dichas muestras realizadas con las razones antes descritas las llamaremos 1, 2 y 3 respectivamente). La síntesis consistió en disolver los solutos, por separado, en la razón de solventes dada (50% del volumen del solvente para cada uno). Posteriormente, la solución de LiCl se fue añadiendo a la solución de NH<sub>4</sub>F por medio de un goteo controlado (en una bureta); agitando constantemente para que el LiF se obtenga de un tamaño uniforme.

Ya formado el precipitado, la solución es filtrada para separar los cristales, y una vez separado el soluto, se lava 25 veces con agua tridestilada para eliminar remanentes contaminantes que pudieran estar presentes y finalmente se somete a un proceso de secado en el horno *Binder* a 70°C durante 2 horas.

### Técnicas de Caracterización

#### Fluorescencia de Rayos X

Se realizó para el análisis elemental de las muestras basándose en los rayos X característicos de cada elemento. Utilizando un fluoroscopio PANalytical Epsilon3<sup>XLE</sup> por aprox. 15min. por muestra. Primero se prepararon colocando una película de papel sobre un aro característico, el cual contenía los cristales que se encontraban recubiertos por otra película de papel y otro aro característico.

#### Difracción de Rayos X

Se utilizó un difractómetro *Brunker D2 Phaser*. El cual puede medir un valor de 2θ rango desde 3° hasta 140°. Se utilizó un voltaje de 30kV y una corriente de 10mA. La muestra se preparó colocando los cristales sobre una oblea de silicio (Si) de manera que los cristales estuvieran en una

línea donde se encontraba el detector. Se analizó cada muestra durante 20 min. usando para el valor de 2θ un rango de 30° a 70°, y un incremento de 0.020° cada 0.5 segundos.

Para realizar el estudio de los resultados, utilizamos el software *Diffract-Commander*. Como parámetro de interpretación de base de datos, se utilizó el software complementario *Diffract-EVA V3.1*, donde se hacen comparaciones entre los espectros que existen en la literatura y los espectros arrojados por las muestras.

#### Absorción UV-visible

Se midió la absorción de nuestro material utilizando un espectrómetro *Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer*. Las muestras se colocaron dentro de un contenedor especial. Se analizó en una longitud de onda de 200 a 1100 nm.

#### Termoluminiscencia

Para conocer el nivel de radiación absorbida en las muestras por medio de curvas de brillo, se utilizó un *Thermo Harshaw 3500*, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Como fuente de irradiación se utilizó un *Elity 70E Power portatil RX-70KUP* (Rayos X). Para irradiar las muestras se realizaron 15 disparos de 1.3s a 10 cm de distancia.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de Rayos-X (XRD):

La Figura 1, se muestra los espectros de XRD, que corresponden a las Muestras 1, 2 y 3 respectivamente. Todos los espectros muestran una fase cristalina cúbica, descrita por los tres picos centrados en 38, 45 y 65°.

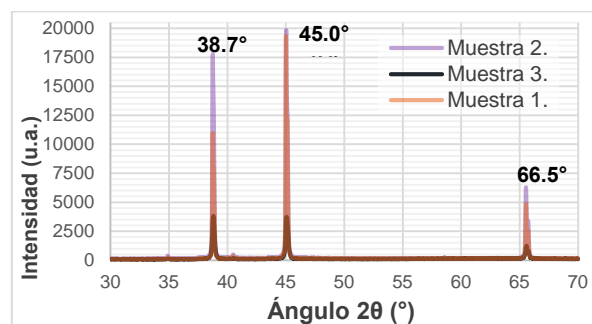


Figura 1. Espectros de XRD de las muestras 1, 2 y 3 de LiF.

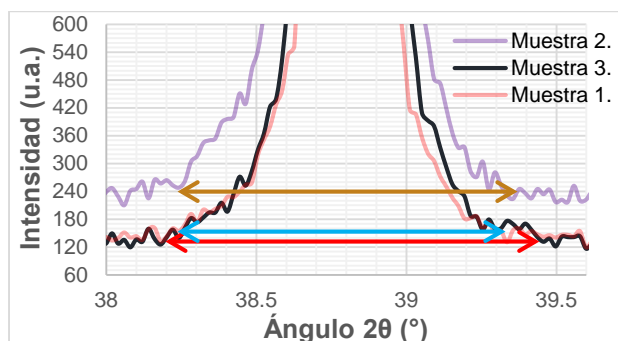


Figura 2: Espectro de XRD. Ancho de picos a 38.7°

La Figura 2, muestra en específico la base de los picos centrados en 38.7°, donde podemos observar que la Muestra 3 tiene un ancho de pico menor a las de las Muestras 1 y 2, esto se relaciona con el tamaño de cristal ya que se debe a la periodicidad de los dominios en fase, es decir, si los cristales tienen grados de periodicidad muy bajos, los picos resultan más anchos.

**Spectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis):**

En la figura 3 se observa los espectros de absorción, excepto el de la Muestra 3, dichos espectros son característicos de LiF puro, y no presentan alguna otra absorción de algún contaminante.

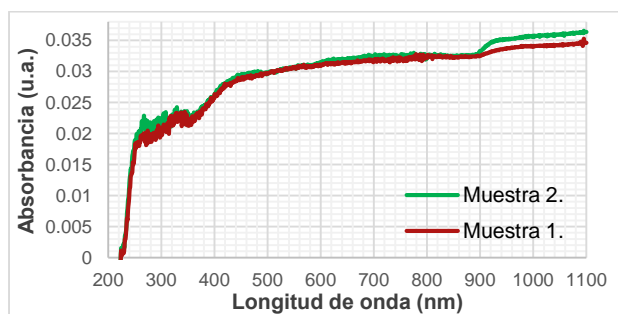


Figura 3: Espectros de Absorción de las muestras 1 y 2.

**Fluorescencia de Rayos-X (XRF):**

Las figuras 4, 5 y 6, muestran los espectros de fluorescencia de rayos X de las muestras 1, 2 y 3 respectivamente. En estas podemos observar curvas superpuestas las cuales caracterizan dos picos en el rango de energías. Comparando estos valores con los datos de *X-Ray Data Booklet* [8] se

puede asegurar que corresponden a los elementos Litio (Li) y Flúor (F).

Cabe mencionar que el equipo no detecta al Litio [<sup>3</sup>Li], ya que los detectores comienzan a obtener señal desde el Berilio [<sup>4</sup>Be], sin embargo se puede apreciar; y observamos que la curva sin Filtro que se obtuvo bajo un medio de Helio tiene los picos mas cercanos a los reportados, para los tres casos.

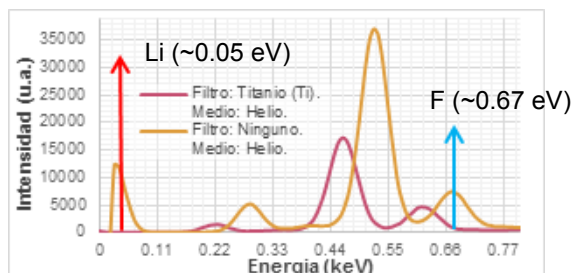


Imagen 4: Espectro de XRF. Muestra 1.

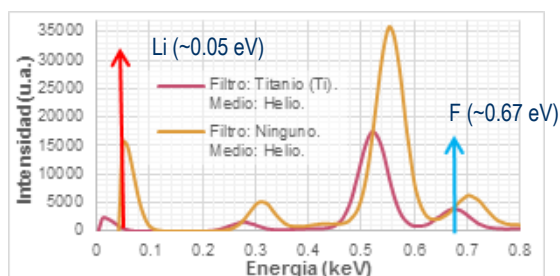


Imagen 5: Espectro de XRF. Muestra 2.

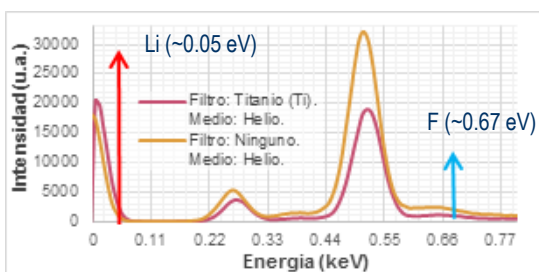


Imagen 6: Espectro de XRF. Muestra 3.

Otros datos que nos proporciona la XRF, es un análisis cuantitativo de los elementos presentes en las muestras. Así que analizamos la cantidad Flúor

[F] presente para los tres casos; el Cloro [Cl] que se observa es debido al recipiente donde se realizó la medición no a la muestras. (Ver Tabla 1). Esto hace referencia a la pureza del método de síntesis.

Muestra	Componente y Composición (%)
1	F: 97.901% ; Cl: 2.099%
2	F: 99.999% ; Cl: 0.001%
3	F: 99.885% ; Cl: 0.115%

Tabla 1: Análisis Cuantitativo. XRF.

### Termoluminiscencia (TL):

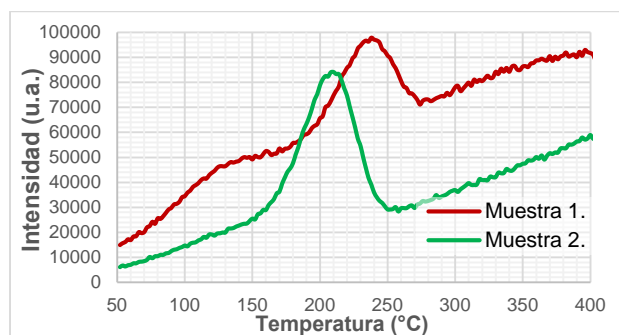


Figura 7: Espectro de Termoluminiscencia

En la figura 7, se observan las curvas de brillo, de las Muestras 1 y 2. Donde se puede ver claramente que las curvas están centradas en un rango de 100 a 200°C. La curva de brillo característica para TLD puede encontrarse entre los 180 y 250°C, lo muestra que los cristales de LiF fueron sintetizados de forma correcta, debido a la respuesta TL que arrojan.

## CONCLUSIONES

El estudio de materiales termoluminiscentes, tiene gran importancia en las áreas médicas, ya que permite estimar la cantidad de radiación que una persona recibe. Los TLD se pueden sintetizar de varias maneras con lo que podemos modificar su tamaño y sus propiedades.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Miguel Ángel Vallejo por su tiempo y apoyo conmigo para este trabajo, igualmente a la Universidad de Guanajuato y a los Veranos de Investigación; que me permitieron

formar parte de este programa y poder reforzar más mis conocimientos y aprender muchos más.

## REFERENCIAS

- [1] Cinthia M. Papp, Arnulfo Ortiz & Guillermo Álvarez. (2012). Construcción de un fantoma antropomórfico para mediciones de dosis en manos en procedimientos de braquiterapia. Fundación Escuela de Medicina Nuclear, Instituto Balseiro, Universidad de Cuyo, 21-22, 25.
- [2] 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.
- [3] Miranda Suarez, Federico. (2006) Verificación del sistema de planteamiento en tratamiento de cáncer con TLD-100. Tesis (Ingeniería en Energía). Iztapalapa, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.
- [4] Martin, J.E. Physics for radiation protection. 2ª ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2006.
- [5] Raymond A. Serway & John W. Jewett Jr. (2009). Física para Ciencias e Ingenierías con Física Moderna Vol. 2 (7a ed). México, D.F.: Cengage Learning.
- [6] Carmen Oralia Meléndez Pizarro & Alejandro Alberto Camacho Dávila. (2009). Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X. Aventuras del Pensamiento, 2-4.
- [7] 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/>
- [8] A. Thompson, D. Atwood, E. Gullikson, M. Howells, J. Kortright, A. Robinson, J. Underwood, Kwang-Je Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Planetta, H. Winick, G. Williams, J. Scofield. (2001). X-Ray Data Booklet (2a ed). Berkeley, California. Editado: A. Thompson and D. Vaughan.