

# Síntesis y Caracterización de LiF Dopado con Europio para Dosimetría Termoluminiscente por Método de Precipitación.

M. L. Villalobos Campos<sup>1</sup>, M. A. Vallejo Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato, León, Gto.

**Resumen**— Se prepararon cuatro muestras de material termoluminiscente en polvo de fluoruro de litio dopado con impurezas de europio en concentraciones molares de 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1.0%, utilizando el método de precipitación. Posteriormente se estudiaron las características del material por medio de las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), fotoluminiscencia (PL) y absorción UV-Vis. Finalmente las muestras fueron irradiadas utilizando una fuente de rayos-X para después estudiar sus propiedades termoluminiscentes (TL) con un equipo Harshaw 3500.

**Palabras clave**— Dosimetría, radiología, termoluminiscencia.

## I. INTRODUCCIÓN

El uso de radiación en diferentes campos ha ido en aumento, por ello se ha hecho necesario encontrar técnicas para monitorear dichas radiaciones y asegurar un ambiente laboral seguro. [1]

Una de las técnicas dosimétricas más utilizadas en el mundo es la termoluminiscencia. Dicha técnica se basa en la propiedad que poseen algunos sólidos cristalinos para emitir luz al ser calentados tras haber sido previamente irradiados. La cantidad de luz emitida es proporcional a la cantidad de dosis de radiación recibida por el material.

Para que un material termoluminiscente pueda ser utilizado en dosimetría se requiere que éste posea ciertas características: una curva de brillo simple con un pico principal cerca de 200°C, alta sensibilidad y estabilidad y resistencia a los factores ambientales [2]. Actualmente se están llevando a cabo numerosos estudios para el desarrollo y caracterización de nuevos materiales termoluminiscentes para aplicaciones de dosimetría de radiaciones ionizantes.

El LiF es uno de los materiales termoluminiscentes más estudiado y empleado en dosimetría radiológica debido a su sensibilidad a las radiaciones ionizantes y a que su número atómico efectivo (8.14) es cercano al del tejido biológico (7.4). Las propiedades ópticas del LiF pueden ser modificadas utilizando diferentes dopantes como tierras raras, por ello en las últimas décadas ha crecido el interés por estudiar el efecto de diferentes dopantes y distintos métodos de síntesis [2,3]. Entre las tierras raras, los iones de europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) han atraído especial interés debido a sus propiedades ópticas [7,8]; sin embargo aunque las propiedades del LiF han sido extensamente estudiadas [3,4,5], pocos trabajos se han reportado sobre el LiF dopado con Eu.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron muestras de LiF:Eu, además se estudió su respuesta TL para posibles aplicaciones en dosimetría.

## II. METODOLOGÍA

### A. Síntesis

Se sintetizaron cuatro muestras (Ver Tabla I) de LiF:Eu<sup>3+</sup> por el método de precipitación. La síntesis se hizo a temperatura ambiente en el laboratorio de dosimetría de la División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato.

TABLA I  
MUESTRAS SINTETIZADAS DE LiF:Eu

Muestra	%mol
A	0.25
B	0.50
C	0.75
D	1.0

Para obtener 5 g de muestra se disolvieron 8.137 g de LiCl en 50 ml de agua tridestilada. A parte, en un recipiente de plástico se disolvieron 7.104 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  en 100 ml de agua tridestilada. Similarmente se prepararon diferentes soluciones de  $\text{EuCl}_3$  en 50ml de agua tridestilada con las concentraciones molares de 0.25 %, 0.5 %, 0.75 % y 1.0 %.

La solución de  $\text{EuCl}_3$  fue añadida a la solución de LiCl por medio de una pipeta y se dejó agitando 30 min. Posteriormente, la mezcla fue añadida a la solución de  $\text{NH}_4\text{F}$  por goteo, con ayuda de una bureta, y con una agitación constante. El precipitado obtenido se lavó 25 veces con agua tridestilada y se secó en un horno a 70 °C por 2.5 h. Una vez secada la muestra, se muele hasta obtener un polvo fino blanquecino [2].

### B. Caracterización

Las muestras se caracterizaron por DRX utilizando un difractómetro D2 Phaser, Bruker con un tubo de Cu K $\alpha$  a 30 kV y 30 mA para un rango de  $2\theta$  de 20° a 70° y un incremento de 0.02°. El espectro de absorción del LiF:Eu se obtuvo con un equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR para la región de longitudes de onda de 200-750 nm. Para obtener el

espectro de emisión PL se usó un equipo Acton SpectraPro 2150i con una excitación de 325 nm y un filtro UV.

Para estudiar las propiedades termoluminiscentes del material, se borraron las muestras en una mufla a 400 °C por 1 h. Posteriormente fueron irradiadas con una fuente de Rayos-X Elity 70E (70 kV, 10 mA) utilizando 20 disparos de 1.30 s y se dejaron reposar bajo una bolsa negra durante 1 h. Por último se leyeron con un lector Harshaw 3500, para ello se configuró un tiempo de precalentamiento de 10 s a 50 °C y una tasa de calentamiento de 10 °C/s con una temperatura máxima de 400 °C.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Difracción de Rayos-X

En la Fig. 1 se ilustran los patrones de difracción obtenidos para todas las muestras de LiF:Eu. Los picos definidos, localizados en el mismo lugar para todas las muestras, indican que el material tiene una estructura cristalina.

La identificación de las diferentes fases presentes en cada una de las muestras estudiadas fue realizada con ayuda de la base de datos PDF-ICDD, utilizando el software del difractor. Los tres picos más prominentes que aparecen alrededor de  $2\theta = 38^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $66^\circ$ , coincidieron con el patrón característico del LiF (PDF N° 04-0857) que posee una estructura cristalina cúbica.

Además se encontraron picos de menor intensidad en  $2\theta = 25^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $28^\circ$  y  $46^\circ$  correspondientes al  $\text{EuF}_3$  (PDF N° 32-0373) con una estructura cristalina hexagonal. La presencia de esta fase se debe a impurezas derivadas del proceso de síntesis y se ha reportado en la literatura para concentraciones de europio mayores a 0.05 mol% [6].

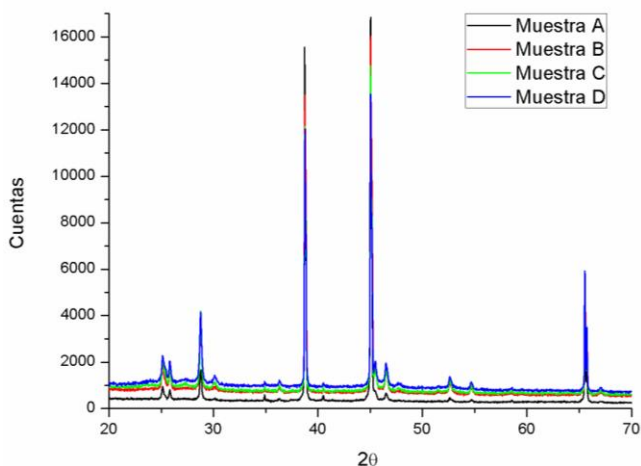


Fig. 1. Patrones de difracción del LiF dopado con Eu de las muestras A, B, C, D.

#### B. Absorción

Los espectros de absorción obtenidos de las muestras de LiF:Eu se muestran en la Fig. 2. Se observan espectros muy similares para todas las muestras.

El pico que se encuentra en 390 nm, puede ser relacionado a la presencia del europio, ya que conforme la concentración del dopante aumenta, el pico crece en tamaño. También se realzan los picos que se encuentran en el rango de 240-400 nm.

#### C. Fotoluminiscencia

La Fig. 3 contiene los espectros de PL que se obtuvieron. Todas las muestras arrojaron picos en los mismos lugares con diferencia en las intensidades. Conforme se aumentó la cantidad de Europio, los picos se volvieron más intensos hasta llegar a la muestra C y posteriormente bajó un poco con la muestra D.

La gráfica muestra picos en 591, 615, 650 y 682-691 nm que corresponden a las transiciones de  $\text{Eu}^{3+}$  desde  $^5\text{D}_0$  a  $^7\text{F}_j$  ( $j=1,2,3,4$ ). La transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  se da a una longitud de onda de 580 nm y pudo ser enmascarada por el pico en 591 nm [6].

Los picos más intensos son los ubicados en 591 y 615 nm. Al primero se le conoce como una transición dipolar magnética que predomina el espectro sólo si los iones  $\text{Eu}^{3+}$  ocupan el centro de simetría en la red. El pico de emisión de 615 nm se trata de una transición dipolar eléctrica y predomina el espectro cuando los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se ubican en una posición sin simetría de inversión [7].

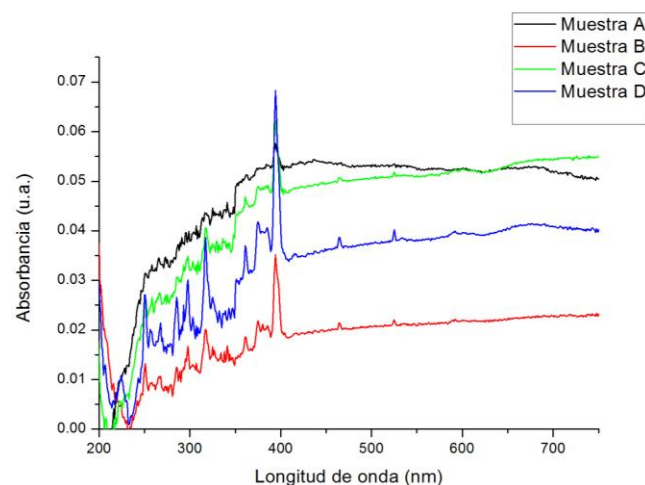


Fig. 2. Espectro de absorción del LiF dopado con Europio de las muestras A, B, C y D. Se observa un pico en 390 nm que crece conforme la concentración de dopante aumenta.

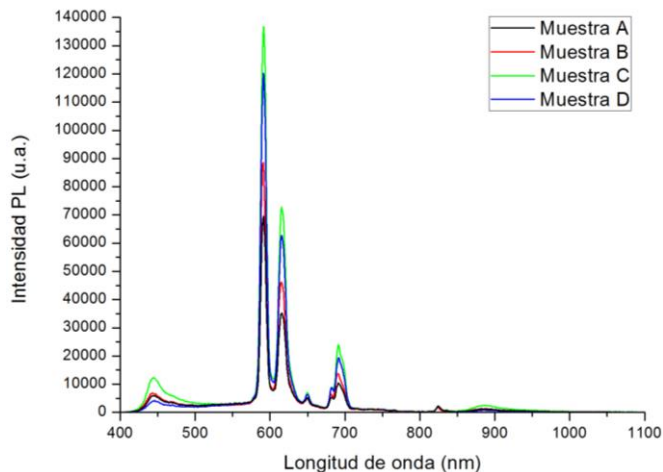


Fig. 3. Espectro de emisión del LiF dopado con Europio de las muestras A, B, C y D. Se observan picos característicos de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $J=1,2,3,4$ ) a 591, 615, 650 y 682-691 nm.

### C. Termoluminiscencia

La Fig. 4 muestra las curvas de brillo obtenidas para las muestras de LiF:Eu. Todas ellas presentaron buenos picos definidos en el rango de temperaturas de 150-300 °C.

En el caso de la muestra A, se observan dos picos, uno alrededor de 116 °C y otro en 250 °C. Para las muestras B, C, D sólo se obtuvo un pico centrado en 220, 200 y 210 °C, respectivamente, la forma sencilla de las curvas de brillo las hacen ideales para aplicaciones en dosimetría [2].

En la Fig. 5 se presenta la curva de brillo obtenida para la muestra D antes de ser irradiada. En comparación con la curva exhibida en la Fig 4, ésta no presenta ningún tipo de señal TL, lo cual comprueba que el pico que se observa en la Fig 4 es consecuencia del proceso de irradiación.

El estudio de termoluminiscente de las muestras manifiesta que el material es sensible a los rayos-x y que la respuesta TL es dependiente de la concentración del dopante.

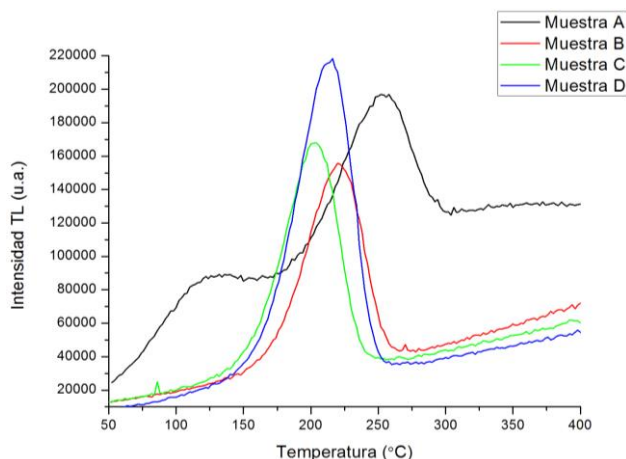


Fig. 4. Curvas de brillo del LiF:Eu. Las muestras fueron precalentadas a 50°C por 10s y posteriormente se les aplicó un calentamiento a una tasa de 10 °C/s hasta alcanzar 400 °C.

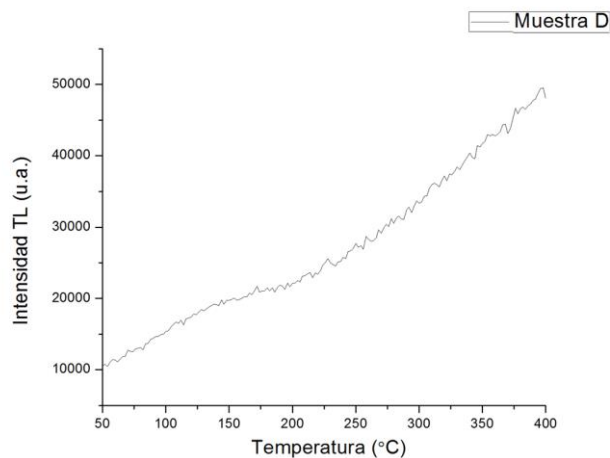


Fig. 5. Curva de brillo de la muestra D, obtenida antes de ser irradiada con rayos-x.

### IV. CONCLUSIÓN

Se sintetizó exitosamente LiF:Eu por el método de precipitación. Las pruebas de DRX mostraron que se logró obtener un material cristalino cuyo patrón de difracción coincide con el del LiF con una estructura cristalina cúbica.

El espectro de absorción exhibe un pico que sugiere la presencia de impurezas de Eu en el material. Lo anterior fue confirmado con los espectros de emisión que presentan las transiciones típicas del  $Eu^{3+}$  de  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $J=1,2,3,4$ ), demostrando la adición del dopante a la red cristalina.

Finalmente las muestras exhibieron una buena respuesta TL dependiente de la concentración del dopante, tres de ellas exhibieron un solo pico definido cerca de los 200°C, es por ello que el LiF:Eu podría ser utilizado con fines de dosimetría.

### RECONOCIMIENTOS

Agradecimientos a los investigadores y alumnos que forman parte del Laboratorio de Dosimetría de la DCI de la Universidad de Guanajuato.

Un agradecimiento al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por su apoyo para realizar este proyecto, en especial al Dr. Luis Armando Díaz Torres.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. C. Azorín-Vega, "Desarrollo y Caracterización del  $TiO_2$  para ser empleado como dosímetro TL en aplicaciones médicas de las radiaciones ionizantes," Tesis de doctorado, Tecnología Avanzada. IPN. México, D.F. 2007
- [2] J. Azorín. "Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview," *Appl. Radiat. Isot.*, 83, pp. 187-191, 2014.

- [3] B. Obryka, H. J. Khouryb, V. S. de Barros, P. L. Guzzob, P. Bilskia, "On LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti phosphors high & ultra-high dose features," *Rad. Meas.*, 71, pp. 25–30, 2014.
- [4] N. D. Alharbi, N. Salah, S. S. Habib, and E. Alarfaj, "Synthesis and characterization of nano- and microcrystalline cubes of pure and Ag-doped LiF," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, Dic. 2012.  
Disponibile en: <http://stacks.iop.org/JPhysD/46/035305>
- [5] N. Kristianpoller, A. Shmievich, D. Weiss, R. Chen, N. Khaidukov, "Study of optical and dosimetric properties of doped fluoride crystals," *Opt. Mat.*, 16, pp. 105–110, 2001.
- [6] S. Kumar1, A. K. Gathania, A. Vij, A. K. Sharma, R. Dogra, S. P. Lochab, and Ravi Kumar, "Absorption, photoluminescence and thermoluminescence studies of  $\gamma$ - irradiated pure and Eu doped LiF phosphors," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp 620-627, 2015.
- [7] S. Das, A. A. Reddy, S. Ahmad, R. Nagarajan, G. V. Prakash, "Synthesis and optical characterization of strong red light emitting KLaF4:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors", *Chemical Physics Letters*, 50, pp. 117–120, 2011.
- [8] D. P. Volanti, I. L.V. Rosa, E. C. Paris, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, "The role of the Eu<sup>3+</sup> ions in structure and photoluminescence properties of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> powders", *Opt. Mat.*, vol. 31, pp. 995-999, 2009.