

Comportamiento termoluminiscente de matrices de alúmina bajo diferentes condiciones de sinterización y dopaje con cerio¹

Jorge Armando Rojas Pérez², Rafael Ricardo Cogollo Pitalúa³, Omar Darío Gutiérrez Flórez⁴

Resumen

Introducción: en la búsqueda de nuevos materiales útiles como dosímetros termoluminiscentes (TL) la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ha adquirido gran atención. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee una sensibilidad TL que es perceptible a las concentraciones de impurezas y a las condiciones térmicas del crecimiento de sus cristales, por lo que encontrar nuevas variaciones del material permitirá aumentar su respuesta TL. **Objetivo:** analizar las curvas de brillo de matrices de alúmina pura sinterizadas bajo diferentes condiciones de calcinación y dopadas con cerio a concentración 0.1 % p/p ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$), usando la función asimétrica logística, para calcular sus parámetros cinéticos termoluminiscentes y explicar el comportamiento del material. **Materiales y métodos:** polvo de alúmina

bohemita fue utilizado para preparar muestras puras sinterizadas de bajo diferentes condiciones de calcinación (NALO y ALO). El cerio se introdujo mediante impregnación húmeda utilizando nitrato de cerio hexa-hidratado. El análisis estructural de las matrices se realizó mediante Difracción de Rayos X. La lectura TL se realizó en un TLD 4500. **Resultados:** la deconvolución obtenida en las curvas de brillo para los grupos ALO y NALO evidencia la presencia de tres y cuatro señales TL respectivamente, y de seis señales TL en la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$. **Conclusión:** los tratamientos térmicos aplicados introdujeron un cambio sustancial en la curva de brillo del material y en su cinética TL, en términos del número de trampas y de la cantidad inicial de portadores de carga atrapados. La introducción de impurezas

1 Artículo original, derivado del trabajo de grado de maestría: Análisis de la curva de brillo termoluminiscente de matrices de alúmina sinterizadas bajo diferentes condiciones de calcinación y dopadas con cerio (Ce), marzo de 2018 a abril de 2019 (Montería-Córdoba). Financiado con recursos del programa de Ciencias Físicas de la Universidad de Córdoba.

2 Físico y Mg. (c) en Ciencias Físicas. Profesor de Física y Matemática de la Secretaría de Educación de Montería. ORCID: 0000-0002-2444-754.

3 M.Sc. en Ciencias Físicas. Profesor Titular del departamento de física de la Universidad de Córdoba. ORCID: 0000-0003-0190-4012

4 Ing. Químico, M.Sc en Ciencias-Químicas, Ph.D. (c) en Ciencias de la Ingeniería-Ingeniería Química. Profesor Asociado, Instituto Tecnológico Metropolitano, ORCID: 0000-0003-2955-6224.

Autor para Correspondencia: Jorge Armando Rojas Pérez, correo: jarp24@gmail.com y Omar Darío Gutiérrez Flórez, correo: omargutierrez@itm.edu.co

Recibido: 08/05/2019 Aceptado: 20/11/2020

de cerio produjo una modificación fundamental en la curva de brillo de las matrices de alúmina.

Palabras clave: termoluminiscencia, alúmina, curva de brillo, parámetros cinéticos.

Termoluminiscent behavior of alumina matrices under different conditions of sinterization and doping with cerio

Abstract

Introduction: in the search for new materials useful as thermoluminescent dosimeters (TL) alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) has acquired great attention. The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ has a sensitivity TL that is perceptível to the concentrations of impurities and to the thermal conditions of the growth of its crystals, so finding new variations of the material will allow to increase its TL response. **Objective:** analyze the brightness curves of pure alumina matrices sintered under different calcination conditions and doped with cerium at a concentration of 0.1 % p/p ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$), using the asymmetric logistic function, to calculate its thermoluminescent kinetic parameters and explain the behavior of the material. **Materials and methods:** boehmite alumina powder was used to prepare pure sintered samples of under different calcination conditions (NALO and ALO). The cerium was introduced by wet impregnation using cerium hexahydrate nitrate. The structural analysis of the matrices was carried out by X-ray diffraction. The TL reading was performed in a TLD 4500. **Results:** the deconvolution obtained in the brightness curves for the ALO and NALO groups evidences the presence of three and four TL signals respectively, and of six TL signals in the sample $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$. **Conclusion:** the applied heat treatments introduced a substantial change in the brightness curve of the material and its

TL kinetics, in terms of the number of traps and the initial amount of charge carriers trapped. The introduction of cerium impurities produced a fundamental modification in the brightness curve of the alumina matrices.

Keywords: thermoluminescence, alumina, glow curve, kinetic parameters.

Comportamento termoluminiscente de matrizes de alumina sob diferentes condições de sinterização e doping com cerio

Resumo

Introdução: na busca por novos materiais úteis como dosímetros termoluminescentes (TL), a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) tem adquirido grande atenção. O $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui uma sensibilidade TL que é perceptível às concentrações de impurezas e às condições térmicas do crescimento de seus cristais, portanto, encontrar novas variações do material permitirá aumentar sua resposta TL. **Objetivo:** analisar as curvas de brilho de matrizes de alumina pura sinterizadas sob diferentes condições de calcinação e dopadas com cério na concentração de 0,1 % p/p ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$), utilizando a função logística assimétrica, para calcular seus parâmetros cinéticos termoluminescentes e explicar a comportamento do material. **Materiais e métodos:** o pó de alumina boehmite foi usado para preparar amostras de puro sinterizado sob diferentes condições de calcinação (NALO e ALO). O cério foi introduzido por impregnação a úmido com nitrato de cério hexaidratado. A análise estrutural das matrizes foi realizada por difração de raios X. A leitura TL foi realizada em um TLD 4500. **Resultados:** a deconvolução obtida nas curvas de brilho para os grupos ALO e NALO mostra a presença de três e quatro sinais TL respectivamente, e de seis sinais

TL na amostra Al₂O₃: Ce. **Conclusão:** os tratamentos térmicos aplicados introduziram uma mudança substancial na curva de brilho do material e sua cinética de TL, em termos do número de armadilhas e da quantidade inicial de portadores de carga aprisionados. A

introdução de impurezas de cério produziu uma modificação fundamental na curva de brilho das matrizes de alumina.

Palavras-chave: termoluminescência, alumina, curva de brilho, parâmetros cinéticos

Introducción

La principal aplicación práctica de la termoluminiscencia (TL) es la dosimetría de radiaciones (TLD), actividad en la que se ha alcanzado un gran desarrollo y un elevado grado de aceptación entre la comunidad científica internacional desde los trabajos iniciales de Daniels et al. (1953). El dosímetro termoluminiscente de mayor uso ha sido el de LiF: Mg, Ti (TLD-100) (Cameron, 1964). Junto a este, en la búsqueda de nuevos materiales útiles como dosímetros TL han destacado el dióxido de titanio, el cuarzo y la alúmina (α -Al₂O₃) entre otros. De estos, la α -Al₂O₃ ha sido reportado en la literatura para su uso en monitoreo clínico, personal y ambiental de radiaciones ionizante (Papin, 1996, Kortov, 1996, Duggan et al., 2000, Molnár et al., 2001, Rocha et al., 1999 & Osorio et al., 2012). La α -Al₂O₃ cuenta con una alta sensibilidad TL que le permite tener un bajo límite de dosis, propiedad que es sensible con las concentraciones de las impurezas, las condiciones de crecimiento del cristal y tratamiento térmico de los cristales crecidos (Papin, 1996, Rocha et al., 2003 & Azorin, 1993), por lo que se hace necesario encontrar nuevas variaciones del material que conserven su sensibilidad y reduzcan sus debilidades como el decaimiento de la señal inducida por ejemplo (Osorio et al., 2012). Una de estas variaciones típicas es el dopaje, dentro del que pueden citarse estudios con carbono (González et al., 2018) y con cerio (Martínez et al., 2005) encontrándose que este último actúa como activador. Sin embargo, aún no se ha reportado

en la literatura la influencia que tiene el cerio sobre la cinética TL de la curva de brillo de las matrizes de alúmina. Adicionalmente, en muchas ocasiones la curva de brillo está constituida por más de una señal, de modo que las teorías desarrolladas por Randall y Wilkins para cinética de primer orden, Garlick y Gibson para cinética de segundo orden y Chen para una cinética de orden general en un pico TL aislado (Randall y Wilkins, 1945, Garlick y Gibson, 1948, May y Partridge, 1964, Bos, 2001 & Bos, 2006); resultan insuficientes para realizar un análisis sobre las curvas de brillo TL experimentales (Rasheedy, 2007, Lee, 2002). Muy pocos métodos existen, que permitan la separación de la curva de brillo en sus componentes individuales (Rasheedy, 2007, Pagonis & Kitis, 2001). Entre estos métodos, el propuesto por Pagonis y Kitis (2001, 2002) para el análisis de curva de brillo complejas, mediante una deconvolución con funciones asimétricas logísticas (FAL), ha cobrado un especial interés gracias a que permiten determinar los diferentes picos que conforman la curva de brillo TL, y a la posibilidad de correlacionar los parámetros de las FAL con los parámetros cinéticos: energía de activación, orden cinético, factor pre-exponencial y cantidad de electrones inicialmente atrapados en cada pico individual determinado.

Considerando las potenciales aplicaciones tecnológicas que las matrizes de alúmina dopadas con cerio pueden tener en el campo de dosimetría de radiaciones, y la importancia de las curvas TL para obtener

información sobre los parámetros cinéticos y el comportamiento TL del material, este trabajo aborda el efecto de las condiciones de calcinación y del dopaje con cerio en matrices de alúmina, empleando concentraciones de dopaje del 0 %, 0.1 %, p/p; e implementando el método de deconvolución con FAL propuesto por Pagonis y Kitis (2001, 2002).

Materiales y métodos

Polvo de alúmina bohemita (pureza 99.995 %, W. R. Grace & Co-Conn) fue utilizado para preparar matrices sinterizadas de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Las muestras fueron inicialmente compactadas a dos toneladas de presión y posteriormente sinterizadas a 1000 °C en aire en un horno Terrigeno D8 usando una tasa de calentamiento de 1 °C/min.

En esta investigación se prepararon tres grupos de muestras, el primer grupo de muestras denominadas NALO se sinterizó durante 1 hora, seguidamente las muestras fueron molidas y nuevamente compactadas para ser sinterizadas a 1000 °C durante 1h más, luego las muestras fueron molidas y nuevamente compactadas a la misma presión y sinterizadas a igual temperatura durante otra hora. Este grupo de muestras recibió un total de 3 horas de sinterización (Osorio et al., 2012). El segundo grupo denominado ALO se sinterizó a la misma temperatura durante 3 horas, posteriormente las muestras fueron molidas y compactadas para ser sinterizadas nuevamente a 1000 °C durante otras 3 horas. Este grupo de muestras recibió un total de 6 horas de cocción (Osorio et al., 2012). Se elaboró un tercer grupo de matrices de alúmina dopada con cerio con una concentración del dopante al 0.1 % p/p (NALOCe0.1). Para el dopado de las matrices de alúmina con cerio se usó el método de impregnación húmeda, utilizando nitrato de cerio hexa-hidratado,

Ce(NO₃)₃•6H₂O (pureza 98.5%, MERCK). Para fabricar la muestra dopada se usaron 30 mg de material aplicando las mismas condiciones de sinterización de las matrices NALO (Urueta, 2013, Petro, 2013). El análisis estructural de las matrices de alúmina puras y dopada se realizó por medio de Difracción de Rayos X (Panalytical Empyrean Serie II – Alpha1, modelo 2012), utilizando como radiación incidente la línea K α 1 del cobre ($\lambda=1.54056$ Å) operando con un voltaje en el tubo de 45 kV y una corriente de 40 mA, variando el ángulo de barrido entre 20°<2 θ <70° en pasos de 0.026 grados/s. Todas las muestras fueron irradiadas en aire a temperatura ambiente a una dosis de 10 Gy usando un acelerador lineal (LINAC) empleándose tres réplicas por muestra. La lectura de las muestras se realizó en un TLD 4500, a una tasa de calentamiento (β) de 5 $\frac{K}{s}$ entre los 324 K y los 672 K según el procedimiento descrito por Osorio et al. (2012). El análisis de deconvolución se realizó con la FAL para cinética de orden general (ecuación N° 3), empleando el software PEAKFIT.

Ajuste de curvas de brillo TL de orden general usando la función de probabilidad asimétrica logística.

Para el análisis por deconvolución de curvas TL correspondiente a cinéticas de orden general, Pagonis y Kitis (2002), encontraron que es posible utilizar la función de probabilidad asimétrica logística de 4 parámetros. Los parámetros de esta función son la intensidad máxima del pico I_m , la temperatura de la intensidad máxima del pico T_m , el parámetro logístico del ancho α_2 y el factor asimétrico α_3 . La intensidad de las curvas TL para los picos que exhiben una cinética de orden general, está dada por la ecuación cinética de orden general (Chen, 1984):

$$I(T) = s'' n_0 \exp \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \left[\frac{b-1}{\beta} s'' \int_{T_0}^T \exp \exp \left(-\frac{E}{kT'} \right) dT' + 1 \right]^{-\left(\frac{b}{b-1}\right)}$$

Ecuación N° 1

Donde β es la velocidad de calentamiento, la cual es función lineal del tiempo, T_0 es la temperatura inicial, E es la energía de activación para que se pueda dar el proceso de TL, k es la constante de Boltzmann, b es el orden cinético general (Chen, 1984), es el número inicial de portadores de carga atrapados y el parámetro $S''(s^{-1})$ es el factor pre-exponencial. El orden cinético b puede tomar valores entre 1 y 2, correspondiendo $b = 1$ a una cinética en la que la trampa energética se desactiva siguiendo un proceso de recombinación puro con el hueco generado durante la etapa previa de irradiación, y concerniendo $b = 2$ a

una desactivación en la que predominan los procesos de reatrapamiento. Kitis et al. (1998), desarrollaron funciones de deconvolución de curvas de brillo (GCD) para cinética de orden general, las cuales usan la intensidad máxima (I_m) determinada experimentalmente y la temperatura correspondiente a la intensidad máxima (T_m), al comparar las funciones de GCD con las curvas de brillo de TL reportadas, Kitis et al. (1998), mostraron que sus funciones GCD (ecuación N°2) proporcionan valores de energía E , con apenas 3 % de desviación de los valores de referencia.

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} + (b-1) \left(-\frac{2kT}{E} \right) \left(\frac{T^2}{T_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) \right) \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

Ecuación N°2

En la ecuación N° 2 I_m representa la máxima intensidad TL y T_m es la temperatura correspondiente. En su trabajo, Pagonis y Kitis (2001), muestran que un solo pico TL de orden general es descrito con precisión por la

función de distribución asimétrica logística. Matemáticamente, la distribución asimétrica logística de cuatro parámetros, $AL(T)$, está dada por (Pagonis & Kitis, 2001):

$$AL(T) = I_m \left(1 + \exp \exp \left[-\left(\frac{T-T_m}{a_2} + \ln \ln (a_3) \right) \right] \right)^{-a_3-1} a_3^{-a_3} (a_3 + 1)^{a_3+1} \exp \exp \left[\left(\frac{T-T_m}{a_2} + \ln \ln (a_3) \right) \right]$$

Ecuación N°3

En el caso de una curva de brillo T es la temperatura en grados K mientras que T_m representa el centro de la distribución asimétrica logística. El parámetro α_2 se conoce como ancho de la función $LA(T)$, está relacionado con la diferencia entre la temperatura final e inicial en el pico de brillo, y es llamado el parámetro asimétrico de la distribución. El parámetro I_m , representa la altura máxima de la distribución $LA(T)$ en el punto central $T=T_m$. En la ecuación N° 3, al momento de emplear el método, como se verá posteriormente α_0 corresponde a la intensidad máxima del pico de brillo I_m , mientras que T_m , la temperatura correspondiente a I_m , se denotará como, parámetro comúnmente

denominado Centro. Para el denominado parámetro asimétrico (α_3) se ha encontrado (Pagonis & Kitis, 2001), mediante un ajuste por mínimos cuadrados, que para valores entre 0.483 y 1.308 se obtienen los mejores ajustes para picos TL de orden general, con órdenes cinéticos entre 1.1 y 1.9 respectivamente.

De otro lado, al realizar una expansión en series de Taylor sobre la ecuación N° 3 Pagonis y Kitis (2001) encuentran una ecuación cuadrática cuya solución conduce a la energía de activación (E) en función de los parámetros logísticos α_2 , α_3 y T_m :

$$E = - \left[a_2 b a_3 + a_2 b - \left[(a_3 + 1) (T_m^2 a_3 b) \right]^{0.5} \right] T_m \frac{k}{(a_3 + 1) a_2}$$

Ecuación N°4

Donde k es la constante de Boltzmann, b el orden cinético y los parámetros logísticos α_2 , α_3 y T_m están dados en kelvin. Los valores de E calculados usando la ecuación N°4 se encuentran con una precisión que va desde el 2 hasta el 11 % cuando b varía entre 1.9 y 1.1 respectivamente (Pagonis & Kitis, 2001). En este caso debe tenerse mayor cuidado en la interpretación de los resultados. En particular, se puede interpretar la discrepancia como debida a la no aplicabilidad del modelo de orden general o el uso de una función de ajuste inadecuada.

El ajuste de estas funciones estadísticas a curvas TL correspondientes a cinéticas de orden uno, dos y general, se puede realizar utilizando software de tipo comercial que incorporen la función de distribución asimétrica logística. Un ejemplo de estos programas estadísticos es el PEAKFIT (Pagonis & Kitis, 2001).

La calidad del ajuste realizado puede estimarse usando la figura de mérito (FOM), que mide la desviación del valor ajustado con respecto al conjunto de datos experimentales, y viene dada por (Kitis, 1998):

$$FOM = \sum_P \frac{100|Y_{experimental} - Y_{ajustada}|}{AREA_{ajustada}}$$

Ecuación N° 5

Donde $Y_{experimental}$ y $Y_{ajustada}$ representan los datos experimentales y los valores de la

función de ajuste, respectivamente. La suma se extiende sobre todos los puntos posibles y

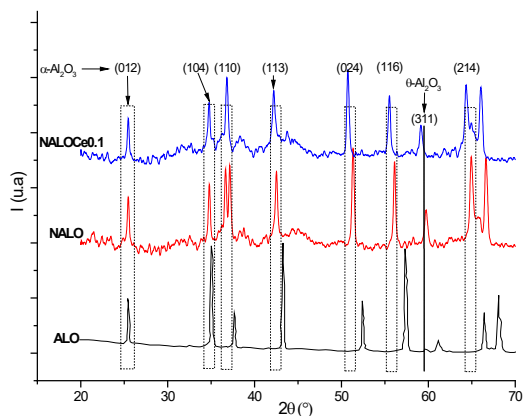
AREA_{ajustada} representa la integral de la curva de brillo ajustada. Las curvas de brillo con valores de FOM superiores al 5 %, deben ser analizadas mediante otra técnica de deconvolución, pues en estos casos el ajuste no resulta tan preciso.

Resultados

2. Análisis estructural.

En la Figura N° 1 muestra los patrones de difracción de las matrices de alúmina pura (ALO, NALO) y dopada con cerio (NALOCe0.1) que se usaron para el presente trabajo. El análisis de los difractogramas en las tres muestras indica la presencia de la fase α -Al₂O₃ como fase principal, la cual posee una estructura romboédrica, cuyos planos característicos (Park et al., 2005) se observan en la Figura N° 1. En la matriz de alúmina pura también se evidencia la presencia de la fase θ -Al₂O₃ con su reflexión característica en el plano (311). Además, en las matrices dopadas con cerio puede observarse un corrimiento hacia ángulos 2 θ menores para los planos (104), (113), (024), (116), (311) y (214); indicando un aumento en la distancia interplanar característica de estos planos:

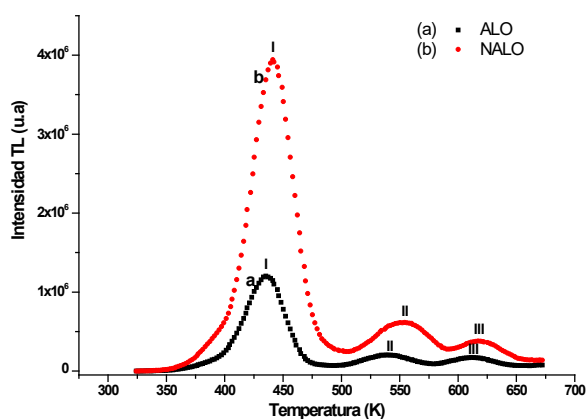
Figura 1. Patrones de difracción de las matrices de alúmina ALO, NALO y NALOCe0.1.



3. Curva de brillo para las muestras Al₂O₃

En la Figura N° 2a, se observa la curva de brillo de una muestra sinterizada de Al₂O₃ correspondiente al grupo ALO. La curva mostrada exhibe tres picos experimentales localizados a 436 (pico I), 538 (pico II) y 611 K (pico III) respectivamente. El grupo NALO (Figura N° 2b) presentó una curva de brillo similar, pero con un ligero corrimiento en la posición del pico principal con valores de temperaturas de 443 (pico I), 554 (pico II) y 623 K (pico III) respectivamente. El pico principal (pico I), en ambos grupos de muestra, según Osorio et al. (2012) ha resultado óptimo para la dosimetría de radiaciones.

Figura 2. Curvas de brillo de pastillas sinterizadas de alúmina irradiadas a una dosis de 10 Gy para: (a) el grupo ALO y (b) el grupo NALO.

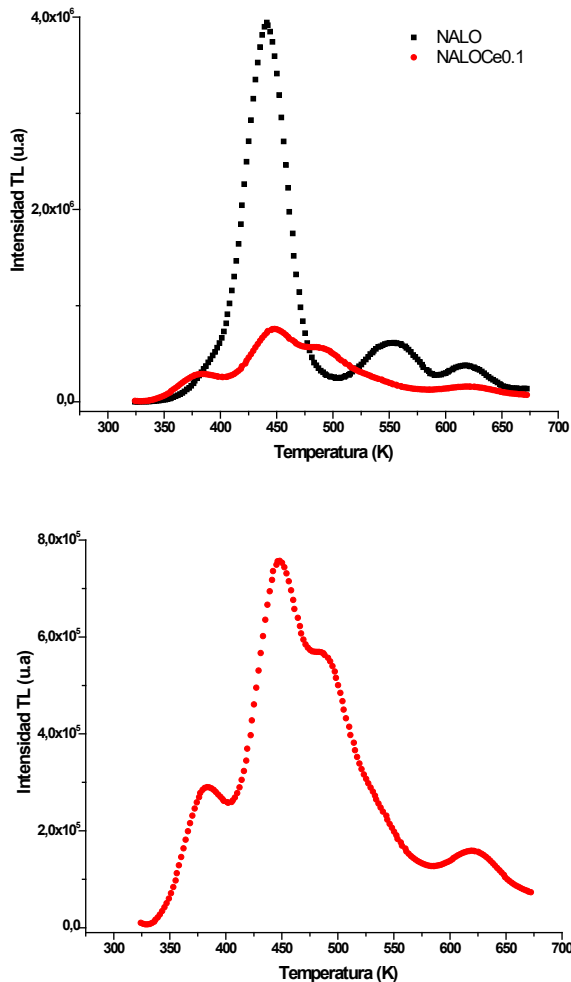


Curva de brillo para la muestra NALOCe0.1

En la Figura N° 3, se muestra la curva de brillo de las muestras sinterizadas NALO y NALOCe0.1, en donde se observa, comparada con la muestra pura (NALO), una notable disminución en la intensidad de la luz emitida por el material después de la irradiación, indicando una notable reducción en la sensibilidad del material producto de la introducción de las

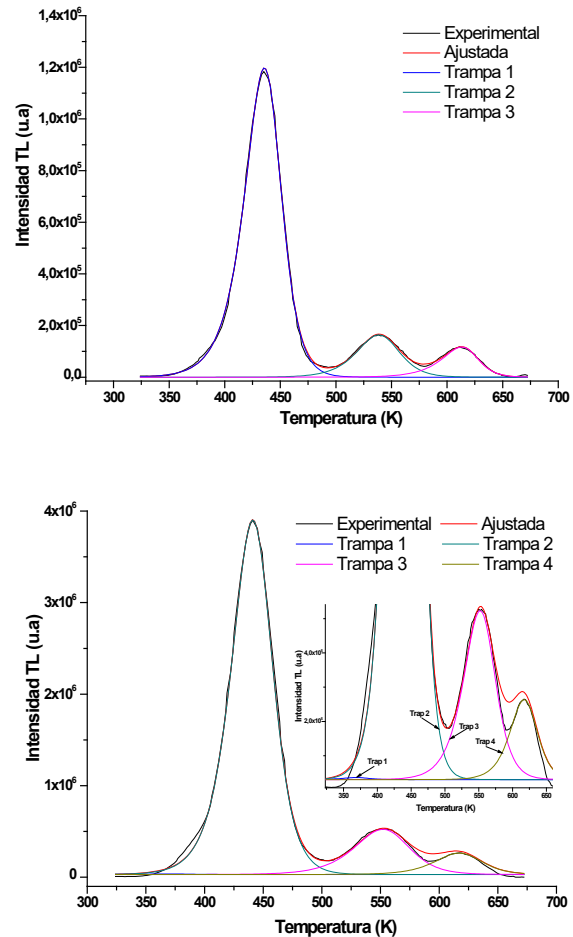
impurezas de cerio. No obstante, cabe destacar, que el pico principal de la curva de brillo se mantiene casi en la misma posición (~444 K).

Figura 3. (a) Curvas de brillo experimental de las muestras de alúmina pura (NALO) y dopada con cerio (NALOCe0.1), (b) Curva de brillo ampliada de la matriz NALOCe0.1. Dosis: 10 Gy.



Deconvolución de las curvas de brillo de las muestras de alúmina pura (ALO–NALO) usando la función AL.

Figura 4. Deconvolución de la curva de brillo de matrices de alúmina (a) para el grupo ALO y (b) para el grupo NALO. Dosis: 10 Gy.



A partir de los parámetros logísticos de las funciones AL obtenidos con la deconvolución en las matrices ALO y NALO, se calcularon los parámetros cinéticos de las curvas de brillo, los cuales se recopilan en la Tabla N° 1.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de las trampas energéticas de las matrices ALO y NALO, obtenidos usando la función LA.

Parámetros cinéticos	Ajuste ALO			Ajuste NALO			
	PICO 1	PICO 2	PICO 3	PICO 1	PICO 2	PICO 3	PICO 4
T_m	435	538	613	387	441	552	617
I_m	1.20E+06	1.64E+05	1.17E+05	1.25E+05	3.87E+06	4.93E+05	2.34E+05
Bb	1.25	1.43	1.62	1.20	1.41	1.42	1.5
E (eV)	1.14	1.49	1.83	1.02	1.11	1.33	1.58
$S''(s^{-1})$	1.97E+12	7.06E+12	6.92E+13	2.85E+12	4.17E+11	7.79E+10	2.57E+11
n_o	9.77E+06	1.71E+06	1.39E+06	8.85E+05	3.64E+07	7.03E+06	4.42E+06
FOM (%)	1.16			0.95			

Deconvolución de la curva de brillo de la muestra de alúmina dopada NALOCe0.1 usando la función AL.

En la Figura N° 5 se muestra la deconvolución realizada a la curva de brillo de la matriz NALOCe0.1. La muestra NALO (Figura N° 4b) presentó una curva de brillo con cuatro picos TL, mientras que la muestra NALOCe0.1 presenta una curva de brillo compuesta con seis picos o señales TL. La muestra dopada, al igual que la muestra pura NALO, presentan una cinética de orden general tal como se muestra en la Tabla N°2.

Figura N° 5. Deconvolución de la curva de brillo de la matriz dopada NALOCe0.1. Dosis: 10 Gy.

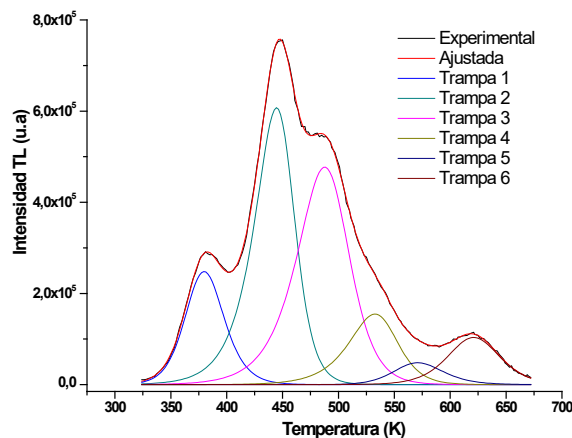


Tabla 2. Parámetros cinéticos de las trampas energéticas de la matriz NALOCe0.1, obtenidos usando la función LA.

Parámetros cinéticos	PICO 1	PICO 2	PICO 3	PICO 4	PICO 5	PICO 6
T_m	379	444	448	532	571	620
I_m	2.48E+05	6.07E+05	4.77E+05	1.55E+05	4.80E+04	1.03E+05
b	1.69	1.40	1.78	1.64	1.87	1.66
E (eV)	0.88	1.29	1.40	1.68	1.71	1.86
$S''(s^{-1})$	5.27E+10	5.97E+13	2.16E+13	6.99E+14	6.97E+13	6.97E+13
n_o	2.34E+06	4.88E+06	4.93E+06	1.51E+06	6.00E+05	1.00E+06
FOM (%)	0.4					

Discusión

En la Figura N° 2 se observa una diferencia en las intensidades TL para cada grupo de muestras, observándose mayor intensidad en los picos correspondientes al grupo NALO (Figura N° 2b), lo que está relacionado con el número de portadores de carga atrapados y con el número de defectos del material.

La menor intensidad de la señal exhibida por el grupo ALO (Figura N° 2a) se debe a una menor concentración de defectos o trampas en el material, implicando una menor concentración de electrones en trampas y de huecos en centros de recombinación. Esto se debe a que el grupo de muestras ALO al recibir un tratamiento térmico más prolongado (1000 °C/6 h) respecto al grupo NALO (1000 °C/3 h), posee menos imperfecciones y estados de energías metaestables en la estructura del material, liberándose un número menor de portadores de cargas atrapados (Osorio et al., 2012). Además, el ancho de estas señales (Figura N° 1), indica la presencia de fases amorfas posiblemente propiciadas por el tratamiento térmico y la introducción del cerio, las cuales pueden introducir defectos durante el proceso de crecimiento del cristal explicando la redistribución del número y tipo de trampas energéticas que se encontró en las muestras estudiadas respecto a la matriz de alúmina pura (Osorio et al., 2012).

En la Figura N° 3 la curva de brillo de la matriz NALOCe0.1 exhibe una curva compleja constituida por más de tres señales experimentales. La presencia de nuevas señales TL, evidencia que la incorporación de impurezas en la matriz de alúmina puede estimular la aparición de nuevos tipos de trampas en la red del cristal modificando la curva de brillo de las muestras NALO. Se observa además un corrimiento de la trampa de mayor

profundidad energética hacia mayores valores de temperaturas respecto a la matriz pura (NALO). También es claro un notable crecimiento del pico 1 de la matriz NALO localizado alrededor de 380 K con un corrimiento hacia menores valores de temperatura, lo que podría conllevar a un vaciamiento prematuro de la trampa.

En la Figura N° 4a la deconvolución obtenida para el grupo ALO evidencia que los tres máximos TL (I, II, III) en la Figura N° 2a se deben sólo a la presencia de tres tipos de trampas energéticas diferentes. Mientras que la Figura N° 4b muestra que para el grupo NALO estos tres máximos TL (Figura N° 2b) se deben a la presencia de cuatro tipos de trampas energéticas. Este efecto es una clara consecuencia del tratamiento térmico utilizado durante la sinterización para este grupo de muestras.

En la Tabla N°1 se evidencia que ambas muestras presentan una cinética de orden general. El orden cinético b , indica que para las matrices ALO la recombinación prima sobre el reatrapamiento como mecanismo de desactivación de las trampas energéticas para el pico principal ($b=1.25$), mientras que para las matrices de alúmina NALO el orden cinético ($b=1.41$) nos muestra un mecanismo de desactivación mixto, para esta misma señal. Esto muestra que el tratamiento térmico modifica la cinética del material y no solo las posiciones y formas de los picos en la curva de brillo. En lo que se refiere a los picos de mayor temperatura (II y III de la curva de brillo) en ambos casos se observan procesos de desactivación mixtos con una leve tendencia al reatrapamiento en la matriz de alúmina ALO especialmente en la trampa de mayor profundidad energética. Cabe resaltar que el pico principal presenta una menor intensidad para las muestras del grupo ALO, la cual también se evidencia en la tabla en el número de portadores de carga inicialmente atrapados.

El resultado anterior, como se mencionó anteriormente, se debe a que el grupo ALO se sinterizó por mucho más tiempo (3 horas más), dejando posiblemente un menor número de defectos en la estructura cristalina del material, y por tanto una menor concentración de trampas disponibles. Este cambio en el proceso térmico también puede ser responsable de la aparición de un nuevo tipo de trampas en las muestras del grupo NALO, dando origen a una nueva señal en la curva de brillo que se denominó Pico 1. Según Osorio et al., (2012) este efecto está en concordancia con los resultados obtenidos en el análisis estructural realizado por difracción de rayos X, en donde se evidencia, que las muestras correspondientes al grupo NALO exhiben distintas fases cristalográficas e incluso la presencia de fases amorfas, lo que conlleva un incremento en el número de defectos del material (Osorio et al., 2012). También es evidente que los valores de la energía de activación (E) se incrementan en la medida en que los picos se desplazan a mayores temperaturas, ya que la profundidad de las trampas es mayor requiriéndose de una mayor cantidad de energía para liberar los portadores de carga atrapados. Los valores de E mínimo (1.14 eV) y máximo (1.83 eV) en la matriz ALO fueron mayores a sus correspondientes en la matriz NALO (1.02 – 1.58 eV). Este resultado indica que el tratamiento térmico aplicado en la matriz ALO además de reducir el número de trampas les confiere a estas una mayor estabilidad térmica. Los factores de frecuencia presentan valores dentro de lo estimado teóricamente ($10^{10} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Adicionalmente, en el número inicial de portadores de carga atrapados (n_0), existe una diferencia de un orden de magnitud en el pico principal al variar de 10^7 en la matriz NALO a 10^6 en la matriz ALO.

En la Figura N° 5 se observa que las seis trampas presentes en la curva de brillo de la matriz NALOCe0.1 evidencian que las impurezas de cerio estimulan la aparición de

nuevos tipos de trampas (picos 3 y 5), respecto a la matriz NALO, ya que en principio las trampas 1, 2, 4 y 6 deben provenir del mismo tipo de trampas que exhibe el material sin dopar, suposición razonable teniendo en cuenta la proximidad de las temperaturas de la intensidad máxima de cada señal, así como el valor de las intensidades máximas que son del orden de 10^5 .

La tabla N°2: En lo que respecta al parámetro b el pico principal ($b=1.40$) exhibe un mecanismo de desactivación mixto como ya había ocurrido con la matriz de alúmina pura NALO, pero los demás picos o señales de la curva de brillo muestran una clara tendencia hacia los procesos de reatrapamiento como mecanismo de desactivación alcanzando valores del orden cinético de hasta 1.78 (Pico 3) y 1.87 (Pico 5) inalcanzables en las muestras puras. Además, las trampas de mayor temperatura (Pico 5 y Pico 6) tuvieron un destacable corrimiento hacia mayores profundidades energéticas mientras que la primera señal (Pico 1) lo hizo al contrario, es decir hacia menores valores de temperatura. Todos estos cambios muestran como las condiciones de calcinación y la introducción de las impurezas de cerio ha cambiado las posiciones, formas y tamaños de los picos en la curva de brillo (Papín et al., 1996).

En general, el orden b permite confirmar que en el pico principal de la curva de brillo de las matrices NALO y NALOCe0.1 se presenta un mecanismo de desactivación mixto. Además, el dopado con cerio afectó el mecanismo de desactivación en los picos de mayor temperatura prevaleciendo el reatrapamiento sobre la recombinación en la mayoría de los casos. Los resultados anteriores muestran que el número inicial de portadores de cargas atrapados (n_0) disminuyó con la introducción de las impurezas de cerio en la matriz pura, siendo más evidente esta tendencia en el pico TL principal, para el que n_0 se redujo en un orden de magnitud al

pasar de 10^7 en la matriz NALO a 10^6 en la matriz NALOCe0.1. Esta notable disminución en el pico principal se debe tener presente para aplicaciones prácticas en Dosimetría TL, ya que este fenómeno indica una apreciable disminución en la sensibilidad del material. En lo que respecta al factor pre-exponencial, tanto para muestras puras como para las dopadas con cerio se encontraron valores entre 10^{10} y 10^{14} s^{-1} acordes a la teoría cinética. Sin embargo, se debe tener presente que altos valores del factor pre exponencial (10^{14} s^{-1}) influyen en la estabilidad de las trampas energéticas ocasionando un debilitamiento térmico prematuro de la señal.

La calidad de los ajustes obtenidos ($\text{FOM} < 2.0\%$) en todos los casos, indica que el número de trampas propuesto ajusta bastante bien las curvas de brillo experimentales.

Conclusiones

Los tratamientos térmicos aplicados introdujeron un cambio sustancial en la cinética del material y con ello en la curva de brillo de este, en términos del número de trampas y de la cantidad inicial de portadores de carga atrapados n_0 .

La introducción de impurezas de cerio produjo una modificación sustancial en la curva de brillo de las matrices de alúmina.

El orden cinético b , para las matrices de alúmina pura (ALO y NALO), indica una tendencia hacia los procesos de recombinación en los picos TL a menor temperatura, la cual gradualmente evoluciona hacia un proceso mixto de recombinación-reatrapamiento para los picos a temperaturas mayores.

La introducción de las impurezas de cerio produjo un incremento en la profundidad de las

trampas acompañado de una disminución de la sensibilidad TL de las matrices de alúmina.

Finalmente, a futuro es necesario, a partir del uso del pico de brillo principal, determinar si la introducción de cerio produce resultados relevantes en el uso de la matriz de alúmina como dosímetro TL, especialmente en la estabilización de la señal logrando reducir el decaimiento térmico que es la mayor debilidad reportada en la literatura (Osorio et al., 2012). y que es el objetivo principal de la introducción de los dopantes en este tipo de trabajos.

Referencias

- Azorín Nieto, J. (1993). Estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los principales materiales dosimétricos, Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa.
- Bos, A.J.J. (2001). High sensitivity thermoluminescence dosimetry, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 184 3–28. doi:10.1016/S0168-583X(01)00717-0.
- Bos, A.J.J. (2006). Theory of thermoluminescence, Radiat. Meas. 41 S45–S56. doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.003.
- Cameron, J., Zimmermann, D., Keney, G., Buch, R., Bland, R., & Grant, R. (1964). Thermoluminescent radiation dosimetry utilizing LiF, Heal. Phys. 10 25–29.
- Chen, R. (1984). Kinetics of Thermoluminescence Glow peaks, in: CRC Press (Ed.), Thermolumin. Thermolumin. Dosim., Boca Raton, pp. 49–88.
- Daniels, F., Boyd, C.A., & Saunders, D.F. (1953). Thermoluminescence as a Research Tool,

- Science (80-). 117. 343–349. doi:10.1126/science.117.340.343.
- Duggan, L., Budzanowski, M., Przegietka, K., Reitsemá, N., Wong, & J., Kron, T. (2000). The light sensitivity of thermoluminescent materials: LiF:Mg,Cu,P, LiF:Mg,Ti and Al₂O₃:C, Radiat. Meas. 32 335–342. doi:10.1016/S1350-4487(00)00048-2.
- González, P.R., Mendoza-Anaya, D., Virafuentes-Chávez, H.J., Azorín, J. (2018). Dosimetric properties of α -Al₂O₃: Tm+PTFE phosphor, Appl. Radiat. Isot. 0–1. doi:org/10.1016/j.apradiso.2018.02.012.
- G.F.J.G. and Gibson, A.F. (1948). The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors, Proc. Phys. Soc. 60 574. <http://stacks.iop.org/0959-5309/60/i=6/a=308>.
- Kitis, G., Gomez-Ros, J., Tuyn, J.W.N. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, J. Phys. D. Appl. Phys. 31 263–264. <http://stacks.iop.org/0022-3727/31/i=19/a=037>.
- Kortov, V., Milman, I. (1996). Some New Data on Thermoluminescence Properties of Dosimetric Alpha-Al₂O₃ Crystals, Radiat. Prot. Dosimetry. 65 179–184. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031616.
- Lee, J. I., Kim, J. L., Chang, S. Y., Nam, Y. M., Chung, K. S., & Choe, H. S. (2002). Analysis of the Glow Curves Obtained from LiF:Mg,Cu,Na,Si TL Materials Using the General Order Kinetics Model, Radiat. Prot. Dosimetry. 100 341–344. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a005884.
- May, C.E., Partridge, J.A. (1964). Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides, J. Chem. Phys. 40 1401–1409. doi:10.1063/1.1725324.
- Martínez-Martínez, R., Rickards, J., García-Hipólito, M., Trejo-Luna, R., Martínez-Sánchez, E., Álvarez-Fregoso, O., Ramos-Brito, F., & Falcony, C. (2005). RBS characterization of Al₂O₃ films doped with Ce and Mn, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 241 450–453. doi:10.1016/j.nimb.2005.07.054.
- Molnár, G., Benabdesselam, M., Borossay, J., Lapraz, D., Iacconi, M., Akselrod, P. (2001). Influence of the irradiation temperature on TL sensitivity of Al₂O₃:C, Radiat. Meas. 33 619–623. doi:10.1016/S1350-4487(01)00070-1.
- Osorio, A., Salcedo, J., Cogollo, R. (2012). Pastillas sinterizadas de Al₂O₃ como dosímetros termoluminiscentes, Ing. y Ciencia, Ing. Cienc. 8 47–64.
- Pagonis, V., & Kitis, G. (2001). On the possibility of using commercial software packages for thermoluminescence glow curve deconvolution analysis., Radiat. Prot. Dosimetry. 101 93–8. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12382713>.
- Pagonis, V., & Kitis, G. (2002). Fit of second order thermoluminescence glow peaks using the logistic distribution function, Radiat. Prot. Dosimetry. 101 93–98.
- Papin, E., Grosseau, P., Guilhot, B., Benabdesselam, M., Iacconi, P., & Lapraz, D. (1996). Influence of the Calcining Conditions on the Thermoluminescence of Pure and Doped Alpha-Alumina Powders, Radiat. Prot. Dosimetry. 65 243–246. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031632.

Park, Y.K., Tadd, E.H., Zubris, M., Tannenbaum, R. (2005). Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides, *Mater. Res. Bull.* 40 1506–1512. doi:10.1016/j.materresbull.2005.04.031

Petro, A., Cogollo Pitalúa, R.R. (2013). Determinación de los parámetros cinéticos en matrices de alúmina sinterizadas bajo diferentes condiciones de calcinación, Universidad de Córdoba.

Randall, J.T., Wilkins, M.H.F. (1945). Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 184 365–389. doi:10.1098/rspa.1945.0024.

Rasheedy, M.S., El-Sherif, M.A., & Hefni, M.A. (2007). Determination of the trapping parameters of thermoluminescent glow peaks of K₂YF₅:Ce by three points method, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 258 440–444. doi:10.1016/j.nimb.2007.02.107.

Rocha, F.D., Caldas, L. V. (1999). Characterization of Al₂O₃ sintered pellets for dosimetric applications in radiotherapy., *J. Radiol. Prot.* 19 51–5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10321696>.

Rocha, F.D.G., Oliveira, M.L., Caldas, L.V.E. (2003). Thin sintered Al₂O₃ pellets as thermoluminescent dosimeters for the therapeutic dose range, *Appl. Radiat. Isot.* 58 719–722. doi:10.1016/S0969-8043(03)00117-9.

Urueta Muñoz, A.P. (2013). Influencia del cerio en los parámetros cinéticos de la curva de brillo termoluminiscente de matrices de alúmina, universidad de Córdoba.