



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental

“Síntesis asistida por microondas y caracterización de nanocristales de $KMgF_3:Tb$ como dosímetro termoluminiscente de radiación ambiental, personal e industrial.”

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta:

Ing. Rodrigo Herrero Calvillo
Ingeniero en Materiales

Director de Tesis:

Dra. Maricela Villicaña Méndez

Co-asesores:

M. en C. María de la Salud Laura García Salinas

1

Dr. Pedro Ramón González Martínez

Morelia, Michoacán, noviembre de 2015.

Dedicatoria

El presente trabajo es dedicado a mis padres, a mi hermano y al resto de mis familiares que han estado siempre presentes brindándome su apoyo incondicional.

A mis profesores y colaboradores, los cuales me han conferido una parte de su conocimiento y experiencia. Siempre afables, respetuosos y pacientes.

A mis amigos y compañeros, los cuales son una parte de suma importancia en mi formación profesional y crecimiento personal y social.

Agradecimiento

A las tres personas más importantes en mi vida; mis padres, Ana Calvillo Paz y Luis Herrero Ferrer, y mi hermano, Luis W. Herrero Calvillo, siempre presentes en los mejores y peores momentos de mi vida, siempre cálidos y certeros en sus consejos, siempre amados y recordados por un servidor.

A mis tíos, primos y sobrinos, que siempre me reciben con una sincera sonrisa, que me han brindado apoyo incondicional siempre que lo he requerido.

A mis profesores e integrantes de la comisión revisora; Dra. Maricela Villicaña Méndez, M. en C. Laura García Salinas, Dr. Pedro Ramón González Martínez, Dr. José Apolinar Cortés y Dr. Rafael Huirache Acuña, por sus siempre acertados y oportunos comentarios que sirvieron para poder finalizar la investigación, por su apoyo académico y moral cuando lo necesité, por transmitirme una parte de sus invaluable conocimientos.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por abrirme sus puertas, por haber coadyuvado a la realización de la investigación y haberme demostrado que es un instituto de primer nivel.

A mis amigos, en especial a Jaime, Francisco, Mónica, Liliana, Giovanni, Itzel, Jafet, Yunuen y Laura, compañeros de maestría de los cuales recibí apoyo y motivación siempre que lo requerí. Los recordaré siempre como amigos y colegas ejemplares.

De manera especial al Dr. Teodoro Rivera Montalvo y al Dr. José Guzman Mendoza, por haberme brindado asesoría siempre que la solicité, la cual enriqueció laudablemente mi investigación.

A Dios por haberme permitido concluir con éxito esta significativa etapa, por haberme acompañado en el transcurso de este posgrado, y por todas las duras pruebas que resultaron en valiosas enseñanzas que incrementaron mi madurez y aprendizaje.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se describe un estudio experimental sobre la obtención vía microondas de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ (trifluoruro de potasio y magnesio impurificado con terbio) y su respuesta termoluminiscente, la cual es importante porque indicará si podrá tener aplicación en dosimetría de radiación.

Se comienza con la selección de material y reactivos necesarios, en seguida se define un experimento inicial para sintetizar KMgF_3 sin impurificar, a partir del cual se hicieron las respectivas modificaciones hasta finalmente obtener el material deseado y optimizar sus propiedades mediante un diseño de experimentos.

Cada producto derivado de las síntesis realizadas fue caracterizado con la técnica de difracción de rayos X (DRX) para poder conocer las fases presentes. Cuando los resultados fueron aceptables, se realizaron otros ensayos; microscopía electrónica de barrido (MEB), respuesta termoluminiscente (TL) y análisis termogravimétrico (TGA).

Se encontró una relación directa entre la temperatura de tratamiento térmico posterior a la síntesis vía microondas y la respuesta TL del material en cuestión. El análisis de TGA indicó que el material es estable a la temperatura de trabajo de un dosímetro TL.

El tratamiento térmico posterior a la síntesis vía microondas fue un proceso complementario en la obtención de KMgF_3 pasando de una fase semicristalina a una principalmente cristalina, además de sensibilizar el material a la radiación ionizante.

Se obtuvo el material TL de la fase $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ con un tiempo menor al registrado en trabajos donde se utilizó síntesis solvotérmica en autoclave, y una menor temperatura que utilizando el método de fusión de precursores en atmósfera inerte. El inconveniente principal es que este material presentó impurezas en porcentajes considerables.

Palabras clave: termoluminiscencia; microondas; dosimetría; síntesis de KMgF_3 ; impurificación con Tb.

ABSTRACT

In this research work an experimental study on obtaining $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ (Potassium Magnesium Fluoride doped with terbium) via microwave synthesis, as well as its thermoluminescent response is described. TL response is especially important because it indicates if the material is suitable to be applied in radiation dosimetry.

The process begins with the selection of materials and required reagents, then an initial experiment is defined to synthesize undoped KMgF_3 . From this point, some modifications were made in order to obtain the desired material and optimize its properties, using an experimental design.

Each product of the synthesis was characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the crystalline phases. When the results were acceptable, other analyses were performed: scanning electron microscopy (SEM), thermoluminescent emission (TL) and thermogravimetric analysis (TGA).

A direct relationship was found between the temperature of heat treatment subsequent to microwave synthesis and the TL response of the material. TGA analysis indicated that the material is stable at the operating temperature of a TL dosimeter.

Heat treatment subsequent to microwave synthesis was a complementary process in obtaining KMgF_3 , passing from a semicrystalline phase to a mainly crystalline one. Also, it sensitizes the material to ionizing radiation.

$\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ phase TL material was obtained with a shorter time than other works where solvothermal synthesis autoclave was used and with a temperature below the melting method in an inert atmosphere. The main drawback is that this material contains impurities in considerable percentages.

Keywords: Thermoluminescence; microwave; dosimetry; KMgF_3 Synthesis; Tb-dopant.

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	MARCO TEÓRICO.....	4
2.1.	Radiactividad	4
2.1.1.	Actividad.....	4
2.1.2.	Tipos de decaimiento	5
2.1.3.	Materiales radiactivos	6
2.1.4.	Aplicación médica	6
2.1.5.	Aplicación industrial.....	6
2.1.6.	Interacción de la radiación con la materia	7
2.1.7.	Efectos biológicos de la radiación	7
2.1.8.	Dosis de radiación	8
2.2.	Protección radiológica.....	9
2.2.1.	Detección y dosimetría.....	10
2.2.2.	Detectores	10
2.2.3.	Dosimetría termoluminiscente	11
2.3.	Síntesis asistida por microondas	14
2.4.	Caracterización.....	17
2.4.1.	Difracción de rayos X.....	18
2.4.1.1.	Ecuación de Scherrer.....	18
2.4.1.2.	Método Rietveld.....	19
2.4.2.	Termogravimetría.....	20
2.4.3.	Microscopía electrónica de barrido	21
2.4.4.	Termoluminiscencia	22
3.	ANTECEDENTES	24
4.	ESTADO DEL ARTE	26
5.	JUSTIFICACIÓN.....	27
6.	HIPÓTESIS.....	28
7.	OBJETIVOS	29
8.	METODOLOGÍA.....	30
8.1.	Selección de reactivos	30

8.2.	Preparación del precursor de magnesio	30
8.3.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	31
8.4.	Síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ vía microondas.....	31
8.5.	Caracterización.....	32
9.	RESULTADOS	33
9.1.	Experimento #1	33
9.1.1.	Preparación del precursor de magnesio	33
9.1.2.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	33
9.1.3.	Caracterización.....	33
9.2.	Experimento #2	35
9.2.1.	Síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ vía microondas.....	35
9.2.2.	Caracterización.....	35
9.3.	Experimento #3	36
9.3.1.	Preparación del precursor de magnesio	36
9.3.1.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	37
9.3.2.	Caracterización.....	37
9.4.	Experimento #4	38
9.4.1.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	38
9.4.2.	Caracterización.....	39
9.5.	Experimento #5	40
9.5.1.	Síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ vía microondas.....	40
9.5.2.	Caracterización.....	40
9.6.	Experimento #6	41
9.6.1.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	41
9.6.2.	Caracterización.....	42
9.7.	Experimento #7	42
9.7.1.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	42
9.8.	Experimento #8	44
9.8.1.	Preparación del precursor de magnesio	44
9.8.2.	Síntesis de KMgF_3 vía microondas.....	46
9.8.3.	Caracterización.....	46
9.9.	Experimento #9	54

9.9.1. Síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ vía microondas.....	54
9.9.2. Caracterización.....	54
10. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	62
11. CONCLUSIONES	67
12. RECOMENDACIONES	68
13. DOCUMENTOS CONSULTADOS	69



1. INTRODUCCIÓN

Estudios experimentales en varias áreas de las ciencias nucleares y su aplicación hacia otras ramas, involucran inevitablemente la detección de la radiación nuclear y, en la mayoría de los casos, la medición de sus características (Kapoor y Ramamurthy 2005)

El término “radiación” es la emisión y propagación de energía a través del espacio o de un medio material en forma de partículas o de ondas electromagnéticas (fotones). La radiactividad es el proceso en el cual el núcleo radiactivo emite espontáneamente partículas subatómicas. Fue descubierta por el científico francés Antoine Henri Becquerel en 1896 cuando observó que el uranio emitía algo invisible que veló sus películas fotográficas. El término “radiactividad” fue sugerido por Marie Curie 4 años después (Ahmed 2007).

Las radiaciones ionizantes tienen numerosas aplicaciones benéficas para el ser humano; para la producción de energía eléctrica, para el radiodiagnóstico o radioterapia en el campo de la medicina, ensayos no destructivos, entre otras, pero en su producción y manejo es inevitable la generación de desechos radiactivos. Por tal motivo, es fundamental la protección del operario y la vigilancia radiológica del centro de almacenamiento definitivo de los residuos de forma responsable (Azorín N. y Azorín V. 2010).

La radiación nuclear es detectada solamente a través de su interacción con la materia. Las partículas cargadas interactúan principalmente con electrones de la materia, excitando e ionizando átomos y moléculas del medio (Kapoor y Ramamurthy 2005).

La cantidad básica usada para expresar la exposición a la radiación de un material, como el cuerpo humano, es la dosis absorbida, y su unidad es el gray (Gy), sin embargo, los efectos biológicos por unidad de dosis absorbida dependen del tipo de radiación y de la zona del cuerpo expuesta, para tener en cuenta estas variables se utiliza una cantidad ponderada llamada dosis efectiva, cuya unidad es el sievert (Sv). La exposición a la radiación puede dañar células vivas, causando su muerte o transformación. A bajas dosis, la mayoría de los órganos y tejidos no son afectados por la pérdida de una gran cantidad de células, sin embargo, a medida que la dosis se incrementa, la pérdida es suficientemente alta y se



pueden producir daños graves en órganos y una posible muerte del organismo. (UNSCEAR 2008).

Es importante mencionar que la radiación emitida por fuentes controvertidas, como las centrales nucleares, es muy baja en comparación con otras que son comunes, como el uso de rayos X usados en hospitales e industria, los cuales emiten dosis mucho más elevadas (Azorín N. y Azorín V. 2010).

Un método práctico utilizado para medir y controlar la exposición a la radiación es el uso de un dosímetro de termoluminiscencia. Los dosímetros termoluminiscentes comúnmente son fabricados en forma de pastilla o pequeños cubos (chips), los cuales son colocados en un dispositivo de plástico herméticamente cerrado, para protegerlos de la luz. Pueden medir la exposición a la radiación tan baja como 10 mrem/mes y se coloca en la parte superior del torso para medir dosis recibida por el individuo. Los dosímetros deben colocarse apropiadamente en el sujetador y deben ser protegidos de alguna exposición no ocupacional. Los dosímetros deben ser reemplazados, después de un lapso determinado, por dosímetros nuevos o borrados previamente, mientras que los expuestos deben ser llevados al laboratorio para su lectura y evaluación, los resultados se dan a conocer mediante un reporte oficial a cada portador (UCSF 2012).

Los dosímetros deben cumplir con las siguientes características (Azorín N. y Azorín V. 2010):

- Deben tener un tamaño que los haga prácticos.
- Resistencia a cargas mecánicas similares a las posiblemente sufridas durante su portación.
- Costo relativamente reducido.
- La medición de la dosis absorbida debe ser confiable, independientemente de la posición del dosímetro.
- No debe perder información a medida que transcurre el tiempo previo a su análisis.
- Las condiciones estándar ambientales no deben afectar la respuesta.
- La medición de la dosis absorbida debe ser rápida, sencilla, económica y exacta.



La composición química de un dosímetro TL puede variar dependiendo del fabricante y del tipo de radiación que se desea medir. Algunos fabricantes utilizan fluoruro de litio (LiF) y/o fluoruro de calcio (CaF), los cuales son sensibles a la radiación beta y gamma. Otros fabricantes utilizan láminas de cadmio (Cd) como recubrimiento de dosímetros debido a que el cadmio tiene la capacidad de absorber neutrones. Los dosímetros TL más utilizados son fabricados con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y CaSO_4 , los cuales pueden reportar hasta un mínimo de 10mrem de radiación gamma y rayos X. (Nukeworker 2007)

Un material luminiscente que ha demostrado poseer propiedades aptas para poder utilizarse en dosimetría es el KMgF_3 , el cual es una fluoroperovskita cúbica de la forma ABF_3 , en el cual A es un metal alcalino y el B es un metal alcalinotérreo. Este material al ser impurificado con tierras raras incrementa su capacidad de absorber radiación gamma; la radiación gamma excita a los electrones de la capa de valencia hacía la capa de conducción, atravesando el *band gap* o banda prohibida. Los electrones quedan atrapados en la banda prohibida en un estado metaestable o en equilibrio débilmente estable, de ahí la importancia que el material sea aislante o semiconductor. Los electrones atrapados se liberan gracias a la aplicación continua de calor, al liberarse se emite una longitud de onda, generalmente dentro del rango del visible, directamente proporcional a la radiación ionizante absorbida en un principio.

De acuerdo a la literatura, la fabricación del KMgF_3 se ha realizado por el método solvotérmico dentro de un autoclave presurizado de acero inoxidable. Otro método es llevar a punto de fusión los precursores dentro de un crisol en atmósfera inerte. El principal problema del método solvotérmico es el prolongado tiempo de síntesis. En el otro método se requiere una temperatura muy elevada ($>1000^\circ\text{C}$). En esta investigación se pretende resolver estos dos problemas utilizando el método de síntesis en un reactor de microondas.



2. MARCO TEÓRICO

2.1. Radiactividad

La radiactividad se define como el proceso en el cual ocurre un decaimiento espontáneo y transformación de un núcleo atómico inestable, lo cual genera emisión de partículas subatómicas (protones, neutrones, electrones) y/o radiación electromagnética. La radiactividad y las propiedades radiactivas están únicamente determinadas por consideraciones nucleares, por lo que son independientes de los estados químicos y físicos del elemento. (L'Annunziata 2007)

2.1.1. Actividad

La actividad se define como la probabilidad de desintegración de cada núcleo radiactivo por unidad de tiempo, y se puede comprobar que la intensidad de emisión de radiación es proporcional a la masa y decrece con el tiempo, puede ser lento o rápido, dependiendo del núclido observado. La ecuación de la actividad es la siguiente:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = A_0 e^{-\lambda t} \dots\dots\dots \text{Ecuación 2.1. Actividad radiactiva.}$$

Donde λ es la probabilidad de que un núcleo se desintegre en una unidad de tiempo, N es la cantidad de núcleos, y A_0 es la actividad en el tiempo $t=0$.

En el sistema internacional se utiliza el becquerel (Bq) para medir la actividad, y equivale a una transformación nuclear por segundo, el curie (Ci), que es la medida tradicional, equivale a 3.7×10^{10} desintegraciones ocurridas en un segundo (actividad de un gramo de radio), por lo tanto $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$.

La actividad disminuye exponencialmente con el tiempo, al tiempo requerido para que la actividad disminuya a la mitad se le denomina vida media ($T_{1/2}$), y cada radionúclido tiene

una vida media característica que varía desde microsegundos hasta miles de millones de años.

Cuando ocurre una descomposición espontánea del núcleo se puede decir que hubo un decaimiento, generando núcleos de menor masa y energía (Azorín N. y Azorín V. 2010).

2.1.2. Tipos de decaimiento

Decaimiento alfa. Se desprende un núcleo de helio, al cual se le llama partícula alfa, se compone de dos protones y dos neutrones, y se emite cuando la relación neutrón/protón es pequeña. (Azorín 1997)

Decaimiento beta. Este decaimiento ocurre cuando un isótopo tiene un exceso de neutrones, cuando decae uno de ellos, ocurre la emisión de un electrón o partícula beta. (Azorín 1997)

Emisión gamma. Ocurre cuando el núcleo se encuentra en estado metaestable, después de una desintegración radiactiva. Los rayos gamma son similares a los rayos X, la diferencia consiste en que los primeros se producen dentro del núcleo y los rayos X se generan fuera del núcleo. (Azorín 1997) A diferencia de los anteriores, la penetración de los rayos gamma es consistente en la mayoría de los materiales (figura 2.1).

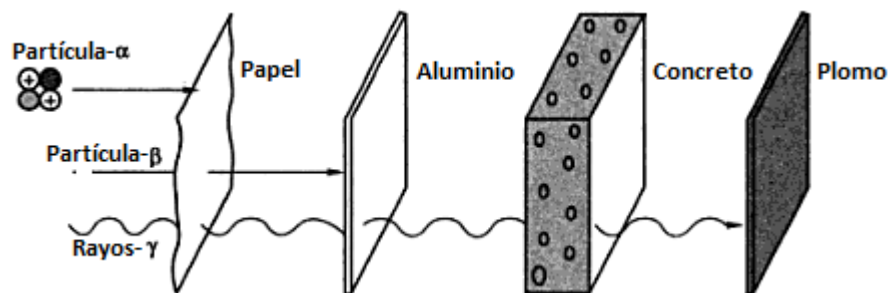


Figura 2.1. Penetración relativa de la radiación en la materia. (Sharma 2008)

El tipo de decaimiento más probable será aquel que acerque al material radiactivo a la estabilidad.



2.1.3. Materiales radiactivos

Desde hace aproximadamente 4.6×10^9 años, existen los denominados radioisótopos primarios, son aquellos que tienen una vida media muy larga, los de menor vida media seguramente han desaparecido y no participan en la radiactividad en la actualidad. La mayoría de los radioisótopos primarios provienen del ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U , con vidas media de 1.4×10^{10} , 7.03×10^8 y 4.47×10^9 años, respectivamente. (Azorín N. y Azorín V. 2010)

2.1.4. Aplicación médica

Existe una gran variedad de radioisótopos que pueden combinarse o unirse con sustancias químicas específicas para formar un radiofármaco. El radiofármaco se inyecta al paciente, se dirige al órgano que se desea examinar y desde ahí emite sus radiaciones. Con equipos especiales de detección de radiación se crean imágenes detalladas del órgano y su funcionamiento, las cuales sirven para poder detectar enfermedades, como el cáncer.

Con ayuda de radioisótopos, no solo se puede diagnosticar y tratar enfermedades de carácter oncológico, si no también infecciones, inflamaciones, enfermedades neurológicas, cardíacas, endocrinológicas y muchas más. (Mettler y Guiberteau 2012)

2.1.5. Aplicación industrial

En la industria se utilizan radioisótopos para diversos fines; el empleo de medidores de espesor de hojas de acero o papel, cuya producción es a altas velocidades; la utilización de trazadores para la detección de fugas, ubicación de desperfectos en maquinaria, medición de desgaste y corrosión, uso en detectores de humo en tiendas, hoteles, oficinas, etc., que se basan en elementos sensibles que emiten una pequeña cantidad de radiación. (SNM 2012)

En la industria metalúrgica se utiliza el ensayo no destructivo de radiología, el cual permite la observación de discontinuidades y defectos físicos en el interior de la pieza, como resultado de los fenómenos de emisividad y absorción de la radiación de alta frecuencia que



atraviesan la muestra y son plasmados en una película fotográfica situado del otro lado. (Ferrer y Amigó 2003)

Para hacer el análisis de diversos materiales con radiación se debe asegurar que ésta no modificará en absoluto el material en sus propiedades, esto dependerá del tipo de radiación, su energía y la naturaleza del material.

2.1.6. Interacción de la radiación con la materia

La posibilidad de que ocurra un determinado mecanismo de interacción de la radiación con la materia depende del tipo y energía de la radiación, así como el tipo de material. En general, se originará una ionización y excitación de los átomos, y la energía no absorbida se disipará en forma de calor.

La materia puede manifestar diferentes efectos mediante tres mecanismos: ionización, excitación y radiólisis. La ionización ocurre cuando uno o más electrones abandonan el átomo cuando reciben energía suficiente. La excitación consiste en que el electrón recibe la energía suficiente para situarse en un nivel de energía superior. La radiólisis es la ruptura de enlaces químicos y, por consecuencia, transformaciones químicas en la materia irradiada. (Azorín N. y Azorín V. 2010)

La interacción donde se debe de tener más atención y cuidado es en donde se involucra material biológico, debido a que pueden generarse daños irreparables o la muerte del organismo.

2.1.7. Efectos biológicos de la radiación

Cuando un material biológico es irradiado se produce un número variable de ionizaciones o excitaciones, las cuales son capaces de generar una serie de reacciones físico-químicas que pueden causar lesiones. El daño, en ocasiones, es reparado por la célula, otras veces la reparación no es completa o es incorrecta, provocando mutaciones.



El problema se agrava cuando ocurre un daño en los cromosomas, constituyentes de ADN, la mayoría de las lesiones se reparan de inmediato, pero algunas veces el cromosoma se mantiene alterado. Las radiaciones actúan sobre las células de forma directa e indirecta. En la forma directa se producen efectos cuando el impacto es sobre el núcleo, las mitocondrias, etc. La forma indirecta se refiere a la formación de radicales libres H^+ y OH^- al descomponer las moléculas del agua dentro de las células. Los iones pueden recombinarse o reaccionar con otras sustancias produciendo daños irreversibles a las células. La posibilidad de que se produzcan daños en la célula es mucho mayor en sus efectos indirectos que en su acción directa (Finestres 2012).

Los efectos de determinada radiación sobre el tejido vivo dependen de la cantidad de radiación absorbida por el organismo, la cual se conoce como dosis equivalente, y la parte del cuerpo que está mayormente sometida.

2.1.8. Dosis de radiación

La dosis de radiación es una medida de la cantidad de energía absorbida por algo o alguien cuando se expone a una radiación ionizante. Se puede dividir en tres tipos principales: dosis absorbida, equivalente y efectiva.

La *dosis absorbida* se refiere al cociente de la energía depositada en un material por la acción de una radiación ionizante entre la masa del material. La unidad asignada es el gray (Gy) o joule por kilogramo, y es la cantidad de energía correspondiente para elevar un litro de agua de $4^{\circ}C$ a $4.00024^{\circ}C$.

La *dosis equivalente* se refiere a una ponderación de la dosis absorbida respecto a la calidad de la radiación que incide sobre el tejido vivo o un órgano. El factor de ponderación de la radiación se selecciona en función del tipo y energía de la radiación incidente sobre el cuerpo.



La unidad utilizada es joule sobre kilogramo, pero para no crear conflicto con las unidades de la dosis absorbida se optó por el nombre especial de sievert (Sv) para la unidad de dosis equivalente.

Es necesario definir otra magnitud derivada de la dosis absorbida que indique los efectos de la radiación en un determinado órgano o tejido, ya que cada tejido reacciona de manera distinta a una determinada radiación absorbida, esta magnitud se define como *dosis efectiva*.

La dosis efectiva es igual a la suma de las dosis equivalentes recibidas por cada órgano o tejido, utilizando un factor de ponderación definido para cada tejido, y es un indicador cuantitativo de la probabilidad de que pueda ocurrir un efecto estocástico en el cuerpo. Su unidad es el sievert (Sv) (Sabol y Weng 1995).

Con el fin de evitar o aminorar la interacción y la absorción de la radiación ionizante en operarios que manejen materiales radiactivos, se están implementando una serie de consideraciones en donde se indica al personal la importancia de la protección radiológica y cómo esta puede evitar poner su vida en riesgo.

2.2. Protección radiológica

Existen tres principales estrategias que reducen la exposición a la radiación ionizante:

- *Tiempo de exposición.* La exposición a la radiación está directamente relacionada con el tiempo de exposición a una fuente radiactiva. Para reducirla, se crearon planes de trabajo que limitan el tiempo en el que el trabajador está expuesto a la fuente.
- *Distancia de la fuente.* La exposición está relacionada directamente con la distancia en una relación inversa al cuadrado; si la distancia de la fuente se incrementa al doble, la exposición se reduce en un 25%. Se debe incrementar la distancia cuanto sea posible.



- *Blindaje.* El blindaje se utiliza cuando sea posible para reducir la exposición a la radiación ionizante, el tipo de escudo dependerá del tipo de radiación con la que se trabaje. Por ejemplo, la radiación alfa puede ser detenida con una hoja de papel o con pocos centímetros de aire, la radiación beta con un centímetro o dos de una placa de polimetilmetacrilato. Los rayos X y gamma son mucho más penetrantes, y requieren de un blindaje especial, por lo general se fabrica con aleaciones de plomo o tungsteno (UCSF 2012).

Aunque la combinación de los tres conceptos reduce considerablemente la exposición a la radiación, se deben utilizar durante la jornada dispositivos o aparatos que notifiquen la presencia de radiación y cuantificar de manera constante la dosis recibida.

2.2.1. Detección y dosimetría

El ser humano no posee sensores biológicos que detecten la presencia de radiación ionizante y por lo tanto depende totalmente de la instrumentación para conocer los niveles de radiación que le rodean. Se utilizan detectores para verificar la presencia, magnitud y tipo de radiación en un ambiente determinado. Las personas que trabajan en lugares donde se utilizan materiales radiactivos son conscientes de la presencia de radiaciones ionizantes, pero para saber la cantidad de radiación recibida en un lapso determinado se utiliza un dispositivo llamado dosímetro.

2.2.2. Detectores

El uso de cámaras de ionización consiste en una cámara llena de gas con dos electrodos, positivos y negativos, situados en los lados opuestos, entre ellos se genera una diferencia de potencial, y solo ocurrirá un flujo de electrones cuando se expone a la radiación ionizante. La radiación interactúa con el gas, ionizándolo, creando iones positivos y negativos que se desplazan a los electrodos, en los cuales se va a registrar la cantidad de voltaje generado.

La principal diferencia entre una cámara de ionización y un contador proporcional es el mayor voltaje aplicado en el segundo. Un mayor voltaje genera ionizaciones secundarias en



el gas inerte de la cámara. El pulso de corriente es lo bastante grande como para medirse de manera individual y es proporcional a la energía depositada inicialmente en la cámara. Generalmente, se utiliza un gas inerte, como el argón o el helio. Se llama contador proporcional porque se basa en la proporcionalidad de la ionización total respecto a la energía total de la radiación ionizante y su empleo es en la investigación para la detección de partículas alfa y beta (Ziessman *et al.* 2007).

El contador Geiger-Müller utiliza un mayor voltaje que en la cámara de proporcionalidad, lo cual hace que el gas en el interior esté completamente ionizado. Gracias a este modo de funcionamiento, permite la detección de sucesos individuales, pero no de su energía, además, debido a que el gas está completamente ionizado, el tiempo entre medición es muy tardado, por lo tanto, estos contadores no son útiles para medir la presencia de grandes cantidades de radiactividad. Son adecuados para medir bajos niveles de actividad y se utilizan generalmente para detectar fuentes de contaminación radiactiva (Ziessman *et al.* 2007).

2.2.3. Dosimetría termoluminiscente

Un dosímetro es un dispositivo que permite evaluar la dosis absorbida y pueden ser clasificados en absolutos y secundarios. Los absolutos miden la energía absorbida directamente sin necesidad de ser calibrados. Los secundarios son aquellos que deben ser calibrados para poder medir la energía absorbida.

Los dosímetros son utilizados por el personal que ocupacionalmente está expuesto a la radiación ionizante. Por el principio de operación, pueden clasificarse en: de película, tipo condensador, químicos, termoluminiscentes, fotoluminiscentes, electrónicos, etc. Por la forma de obtención de la lectura, pueden ser pasivos; respuesta integrada en el tiempo, y activos; respuesta en tiempo real.

Entre los materiales TL para dosimetría se encuentran el fluoruro de litio, borato de litio y sulfato de calcio, a los cuales se les ha dopado con impurezas o activadores para inducir estados metaestables de energía e incrementar la eficiencia del fenómeno de TL.

Al exponer estos materiales a la radiación ionizante, una parte de los electrones libres son capturados por los estados metaestables de energía, esta carga puede ser almacenada por un periodo de meses o años a temperatura ambiente. Cuando se calientan los cristales a unos cientos de grados centígrados, se liberan los electrones emitiendo luz, la cual se registra en una curva llamada curva de brillo o curva TL.

La cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida, y se determina midiendo la altura de alguno de los picos de la curva TL (es común tomar la altura del pico principal) o la integral total del área bajo la curva TL.

La composición química de un dosímetro TL puede variar dependiendo del fabricante y del tipo de radiación que se desea medir. Algunos fabricantes utilizan fluoruro de litio (LiF) y/o fluoruro de calcio (CaF), los cuales son sensibles a la radiación beta y gamma. Otros fabricantes utilizar láminas de cadmio (Cd) como recubrimiento de dosímetros debido a que el cadmio tiene la capacidad de absorber neutrones. Los dosímetros TL más utilizados son fabricados con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y CaSO_4 , los cuales pueden reportar hasta un mínimo de 10 mrem de radiación gamma y rayos X. (Nukeworker 2007)

Un material luminiscente que ha demostrado poseer propiedades aptas para poderse utilizar en dosimetría es el KMgF_3 , el trifluoruro de potasio y magnesio es un compuesto ternario que pertenece al grupo de las fluoroperovskitas, teniendo como fórmula general ABF_3 , donde A y B son metales alcalinos y metales alcalinotérreos, respectivamente. Tiene una estructura cúbica (figura 2.2) con un parámetro de red de 3.978Å. (Sahnouna *et al* 2005)

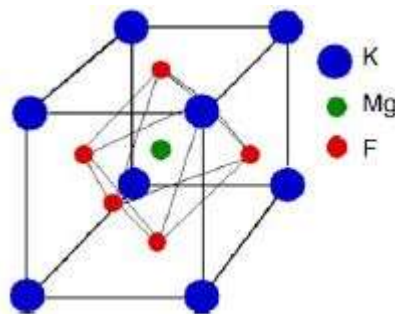


Figura 2.2. Fluoroperovskita cúbica, KMgF_3 . (Sahnouna *et al* 2005)

Este compuesto ha sido estudiado extensivamente desde 1990 en el Departamento de Física de la Universidad de Roma "La Sapienza", y se ha reportado que este material es buen candidato para ser utilizado en dosimetría de radiación ionizante.

Cuando el material puro se impurifica, cationes monovalentes reemplazan los iones de K^+ o F^- . Si se utilizan cationes divalentes o trivalentes para impurificar, pueden reemplazar iones Mg^{2+} o son forzados a ocupar los sitios de iones K^+ (González *et al* 2005). Al someter el material a una radiación ionizante, se generan cambios en la red cristalina y en las impurezas. Estos cambios pueden ser defectos electrónicos, que involucran cambios en la valencia; defectos iónicos, desplazamiento de iones de la red; y otras imperfecciones como dislocaciones, las cuales ocurren raramente. Los elementos generalmente más afectados son impurezas; Los estados de valencia cambian y atrapan electrones, lo cual resulta en un cambio a un estado metaestable (Oberhofer y Scharmann 1981).

Los dosímetros TL tienen una presentación en polvo o en diversas formas sólidas y pueden ser extruidos o mezclados con ciertos polímeros o sales. Además, algunas características que los hacen apropiados son su tamaño pequeño, alta sensibilidad, amplio intervalo de respuesta, buena estabilidad en condiciones ambientales y pueden utilizarse numerosas veces (Azorín N. y Azorín V. 2010).

El equipo de lectura es sencillo, consta de un sistema para calentar los dosímetros en forma controlada y un sensor que mide la luz emitida (tubo multiplicador) y la transforma en una señal eléctrica fácilmente procesable. (figura 2.3)

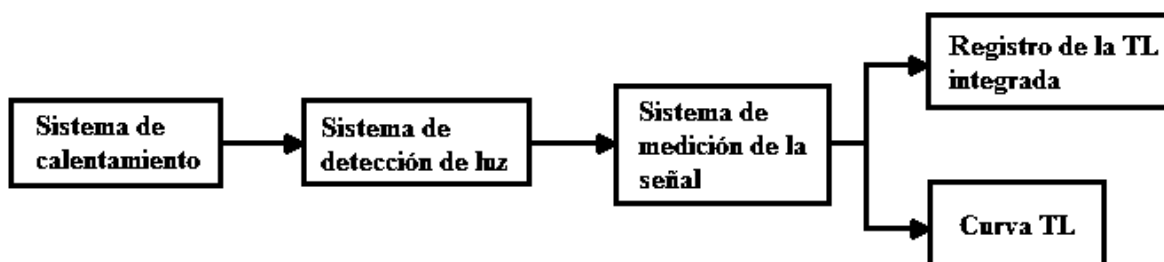


Figura 2.3. Diagrama esquemático de los componentes de un equipo lector de TL.



Las principales ventajas de los dosímetros TL son las siguientes:

- No requieren de un empaque especial.
- La dosimetría es localizada.
- Amplio intervalo de dosis.
- Usualmente son equivalentes al tejido.
- No requieren conexiones de ningún tipo.
- Son sensibles a cualquier tipo de radiación.
- Son de bajo costo.
- Pueden ser utilizados en varias ocasiones.

Las desventajas principales son las siguientes:

- El equipo para la lectura TL es relativamente costoso.
- Se pierde la información tras la lectura, por lo que se considera un método de lectura destructivo.
- Para la obtención de la lectura se requiere una cuidadosa calibración, instrumentación adecuada, metrología precisa y personal calificado (Azorín N. y Azorín V. 2010).

2.3. Síntesis asistida por microondas

Recientemente se ha intensificado la investigación y desarrollo de nuevas y mejores técnicas de síntesis de materiales. Una de ellas es la síntesis inducida por microondas, las cuales interactúan de forma electrónica en compuestos dipolares, estos compuestos tratan de alinearse a un campo eléctrico que cambia constantemente, generando un calentamiento repentino sin necesidad de aplicar calor directamente al recipiente de la sustancia.

Las microondas (Figura 2.4) son una fuente de energía confiable y poderosa que son adaptadas a muchas aplicaciones. Las microondas son una forma de energía

electromagnética de baja frecuencia, entre 300 y 300,000 MHz, dentro de ese rango, solo se genera un movimiento rotacional de la molécula, su estructura no se ve afectada. La frecuencia preferida para aplicación industrial, médica y científica es de 2450 MHz, debido a que penetra e interactúa adecuadamente en muestras de laboratorio y existen fuentes de poder disponibles para generar microondas con esa frecuencia. La fuente es un magnetrón, que es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética en forma de microonda. Básicamente consiste en un cilindro metálico, en el que hay dispuestas de forma radial una serie de oquedades o cavidades resonadoras, que se comunican con una cavidad central mayor, en cuyo eje existe un filamento metálico de titanio. El filamento, conectado al polo negativo de una fuente de corriente continua, se pone incandescente y emite electrones por efecto termoiónico. El cilindro se conecta al polo positivo y atraerá a los electrones. Dado que toda carga eléctrica crea a su alrededor un campo electromagnético, todos los electrones en movimiento circular en las oquedades producen ondas electromagnéticas, microondas.

Las microondas consisten de un campo magnético y un campo eléctrico (Figura 2.5), solo el segundo brinda la energía a la sustancia para ser calentada, el campo magnético raramente interacciona en una síntesis de laboratorio.

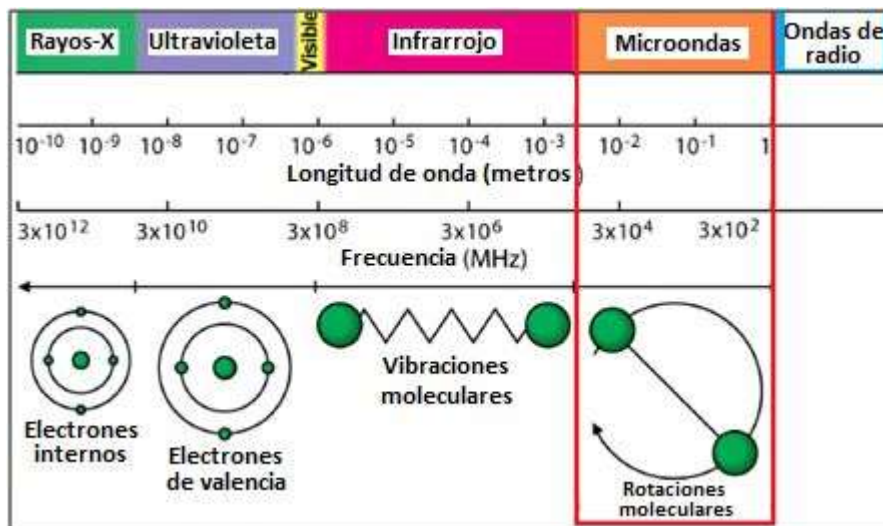


Figura 2.4. Las microondas en el espectro electromagnético.

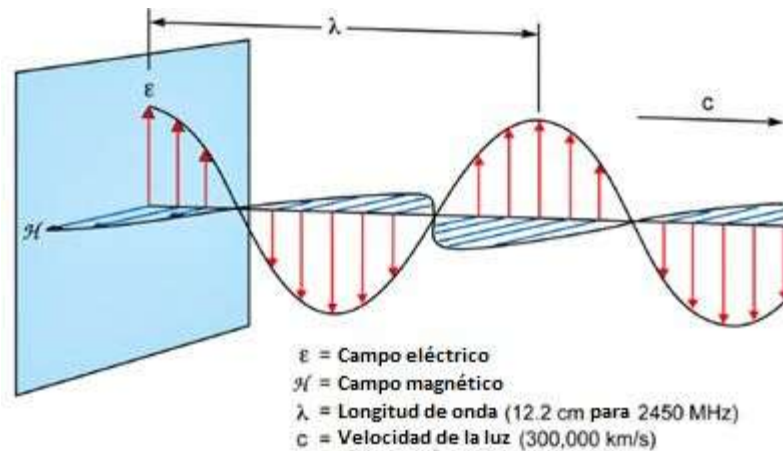


Figura 2.5. Microonda.

La síntesis química, tradicionalmente, se lograba a través de la conducción de calor proveniente de una fuente externa, el calor se conduce hacia la sustancia, pasando en un principio por las paredes del recipiente contenedor (figura 2.6). Es un método muy lento e ineficiente porque depende de la conductividad térmica de los materiales involucrados. El calentamiento por microondas es muy distinto; las ondas interactúan directamente con las moléculas de la sustancia calentándolas rápidamente (figura 2.7). El resultado es un sobrecalentamiento instantáneo localizado de cualquier sustancia que reaccione a cualquier rotación dipolar o conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales de transferencia de calor de las microondas hacia la sustancia a calentar. Las microondas además ofrecen un fácil control de la reacción.

La rotación dipolar es una interacción en donde las moléculas polares intentan alinearse con el campo eléctrico de las microondas, el cual cambia rápidamente. El movimiento rotacional de las moléculas resulta en transferencia de energía. Todas las especies polares presentes en el proceso tendrán este mecanismo de transferencia de energía.

La segunda vía de transferencia de energía es por conducción iónica, en la cual resulta si se encuentran iones libres o especies iónicas en la muestra. El campo eléctrico genera un movimiento iónico mediante el cual las especies intentan orientarse al cambio del campo eléctrico de la radiación microondas, y de forma análoga a la rotación dipolar se produce un supercalentamiento.

La temperatura de la sustancia también afecta a la conductividad iónica, dado que la temperatura incrementa y la transferencia de energía llega a ser más eficiente.

La radiación de microondas proporciona la suficiente energía para completar la reacción más rápidamente y con un mayor rendimiento respecto a los métodos de calentamiento convencionales.

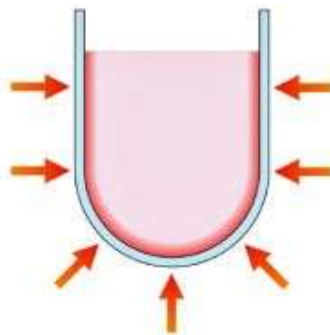


Figura 2.6. Conducción del calor por el método convencional de calentamiento.

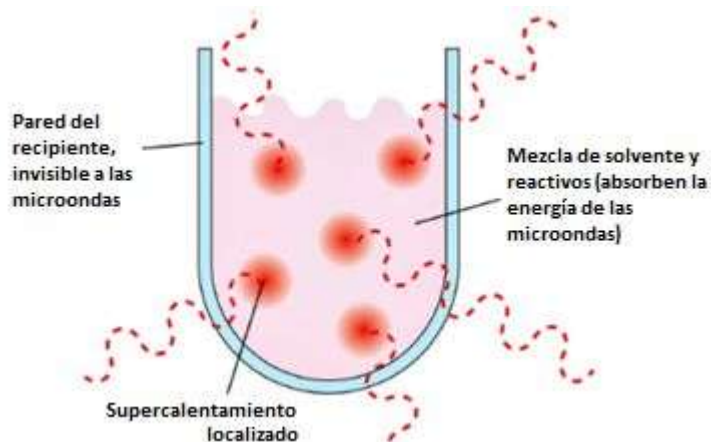


Figura 2.7. Esquema de calentamiento vía microondas.

2.4. Caracterización

Se refiere a un estudio de propiedades físicas, químicas, estructurales, etc., para poder establecer las características de interés en un material. Una vez obtenidos los resultados, se analizan para conocer la naturaleza del material y sus posibles aplicaciones.



2.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ha sido una técnica que ha generado gran parte del conocimiento sobre la estructura de los sólidos. Se utiliza para determinar el arreglo atómico en sólidos y para medir longitudes y ángulos de enlace.

Cuando dos o más ondas pasan por la misma región del espacio, se observa el fenómeno de interferencia como un aumento o una disminución de la amplitud total de la onda, la interferencia constructiva, un aumento de la amplitud total de la onda, ocurre cuando los picos de una onda coinciden con los de la otra, si las ondas son de radiación electromagnética, la amplitud incrementada corresponde a un aumento en la intensidad de la radiación, ya que la intensidad de una onda electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud de onda. La interferencia destructiva, una disminución de la amplitud total de las ondas, ocurre cuando los máximos de una onda coinciden con los valles de la otra: el resultado es una disminución de la intensidad.

El fenómeno de difracción es la interferencia entre las ondas que se generan cuando hay un objeto en su trayecto, y ocurre cuando la longitud de onda de la radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción. Así, para obtener patrones de difracción de capas de átomos, necesitamos utilizar radiación con una longitud de onda comparable con los espacios entre las capas. La separación entre las capas de átomos en un cristal es de alrededor de 1 angstrom, y por lo tanto debe utilizarse radiación electromagnética de esa longitud de onda, que corresponde a la región de los rayos X (Atkins y Jones 2006).

2.4.1.1. Ecuación de Scherrer

Es posible utilizar el ancho de los picos de un difractograma como una medida promedio de los cristales de una muestra. Esta relación cuantitativa se conoce como ecuación de Scherrer:



$$\varphi = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 2.2

Donde φ es el tamaño de cristal, 0.9 es el factor de forma, λ es la longitud de onda de la fuente en angstroms, β es el ancho a la mitad de la altura del pico de mayor intensidad y θ es el ángulo de difracción. (Macak *et al* 2013)

Es de importancia el saber que la ecuación de Scherrer proporciona un límite inferior en el tamaño de cristal. La razón de esto es que una variedad de factores puede contribuir a la anchura de un pico de difracción, además de efectos instrumentales y el tamaño de los cristallitos, los más importantes de éstos son por lo general una muestra no homogénea, imperfecciones de la red de cristal, dislocaciones, etc. (Freire y Boyde 1995)

La ecuación de Scherrer aproxima el tamaño de cristal si es menor a 100 nm. La manera más sencilla de obtener la ecuación es derivando la ley de Bragg, considerando la longitud de onda como constante y el ángulo de difracción de Bragg (θ) y el espaciamiento de Bragg (d) como variables. Ec. 2.3 Ley de Bragg y Ec. 2.4 derivada de la Ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = \lambda$$

Ec. 2.3

$$2\Delta d \cos\theta \Delta\theta = \lambda$$

Ec. 2.4

Debido a que $\Delta\theta$ puede ser positivo o negativo, se requiere que el valor sea absoluto, por lo cual el valor de $2\Delta\theta$ pertenece al valor del ancho a la mitad del pico (β) y Δd indica el espesor del cristal. Utilizando la distribución de Gauss para describir el pico, se obtiene un factor de forma (0.9).

2.4.1.2. Método Rietveld

Este método es un procedimiento utilizado para el refinamiento de estructuras cristalinas usando datos de rayos X, requiere conocimiento previo de la estructura cristalina de todas



las fases de interés que se detecten en el difractograma. (Moon *et al* 2013) Básicamente se ajustan los parámetros estructurales o parámetros de red teóricos, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, entre otros, así como los experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos son ajustados hasta que converjan con los valores experimentales. Este método es mucho más preciso para obtención cuantitativa de fases cristalinas de un difractograma que cualquier otro análisis basado en la intensidad de picos. (Reyes *et al* 2008)

2.4.2. Termogravimetría

Es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Existen tres tipos de análisis termogravimétricos (TGA):

- Análisis termogravimétrico isotérmico: se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa.
- Análisis termogravimétrico cuasi-isotérmico: la muestra se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo cambios de masa.
- Análisis termogravimétrico dinámico: la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada.

Un termograma, curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica, representa la variación de masa en función de la temperatura o el tiempo (figura 2.8). Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, así como también sobre la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis.

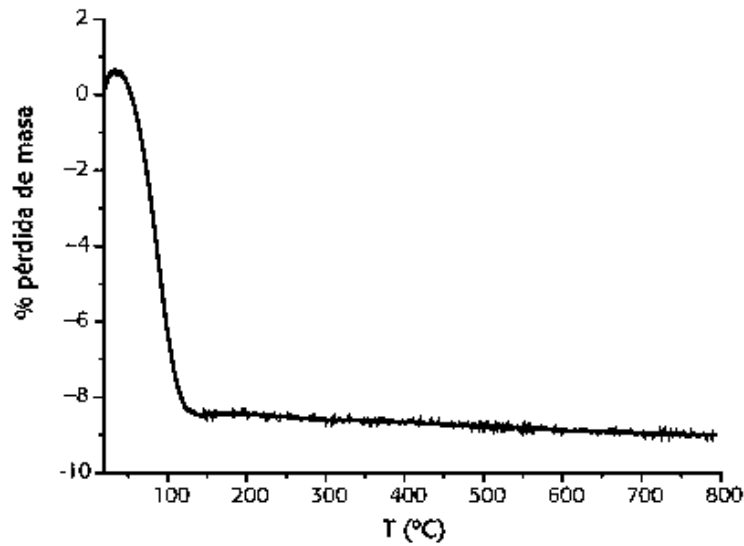


Figura 2.8. Termograma (Sierra *et al.* 2009).

La termobalanza es el instrumento que permite la medición continua del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. La mayoría de las termobalanzas comerciales modernas tienen características similares y constan de una balanza analítica sensible o electrobalanza, un horno que permite calentar la muestra según un programa de temperatura determinado, un sistema de gas de purga que permite trabajar bajo atmósfera controlada y un procesador para el control del instrumento (Sierra *et al.* 2009).

2.4.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite obtener imágenes en alta resolución y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones por medio de un fino haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que convierten las señales que de ella emanan, transformándolas en corriente eléctrica que se emplea para formar una imagen en un monitor (Vázquez y Echeverría 2000).

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra, es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie



que estemos estudiando. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios), y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor.

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (GMP 2013).

2.4.4. Termoluminiscencia

La termoluminiscencia requiere la perturbación de un sistema en equilibrio termodinámico hacia un estado metaestable. Esto es seguido de una estimulación térmica provocando una relajación del sistema regresando al equilibrio termodinámico. La perturbación del sistema puede ocurrir por la exposición a radiación ionizante. Los electrones en los defectos o en la capa de valencia ganan energía y brincan a un nivel superior, al calentar el sistema vuelve al equilibrio expulsando la energía generalmente en forma de luz visible. El tiempo requerido para esta liberación puede ser desde milisegundos hasta años, dependiendo del material, defectos y temperatura.

Para realizar un estudio de dosimetría termoluminiscente se requiere el dosímetro TL que genere una curva de brillo simple (figura 2.9) que permita la interpretación de la lectura lo más simple posible. La lectura debe realizarse en un equipo que caliente el dosímetro constantemente en atmósfera inerte, mientras un sensor cuantifica la intensidad de luz durante todo el proceso. El pico principal debe tener su máximo a una temperatura menor a 250°C, a una temperatura mayor la emisión de rayos IR emitida por la muestra, y la base que la sujeta, puede interferir creando una fuente de error en la lectura de la gráfica. (Furetta 2003)

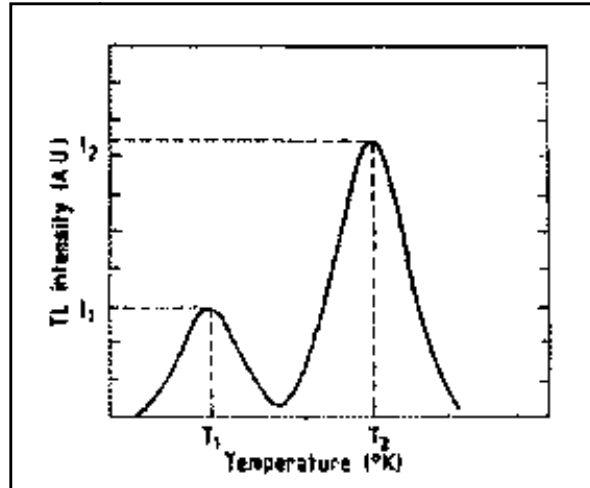


Figura 2.9. Curva de brillo con máximos bien definidos. (Furetta 2003)



3. ANTECEDENTES

En 2002, Ruinian *et al* sintetizaron las fluoroperovskitas KMgF_3 y KZnF_3 por la vía solvotérmica y las caracterizaron posteriormente. La síntesis fue llevada a cabo en un autoclave de acero inoxidable con interior de teflón bajo presión autógena. Dentro del autoclave se introdujeron los reactivos; KF , MgF_2 , ZnF_2 y los solventes etilenglicol, para la síntesis de KMgF_3 , y etanol absoluto, para la síntesis de KZnF_3 . Se selló el autoclave y se calentó en un horno a 180°C por 7 días. El producto resultante se lavó con alcohol absoluto y agua destilada, posteriormente se secó en aire a temperatura ambiente.

Azorín *et al* (2003) sintetizaron KMgF_3 impurificado con lantano (La) y estudiaron sus propiedades termoluminiscentes. El material dopado se sintetizó fundiendo KF , MgF_2 y LaF_3 por la técnica Czochralski, utilizando un crisol de platino con atmósfera inerte. Presentaron una curva de brillo con picos bien resueltos, la precisión y reproducibilidad de la respuesta TL son muy buenas, y concluyen que esta fluoroperovskita es un material muy prometedor para ser utilizado en dosimetría TL.

González *et al* (2005) realizaron la síntesis de KMgF_3 impurificado con lutecio en distintas concentraciones, posteriormente se realizaron pruebas de termoluminiscencia. La síntesis se realizó llevando a punto de fusión KF y MgF_2 en atmósfera inerte.

Ruinian *et al*, en 2006, realizaron la síntesis por la vía solvotérmica de fluoroperovskitas KMgF_3 y KZnF_3 impurificadas con Eu y Ce. La síntesis fue llevada a cabo en un autoclave de acero inoxidable con interior de teflón bajo presión autógena. Dentro del autoclave se introdujeron KF , MgF_2 , ZnF_2 , EuF_3 y CeF_3 , luego se llenó con etilenglicol y etanol absoluto. Una vez cerrado el autoclave, se calentó en un horno a 180°C por 7 días. El producto resultante se lavó con alcohol absoluto y agua destilada, luego se secó en aire a temperatura ambiente.

Zhu *et al* (2008) realizaron la síntesis de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ por la vía solvotérmica. Para la síntesis de KMgF_3 se introdujeron $\text{KF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y MgF_2 en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave fue sellado y calentado a 180°C durante 7 días. El producto final se lavó con etanol y se secó con aire a temperatura ambiente. Para la síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ se realizó el mismo procedimiento, con la diferencia de que se incluyó CeF_3 .



Madhusoodanan *et al* (2009) desarrollaron KMgF_3 con doble dopante, Ag y Eu, fundiendo KF y MgF_2 en conjunto con los compuestos dopantes en atmósfera inerte. Los estudios de TL resultaron en que la sensibilidad de este material es tres veces mayor que el dosímetro TLD-100 (LiF:Mg,Ti), mientras que el KMgF_3 impurificado con Ag y Eu por separado obtuvo una sensibilidad igual que el TLD-100.

En 2009, Quan *et al* sintetizaron nanoparticulas de KMgF_3 impurificadas con terbio vía síntesis solvotérmica en un reactor de microondas a partir de los siguientes precursores; K_2CO_3 , $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Tb_4O_7 , ácido oleico y ácido trifluoracético. El producto se lavó varias veces con alcohol absoluto y se secó a 60°C durante 4 horas.



4. ESTADO DEL ARTE

Li *et al* (2011) obtuvieron nanocubos de $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ con un tamaño promedio de 12 nm utilizando el método hidrotérmico. Por difracción de rayos X pudieron hacer la comprobación de que en realidad obtuvieron la fase perovskita.

Ugemuge *et al* (2012), mediante metátesis química, obtuvieron $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$. Sintetizaron el precursor impurificante $\text{MgCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ disolviendo MgCO_3 y Eu_2O_3 en HCl concentrado. La reacción para la obtención de $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ se logró diluyendo KF y $\text{MgCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ para obtener $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ y KCl. El producto se lavó en repetidas ocasiones para eliminar el KCl.

En 2013, Wang *et al* realizaron la síntesis de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ por el método de fundición de sales con flujo de NH_4HF_2 . El NH_4HF_2 fue utilizado como reactivo y fundente. Los reactivos que se utilizaron fueron KCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4HF_2 y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Para la síntesis de KMgF_3 , se metieron KCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4HF_2 en un autoclave, el cual se selló y se mantuvo a una temperatura determinada a diferentes tiempos de reacción. El material resultante fue lavado con agua desionizada y secado a 60°C . La muestra de $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ fue sintetizada con el mismo método adicionando 5% mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Joseph *et al* (2014) sintetizaron KMgF_3 utilizando el método Bridgman-Stockbarger; fundición de precursores en un crisol de grafito con atmósfera de vacío. Los precursores KF y MgF_2 , además del compuesto impurificante (EuF_3 y CeF_3), se calentaron a 1000°C por 12 horas. Obtuvieron cristales de $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ con buena sensibilidad y presentando una curva de brillo con picos simples.



5. JUSTIFICACIÓN

El hombre siempre ha estado sometido a la acción de radiaciones ionizantes, desafortunadamente, no posee un sensor biológico capacitado para percibirlos, a pesar de que pueden causar un severo daño. Una sobreexposición a la radiación no se puede percibir y sus primeros efectos sólo se manifiestan hasta algunas horas, días, o varios años después de la exposición.

En la actualidad, existe una regulación, pero no un cuidado riguroso sobre las emisiones y exposiciones radiactivas en el sector salud, industrial y otros dentro del país, siendo que la exposición a las radiaciones ionizantes presentan graves daños a la salud a corto, mediano o largo plazo, dependiendo de la intensidad, del blindaje utilizado y/o del tiempo de exposición.

El fenómeno de la ionización se produce debido a la interacción de la radiación ionizante con la materia, se cuantifica en tiempo real la radiación a través de instrumentos especializados conocidos como detectores de radiación. La radiación ionizante puede provocar cambios físicos y químicos dentro de algunos materiales, algunos de ellos tienen la capacidad de absorberla en función del tiempo de exposición e intensidad de la radiación, esto provoca gran interés en la investigación de materiales capaces de cuantificar la radiación absorbida en un determinado lapso.

El trifluoruro de potasio y magnesio, impurificado con terbio ($\text{KMgF}_3:\text{Tb}$), es una fluoroperovskita que tiene propiedades aptas para ser utilizada en dosimetría de radiación, en aplicaciones ambientales, industriales y clínicas. Trabajos anteriores reportan la síntesis de este material principalmente por dos vías; la hidrotérmica y fusión de precursores. La síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a baja temperatura durante días o semanas de reacción. La síntesis por fusión de precursores es mucho más veloz, pero el gasto energético es elevado. Lo anterior abre una nueva línea de investigación para la producción de materiales termoluminiscentes (TL) de alto rendimiento para ser aplicados en dosimetría de radiación, reduciendo el gasto energético y tiempo de reacción en conjunto.



6. HIPÓTESIS

El método de síntesis vía microondas dará como resultado un material nanocristalino en polvo ($\text{KMgF}_3:\text{Tb}$), el cual contará con mejores propiedades termoluminiscentes, comparado con el mismo material sintetizado por fusión de precursores con atmósfera inerte de nitrógeno.



7. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- Sintetizar y caracterizar nanocristales de KMgF_3 vía microondas, impurificados con terbio, y evaluar sus propiedades dosimétricas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Determinar la estructura cristalina del material, los compuestos predominantes presentes y realizar cuantificación de fases de interés mediante difracción de rayos X.
- Utilizando microscopía electrónica de barrido, analizar la morfología, el grado de ordenamiento y tamaño de partícula o aglomerado.
- Mediante un análisis termogravimétrico (TGA) estudiar los cambios ocurridos en el material al ser calentado proporcionalmente hasta una temperatura determinada.
- Irradiar el material con una fuente calibrada de radiación gamma, ya sea con un sensibilizado a la radiación o no, con el fin de que absorba la radiación suficiente para poder medirse.
- Obtener una respuesta termoluminiscente (TL) directamente proporcional a la dosis de radiación y que sea adecuada para poder aplicarse en dosimetría TL.



8. METODOLOGÍA

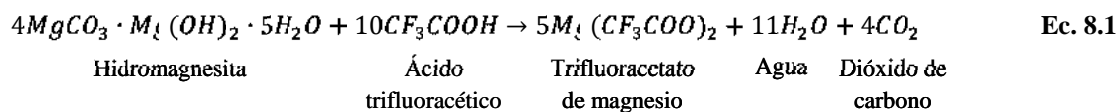
8.1. Selección de reactivos

Los compuestos a emplear para la síntesis de KMgF_3 y $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ son los siguientes:

- CF_3COOK ; Trifluoracetato de potasio
- $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Hidromagnesita
- TbCl_3 o Tb_2O_3 ; Cloruro de terbio u óxido de terbio
- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$; (OM) Oleilamina
- $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$; Ácido oléico
- CF_3COOH ; Ácidotrifluoroacético

8.2. Preparación del precursor de magnesio

El precursor que se pretende obtener es trifluoracetato de magnesio, una sal que es producida por la reacción de un ácido acético con una base en un medio acuoso. Se puede hacer reaccionar el magnesio en forma de óxido, hidróxido, carbonato o sulfato con ácido trifluoroacético en solución acuosa. (Emeléus y Sharpe 1975) Debido a la disponibilidad de reactivos, el compuesto a utilizar para la reacción es carbonato de magnesio siguiendo la siguiente ecuación:



De ser necesario, se ajusta el pH utilizando alguna base o ácido mineral, en función del material obtenido. La solución resultante se introduce al horno a 100°C durante un tiempo suficiente para la evaporación de ácido y agua residual. 100°C es una temperatura adecuada para eliminar líquidos sobrantes, dado que las temperaturas de ebullición del agua y del



ácido trifluoracético son 100°C y 72.4°C , respectivamente. Se monitorea cada dos horas hasta observar que la evaporación sea total.

8.3. Síntesis de KMgF_3 vía microondas

El equipo que se emplea es un reactor de microondas Monowave 300, de 850W, con sensor de temperatura IR de $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, termómetro de rubí de $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, cubierta giratoria, presión máxima de 30 bar, agitación magnética y enfriamiento con aire comprimido.

En un vial de 30 ml se introduce el precursor de magnesio y el trifluoracetato de potasio, estos aportan los iones F^- , Mg^{2+} y K^+ . Como medio acuoso dispersante se utiliza oleilamina, debido a que es un buen solvente, tiene elevado punto de ebullición ($348\text{-}350^{\circ}\text{C}$) y actúa como un surfactante que mantiene controlada la aglomeración de partículas (Ramaiah 2013). Las temperaturas a utilizar deberán encontrarse en un rango que incluya 190°C , debido a que Ruinian *et al* (2002 y 2006) y Zuh *et al* (2008) consiguieron obtener KMgF_3 impurificado con otras tierras raras por el método solvotérmico a 180°C . Para viales cerrados, Hayes (2002) recomienda utilizar una temperatura de 10°C adicionales a la utilizada en el método solvotérmico. Además, también hace la recomendación de utilizar un tiempo inicial entre 5-10 mins. El producto se recoge por centrifugación y se lava en repetidas ocasiones con etanol hasta que el material esté completamente blanco. El material se seca en un horno a 60°C y se almacena herméticamente en un frasco de vidrio ámbar con el fin de evitar alguna posible interacción con la luz y la humedad del ambiente.

8.4. Síntesis de $\text{KMgF}_3:\text{Tb}$ vía microondas

Una vez obtenida la fase KMgF_3 , la síntesis de KMgF_3 impurificado con terbio se realiza con el procedimiento anterior adicionando el precursor de terbio dentro del vial de microondas, sin cambiar las cantidades y proporciones de los demás precursores.



8.5. *Caracterización*

El primer análisis que se realiza después de cada experimento es el de difracción de rayos X, el cual determina qué fases se presentan en la muestra e indica si se obtuvo la fase cristalina deseada (KMgF_3), además los datos derivados del difractómetro pueden servir para realizar un análisis más preciso, y así, poderse obtener conclusiones más rotundas, como es el refinamiento rietvelt; cuantificación de fases, y con la ecuación de Scherrer; tamaño de partícula.

Una vez obtenido resultados favorables de DRX, el material se somete a un tratamiento de sensibilizado a $500\text{-}900^\circ\text{C}$ (Sharma et al 2012), con el fin de que el material sea más propenso a absorber mayor cantidad de radiación ionizante.

Una parte del material se analiza en el microscopio electrónico de barrido, con el fin de realizar una inspección visual de morfología y tamaño de aglomerados, y, en el caso del material dopado, utilizar análisis de energía dispersiva por rayos X (EDS) para conocer de forma cualitativa y cuantitativa los elementos presentes en el material, y poder determinar si ocurrió la incorporación de terbio en la matriz KMgF_3 .

Otra parte del material se analiza con termogravimetría (TGA) para conocer los cambios del material en función de la temperatura, tales como adsorción, desorción, sublimaciones, entre otras.

El resto del polvo se prepara, ya sea encapsulándolo o utilizando como soporte algún polímero, se irradia con radiación gamma emitida de una fuente calibrada de ^{60}Co para inmediatamente realizar el análisis de termoluminiscencia en el lector TL Harshaw 4000 (perteneciente al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) y obtener la curva de brillo que indicará la intensidad de luz emitida en función de la radiación, la participación del dopante y profundidad de trampas de electrones.



9. RESULTADOS

9.1. Experimento #1

9.1.1. Preparación del precursor de magnesio

La preparación del precursor de magnesio se llevó a cabo colocando hidromagnesita en agua desionizada y ácido trifluoroacético en un vaso de precipitado en agitación magnética. El producto fue un líquido homogéneo, transparente e incoloro. Se colocó en un horno de secado hasta obtenerse el precursor completamente seco en forma de polvo blanco.

9.1.2. Síntesis de $KMgF_3$ vía microondas

Una vez obtenido el precursor, se pesó y se introdujo en el vial junto con el trifluoroacetato de potasio en la misma cantidad masa, y se añadió oleilamina. Se realizó la síntesis vía microondas dos minutos a 100°C, dos minutos a 150°C y 200°C durante diez minutos con atmósfera inerte de nitrógeno.

El reactor de microondas genera una gráfica en donde se puede observar el comportamiento de distintos parámetros que se consideran importantes a lo largo de la síntesis (figura 9.1); la línea roja representa la temperatura dentro del vial donde se realiza la síntesis; la línea de color naranja representa la temperatura dentro del compartimiento donde se coloca el vial; la línea azul representa la potencia que genera el reactor para realizar el calentamiento; y la línea verde representa la presión dentro del vial, la cual tiene un límite de 32 bar.

El producto se lavó con etanol y se centrifugó tres veces a 3,000 rev/min durante 30 minutos. Se introdujo en el horno de secado hasta obtenerse el producto completamente seco.

9.1.3. Caracterización

Se realizó un análisis de difracción de rayos X para poder conocer qué fase o fases se obtuvieron en el proceso (figura 9.2).

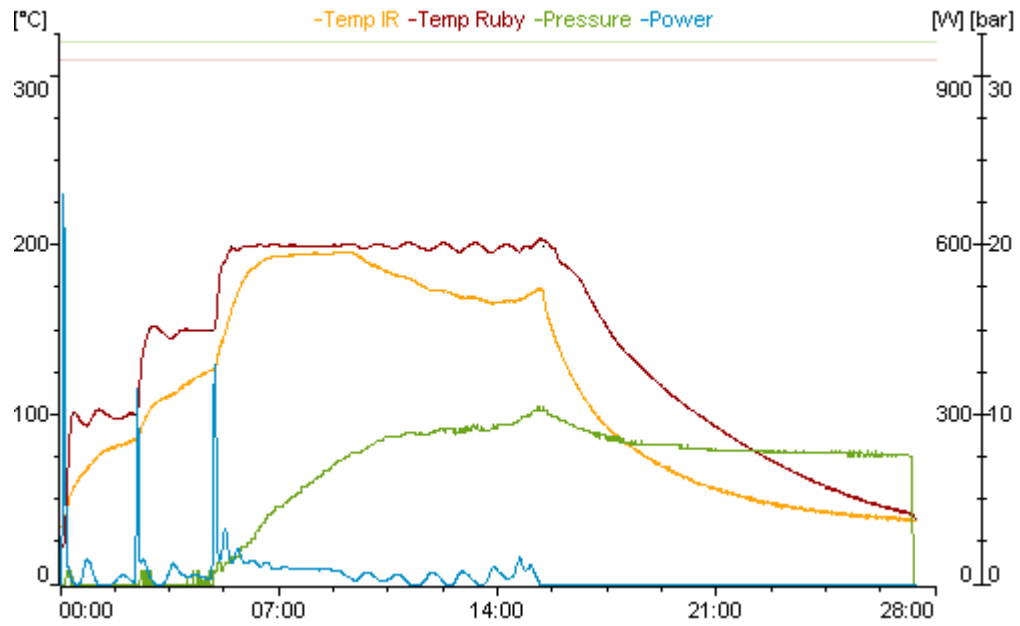


Figura 9.1. Experimento #1, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas.

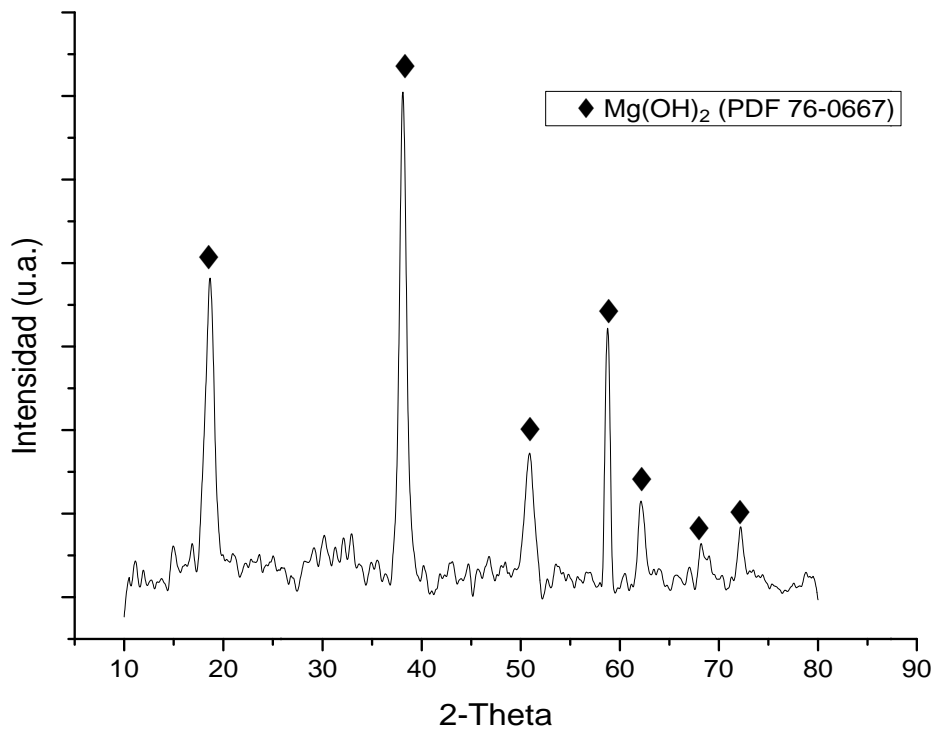


Figura 9.2. Difractograma de rayos X de la muestra 1, se sintetizó $Mg(OH)_2$.

9.2. Experimento #2

9.2.1. Síntesis de $KMgF_3:Tb$ vía microondas

Se realizó el procedimiento del experimento#1; en el vial se añadió óxido de terbio junto con los trifluoracetatos y la oleilamina, con el fin de poder observar el grado de incorporación en el producto. Se obtuvo la gráfica de la síntesis (figura 9.3), en la cual no se observa ningún detalle a considerar.

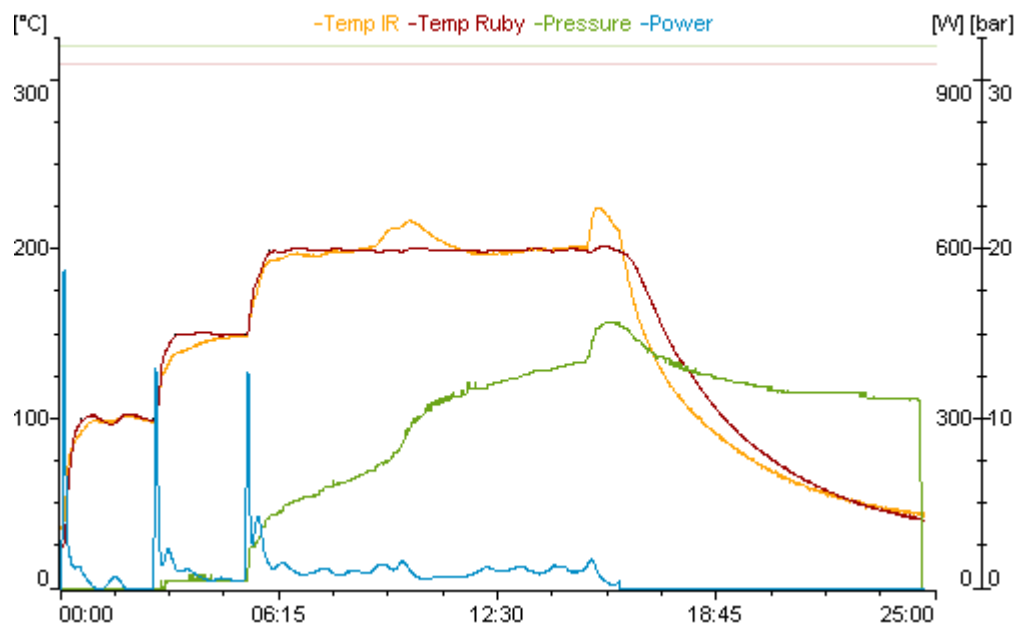


Figura 9.3. Experimento #2, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas..

9.2.2. Caracterización

Se realizó un análisis de difracción de rayos X para poder conocer la fase o fases que se obtuvieron (figura 9.4).

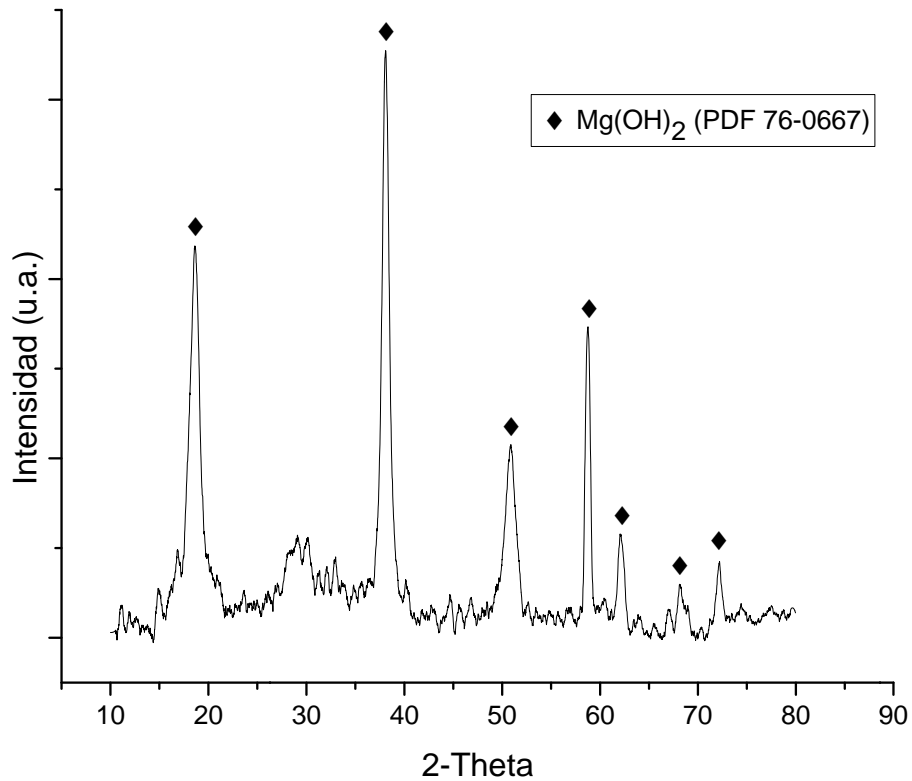


Figura 9.4. Difractograma de rayos X de la muestra 2, al igual que la prueba anterior, se sintetizó brucita Mg(OH)_2 , no se encontró presencia de KMgF_3 .

9.3. Experimento #3

9.3.1. Preparación del precursor de magnesio

Dado que la hidromagnesita tiene en su composición moléculas de agua y grupos hidroxilo, y que el compuesto principal sintetizado es un hidróxido, se optó por utilizar óxido de magnesio para preparar el precursor de magnesio. Se colocó MgO en agitación magnética con agua desionizada y ácido trifluoracético. El líquido resultante se introdujo en un horno de secado hasta obtener el precursor completamente seco en forma de polvo blanco.

9.3.1. Síntesis de $KMgF_3$ vía microondas

El precursor obtenido se introdujo al vial junto con trifluoracetato de potasio y oleilamina en atmósfera inerte de nitrógeno. Se realizó la síntesis vía microondas con los mismos parámetros. Se verificó que las condiciones se llevaran a cabo correctamente observándose que se llevó la síntesis sin ningún problema. (figura 9.5)

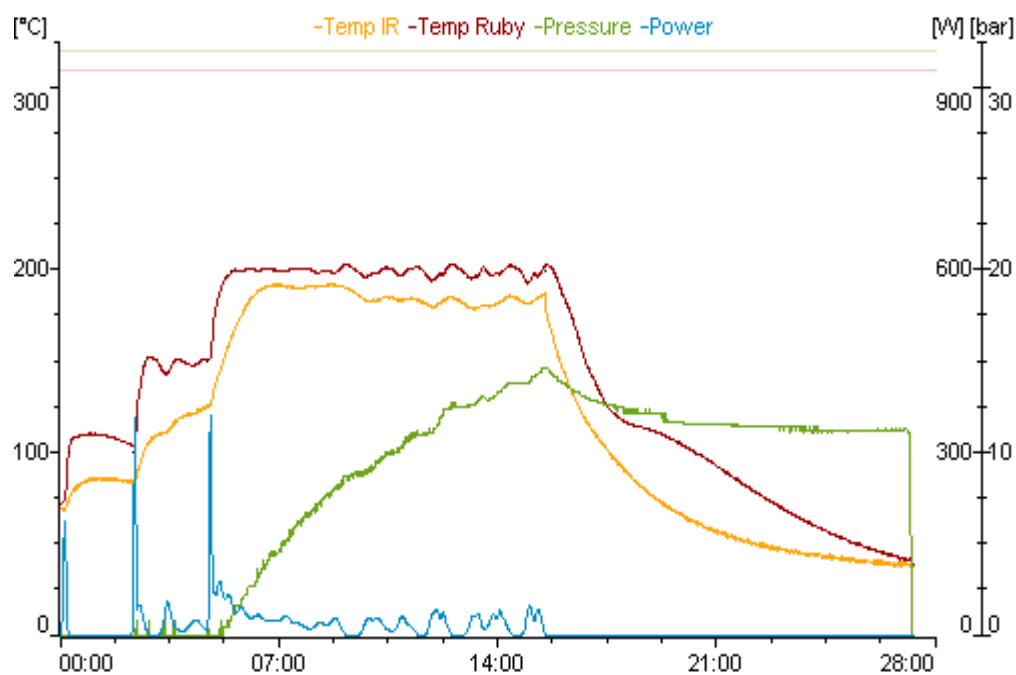


Figura 9.5. Experimento #3, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas.

9.3.2. Caracterización

Se realizó análisis de difracción de rayos X para poder conocer la fase o fases que se obtuvieron (figura 9.6). En este caso, se obtuvieron dos compuestos; $Mg(OH)_2$ y $KF(H_2O)_2$, lo cual indica que bajo esas condiciones existe la formación de estas dos fases.

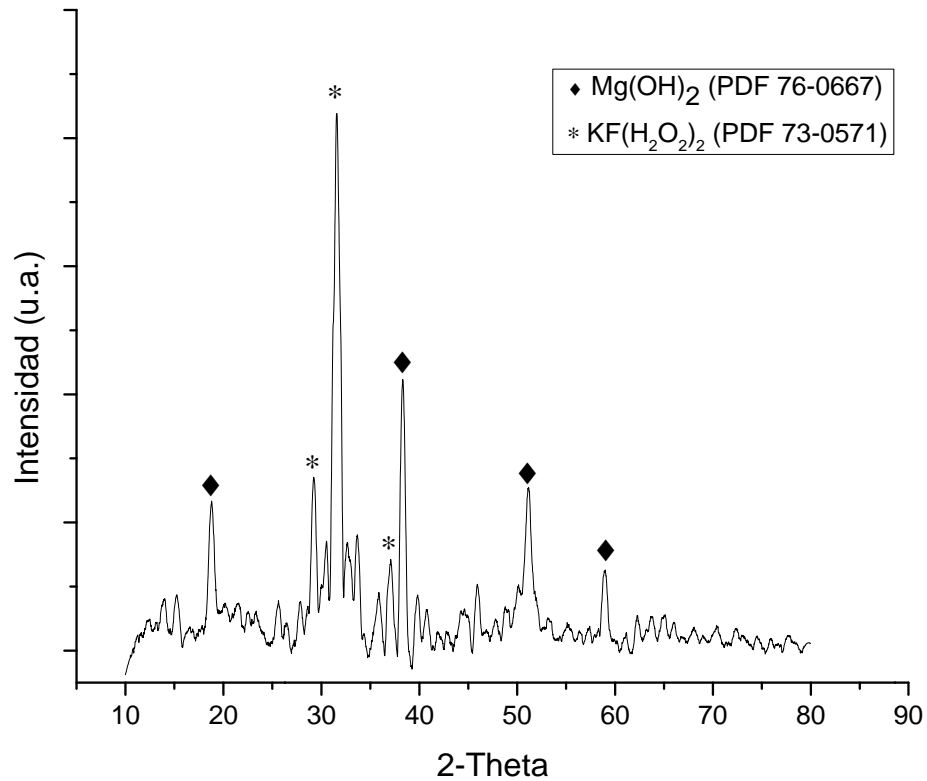


Figura 9.6. Difractograma de rayos X de la muestra 3, existe la presencia de $\text{KF}(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No hay presencia de KMgF_3 .

9.4. Experimento #4

9.4.1. Síntesis de KMgF_3 vía microondas

se realizó una síntesis utilizando hidromagnesita sellada de fábrica, suponiendo que la que se utilizó en los experimentos 1 y 2 contenía moléculas de agua en exceso causada por la interacción con la humedad relativa del ambiente. La síntesis se realizó con las mismas cantidades y condiciones que el experimento #1. La gráfica de la síntesis vía microondas se observa en la figura 9.7.

9.4.2. Caracterización

Se realizó difracción de rayos X, en el difractograma se aprecia la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e iones de K. (figura 9.8)

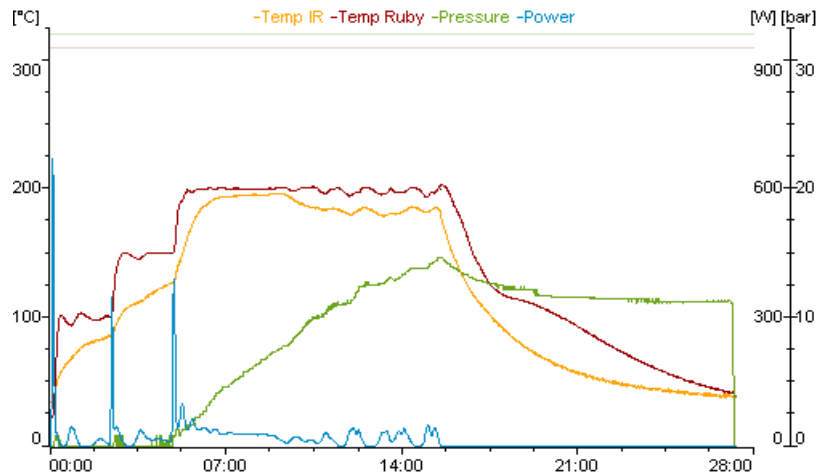


Figura 9.7. Experimento #4, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas.

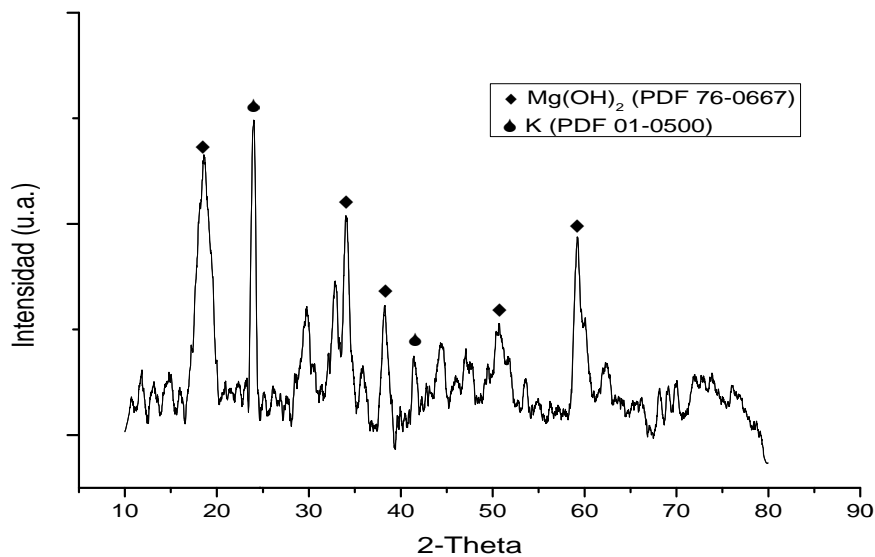


Figura 9.8. Difractograma de rayos X de la muestra 4: se eliminó la fase $\text{KF}(\text{H}_2\text{O}_2)_2$, pero aún existe la presencia de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Se puede apreciar la presencia de iones de K. No hay presencia de KMgF_3 .

9.5. Experimento #5

9.5.1. Síntesis de $KMgF_3:Tb$ vía microondas

Se realizó el procedimiento del experimento #4, en el vial se añadió óxido de terbio junto con los trifluoracetatos y la oleilamina, con el fin de poder observar el grado de incorporación en el producto. Se obtuvo la gráfica de la síntesis sin observarse ningún inconveniente. (figura 9.9)

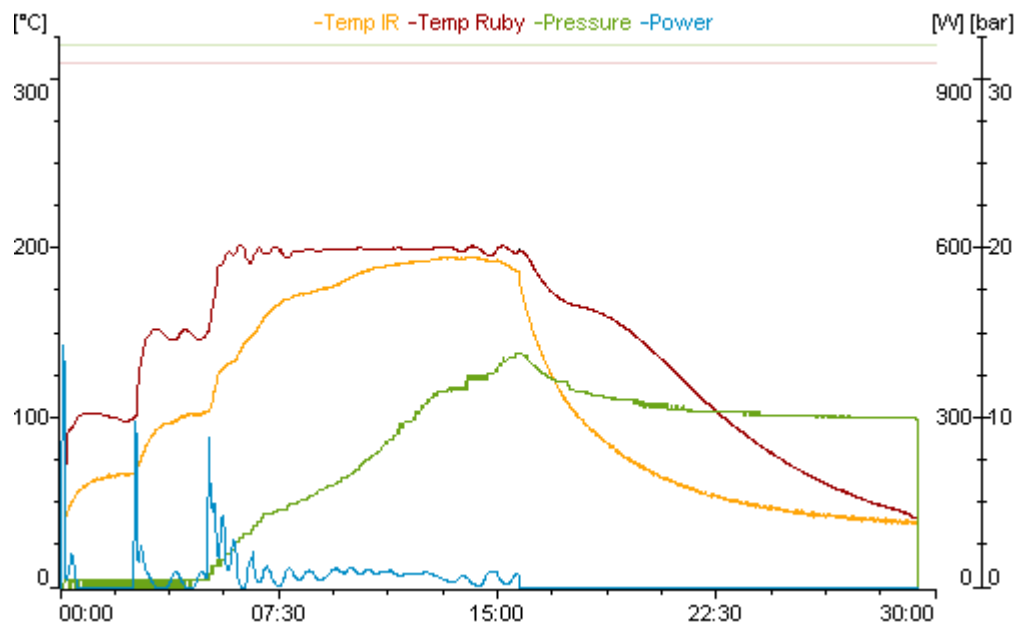


Figura 9.9. Experimento #5, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas.

9.5.2. Caracterización

Se realizó un análisis de difracción de rayos X para poder conocer qué fase o fases se obtuvieron en el proceso. En el difractograma muestra que la fase obtenida fue peróxido de potasio y fluor, dejando al magnesio y terbio sin incorporar, quedando estos como residuo (figura 9.10).

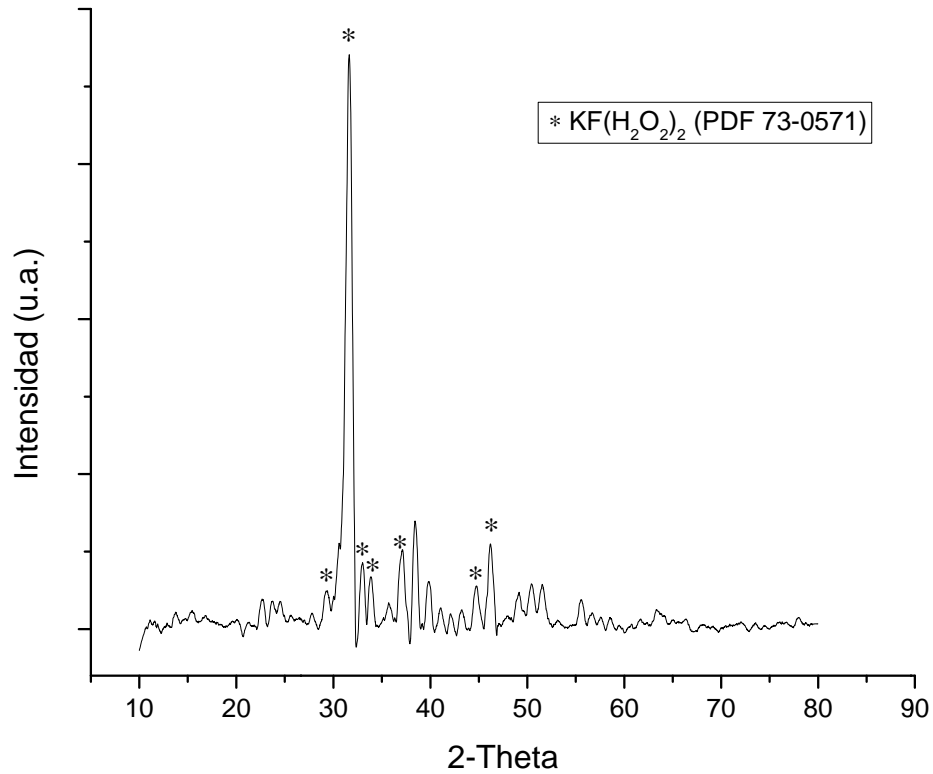


Figura 9.10. Difractograma de rayos X de la muestra 5, en este caso se aprecia la presencia de peróxido de potasio y fluor, y la ausencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y otros compuestos de potasio. No se encontró KMgF_3 .

9.6. Experimento #6

9.6.1. Síntesis de KMgF_3 vía microondas

La síntesis se realizó utilizando relación estequiométrica mol a mol de los precursores, a diferencia a las síntesis anteriores, las cuales se realizaron en relación masa. Las condiciones de tiempo y temperatura fueron las mismas que en experimentos anteriores. La



gráfica de síntesis indica que el experimento se llevó a cabo sin ningún problema. (Figura 9.11)

9.6.2. Caracterización

Con el análisis de difracción de rayos X se pudo observar que se obtuvieron la fase $Mg(OH)_2$, acompañada de iones de K. (Figura 9.12)

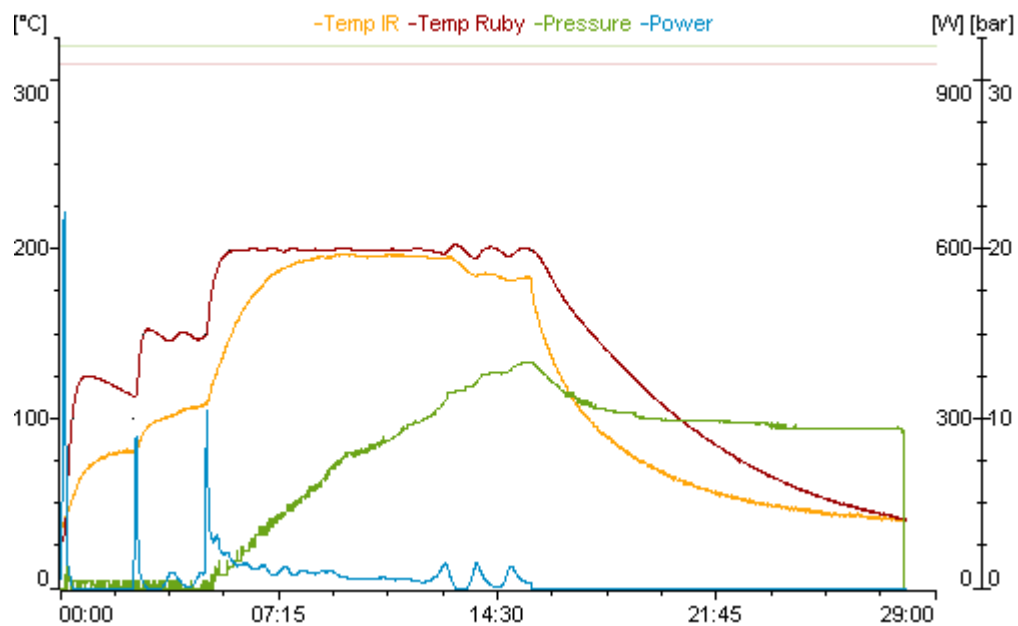


Figura 9.11. Experimento #6, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas.

9.7. Experimento #7

9.7.1. Síntesis de $KMgF_3$ vía microondas

Se realizaron tres síntesis en relación estequiométrica de los precursores, se fijó una temperatura máxima dentro del reactor de microondas y se varió el tiempo de reacción; alcanzando una temperatura máxima de 250°C en tres vías diferentes (tabla 9.1).

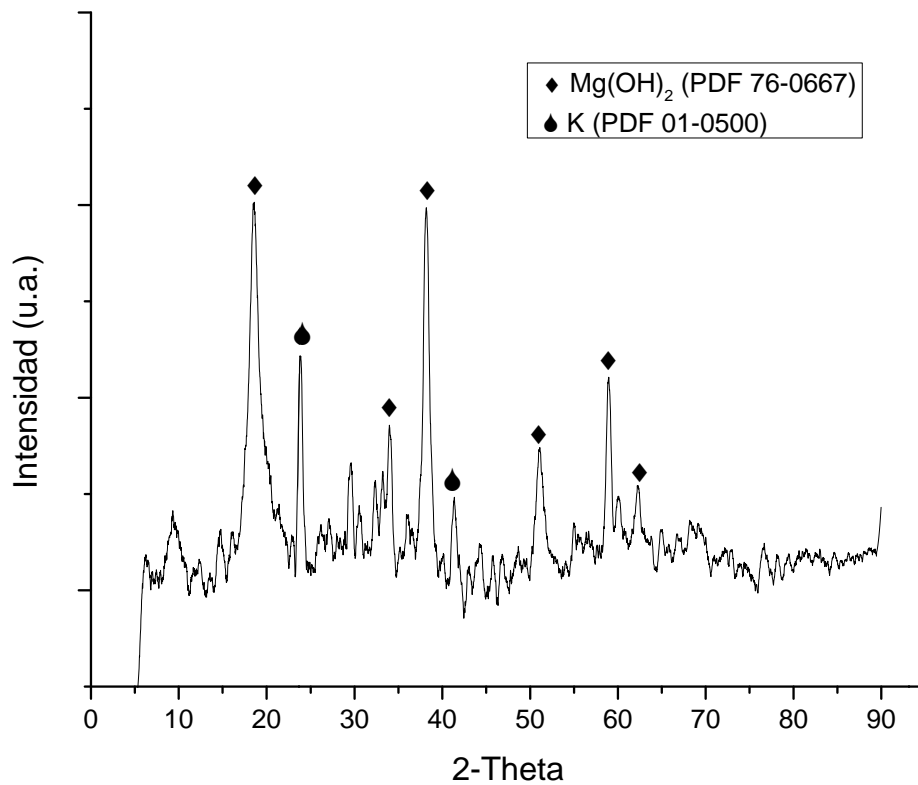


Figura 9.12. Difractograma de rayos X de la muestra 6, existe la presencia de brucita $Mg(OH)_2$. Se puede apreciar la presencia de iones de K. No hay presencia de $KMgF_3$.

Tabla 9.1. Condiciones del experimento #7.

Muestra	T1	T2	T3	T4	tiempo
7-a	100°C (2min)	250°C (10 min)	-	-	12 min
7-b	100°C (2min)	150°C (2 min)	200°C (2 min)	250°C (10 min)	16 min
7-c	100°C (2min)	150°C (2 min)	200°C (5 min)	250°C (10 min)	19 min

Las tres síntesis no pudieron completarse con éxito debido a que al superar la temperatura de 200°C, la presión se incrementó hasta llegar al límite permitido por el equipo (32 bar), el cual se detuvo automáticamente antes de finalizar el experimento (figura 9.13).

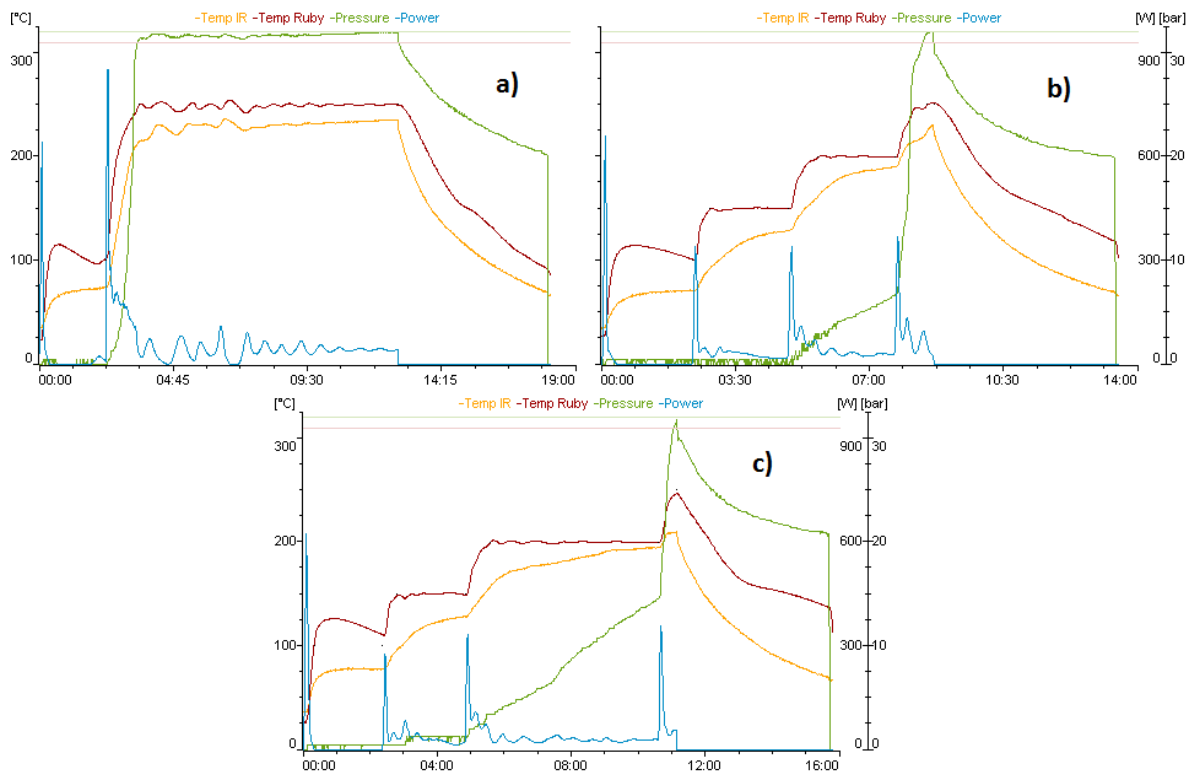


Figura 9.13. Experimento #7, gráfica de tiempo vs temperatura, potencia y presión, de la síntesis vía microondas. a) la síntesis se detuvo automáticamente a los 12 min, pero el vial se destapó después de 2 min, cuando la presión se incrementó a 32 bar, b) la síntesis se detuvo en 8.6 min, cuando la presión se incrementó a 32 bar, y c) la síntesis se detuvo en 11 min, cuando la presión se incrementó a 32 bar.

9.8. Experimento #8

9.8.1. Preparación del precursor de magnesio

Esta síntesis se realizó modificando la temperatura y el tiempo dentro del microondas, se optó por modificar el pH en la síntesis del precursor de magnesio, con el fin de evitar la formación de hidróxido.

Se realizaron tres síntesis del precursor; se añadió una cantidad calculada estequiométricamente de ácido mineral a la solución (8a). En otra solución, dos mililitros adicionales (8b). En la tercera, restándole dos mililitros (8c). Se realizó espectroscopía infrarroja a los tres precursores (figura 9.14) y se comparó con un espectro de hidróxido de

magnesio, compuesto predominante en el producto de las síntesis anteriores (Wu *et al* 2008).

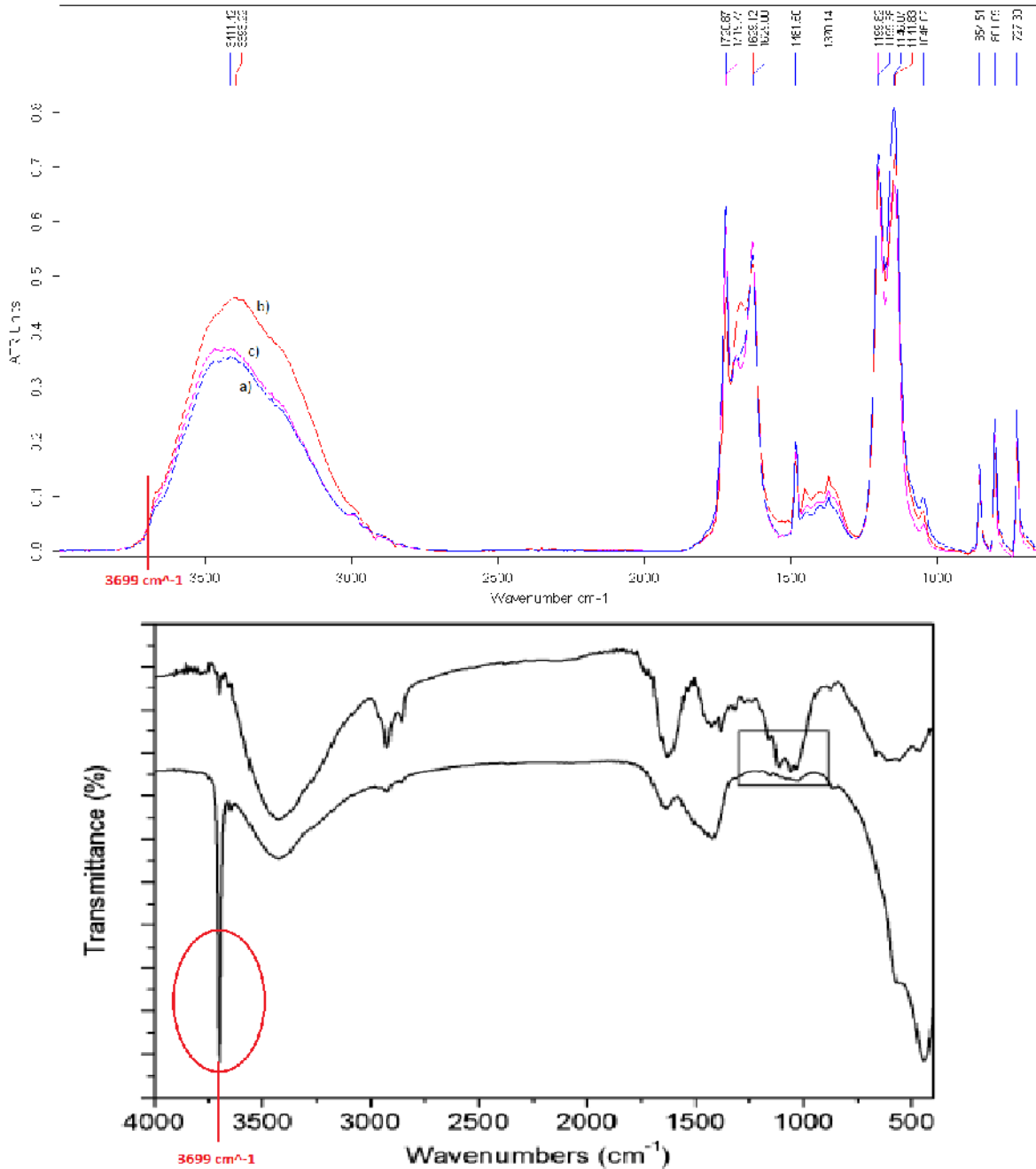


Figura 9.14. Espectroscopia IR de los precursores de magnesio del experimento #8, en el espectro inferior se puede apreciar que la banda característica del Mg(OH)₂ se encuentra en el eje de las abscisas en 3699 cm⁻¹. En los tres precursores no se encontró la banda característica de Mg(OH)₂.

9.8.2. Síntesis de $KMgF_3$ vía microondas

Se optó por adicionar dos ácidos a la síntesis; un ácido mineral en la síntesis del precursor, y ácido oleico en el reactor, con el fin de neutralizar la alcalinidad y no producir hidróxido de magnesio.

Se realizó la síntesis vía microondas utilizando los precursores de magnesio, trifluoracetato de potasio, oleilamina y ácido oleico. Las condiciones fueron las mismas de la prueba 1 (figura 9.15), observándose que la presión fue mucho más baja que las pruebas anteriores.

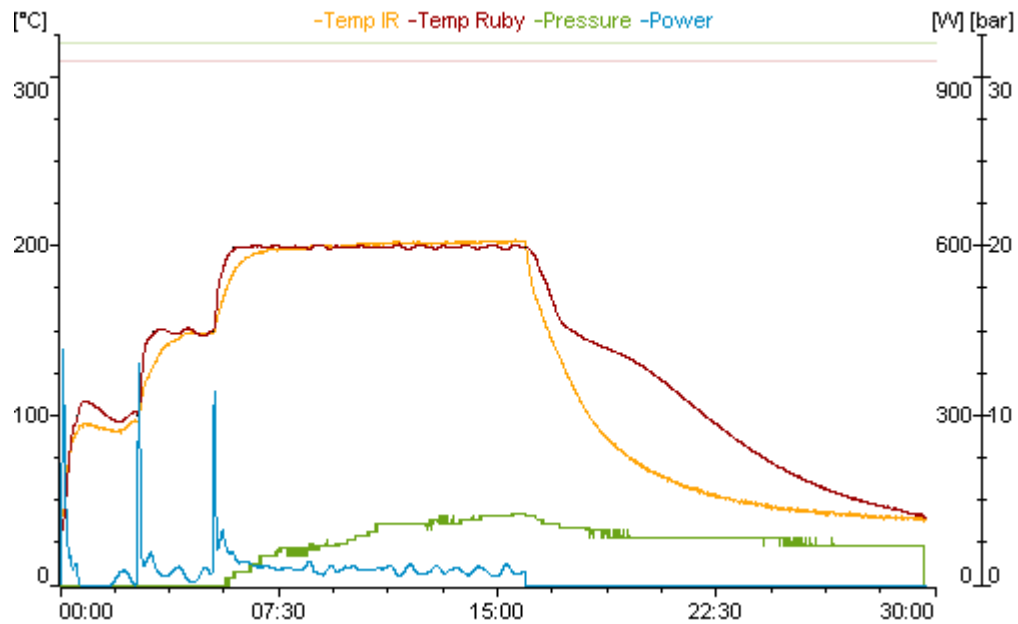


Figura 9.15. Gráfica de tiempo vs temperatura de la síntesis vía microondas de la muestra 8a, 8b y 8c.

9.8.3. Caracterización

Las muestras sintetizadas se analizaron con difracción de rayos X, obteniéndose los difractogramas correspondientes (figura 9.16, 9.17 y 9.18).

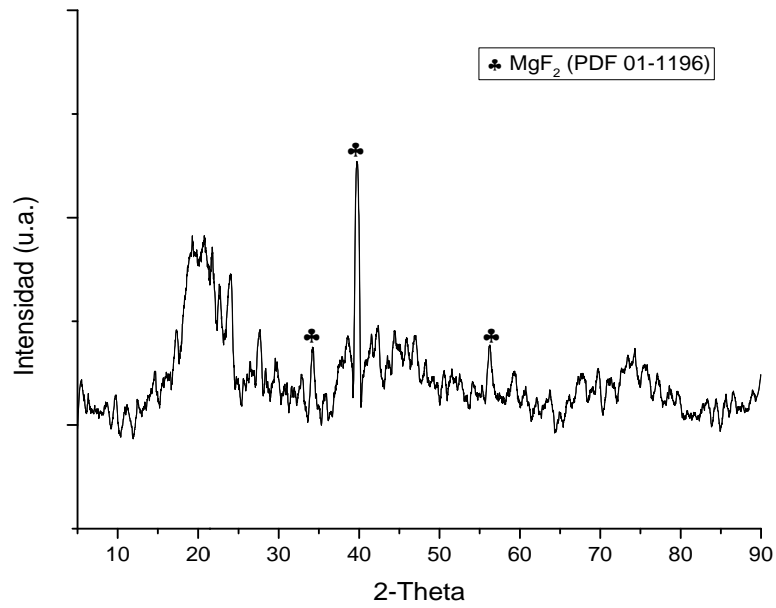


Figura 9.16. Difractograma de la muestra 8a, no se encuentra la presencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o KMgF_3 . Se encontró MgF_2 y otras fases con poca cristalinidad.

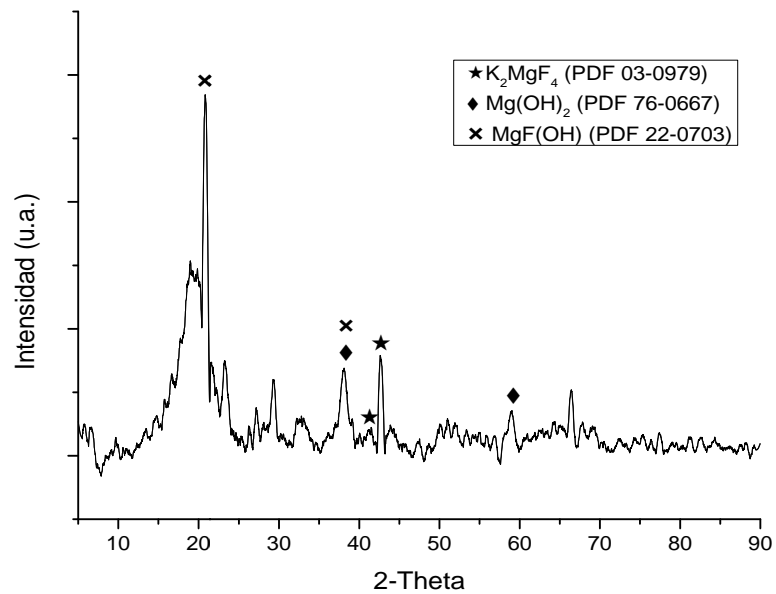


Figura 9.17. Difractograma de la muestra 8b, presencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgF}(\text{OH})$ y K_2MgF_4 .

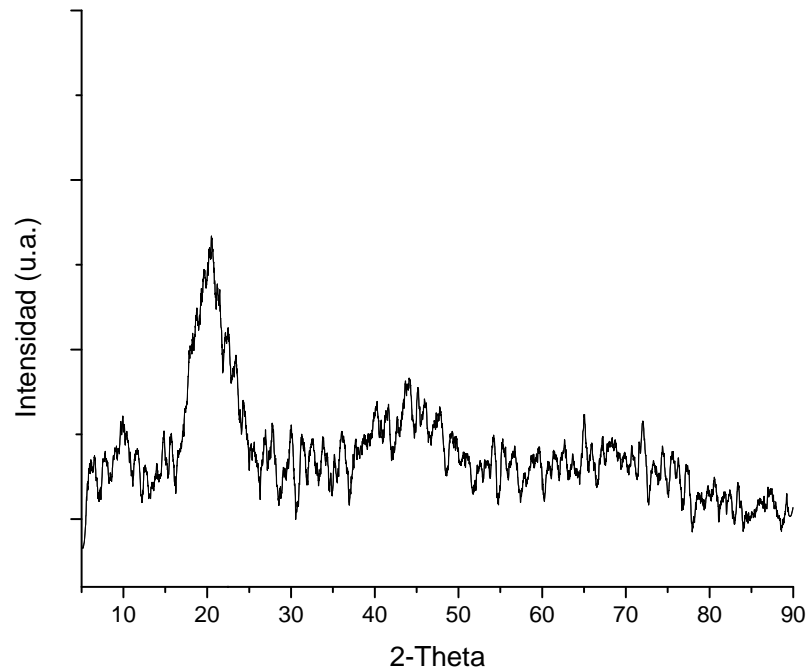


Figura 9.18. Difractograma de la muestra 8c, material con baja cristalinidad. Tendencia a formar $\text{FMg}(\text{OH})$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Los resultados revelan que la muestra 8b podría ser un punto de partida para pruebas posteriores en la obtención de KMgF_3 , debido a que el K_2MgF_4 es una fase secundaria en el proceso de crecimiento de KMgF_3 (Somaiah y Veeresham 1991). Esta muestra fue elegida para realizarse pruebas de termoluminiscencia.

La respuesta termoluminiscente de algunos fósforos se incrementa al realizarse un tratamiento térmico entre $500\text{-}900^\circ\text{C}$ (Sharma *et al* 2012). Se dividió en cuatro partes la muestra 8b y se realizó el tratamiento térmico como indica la tabla 9.2.

Tabla 9.2. Tratamiento térmico de la muestra 8b

Muestra	Tratamiento térmico
8b-1	Sin tratamiento
8b-2	500°C - 2hrs
8b-3	550°C - 2hrs
8b-4	600°C - 2hrs

Para verificar si existió alguna influencia con el tratamiento en la composición del material, se realizó análisis a las muestras mediante difracción de rayos X y se realizó la comparación entre ellas (figura 9.19).

Las muestras 8b fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido para observar la morfología, tamaño de aglomerado y análisis químico (figuras 9.20, 9.21, 9.22 y 9.23).

Se realizó el análisis de tamaño de aglomerado de las muestras 8b, las mediciones fueron llevadas a cabo en el software Lince, y los valores promedio pueden apreciarse en la tabla 9.3.

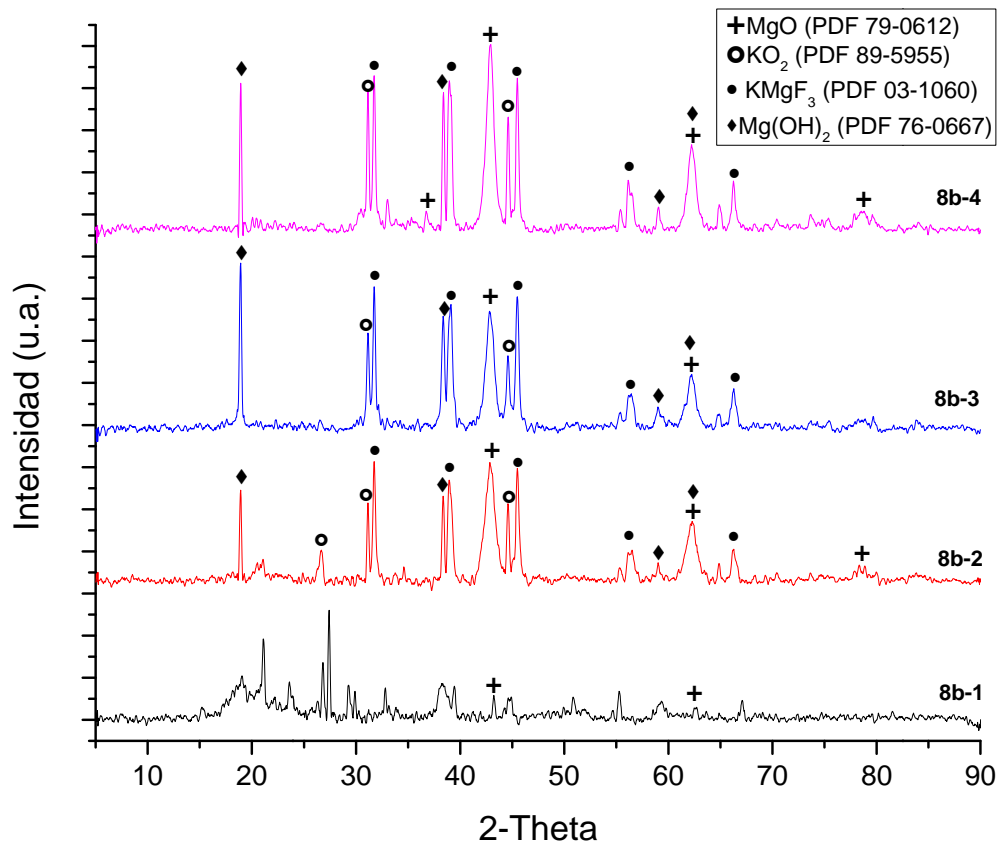


Figura 9.19. Difractograma de las muestras 8b, se puede apreciar que el tratamiento térmico ocasionó la formación y crecimiento de la fase KMgF_3 y óxidos de Mg y K, aunque aún se encuentra presente Mg(OH)_2 .

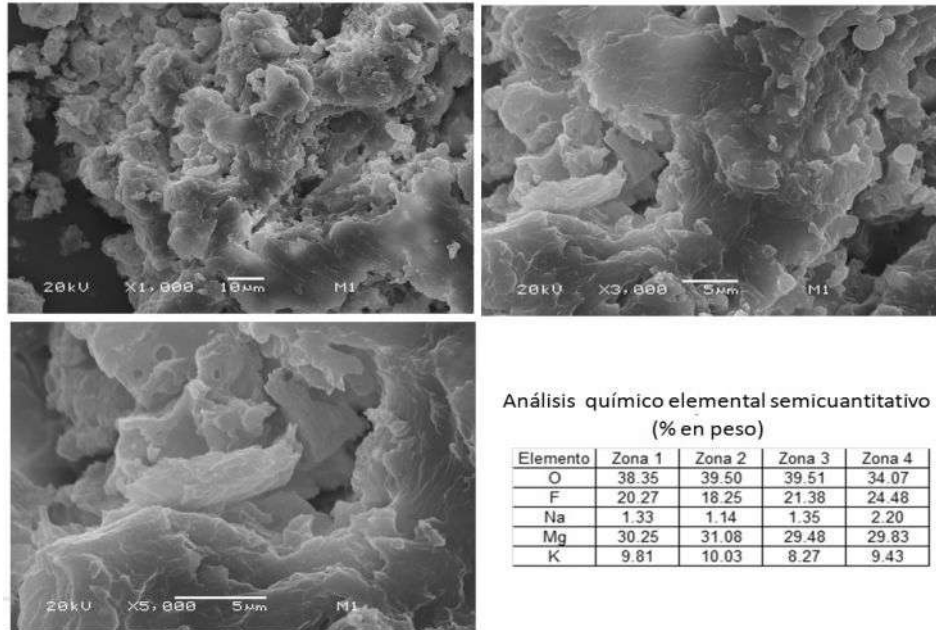


Figura 9.20. Imágenes de MEB y análisis químico de la muestra 8b-1 recubierta con Au, sin tratamiento térmico: se puede apreciar una cantidad de aglomerados grandes, posiblemente de algún material que estaba en transición de fase.

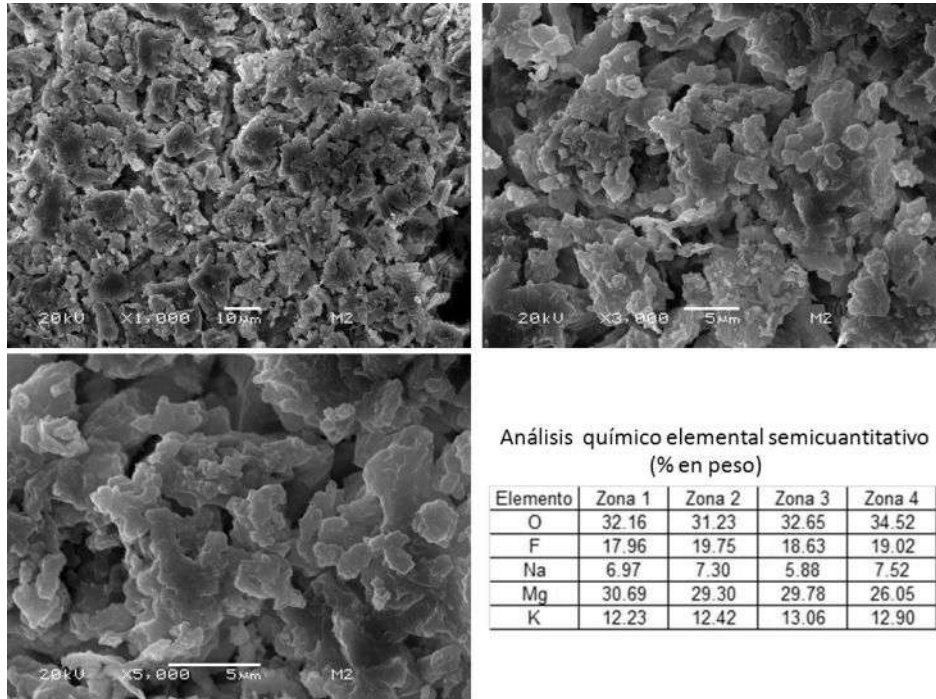


Figura 9.21. Imágenes de MEB y análisis químico de la muestra 8b-2 recubierta con Au, tratamiento térmico a 500°C: se aprecia que los aglomerados grandes han disminuido y que su tamaño se ha ido homogeneizando.

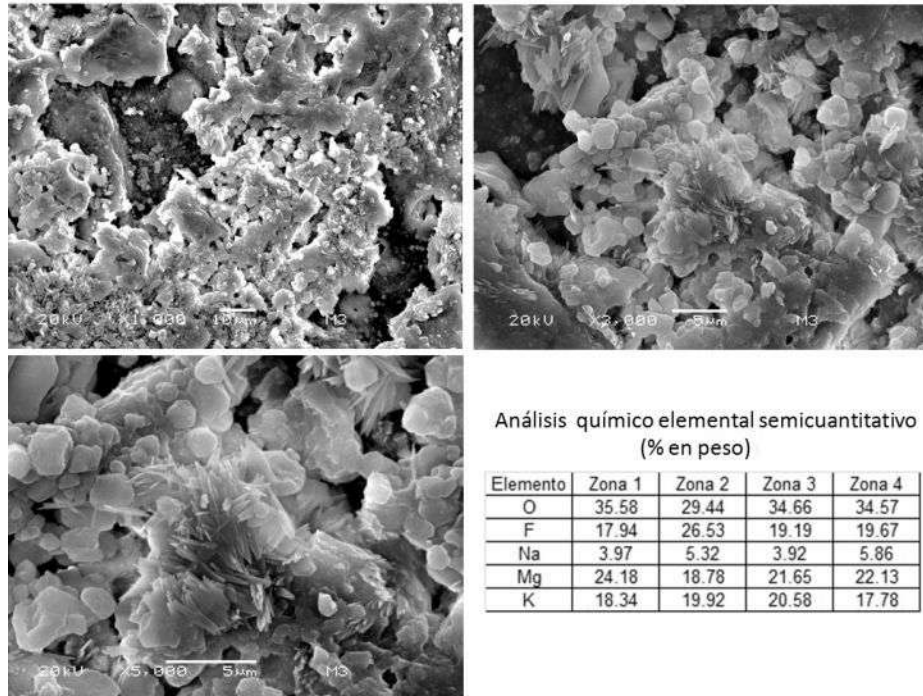


Figura 9.22. Imágenes de MEB y análisis químico de la muestra 8b-3 recubierta con Au, tratamiento térmico a 550°C: se observa la formación de nuevos núcleos de alguna fase, posiblemente $KMgF_3$.

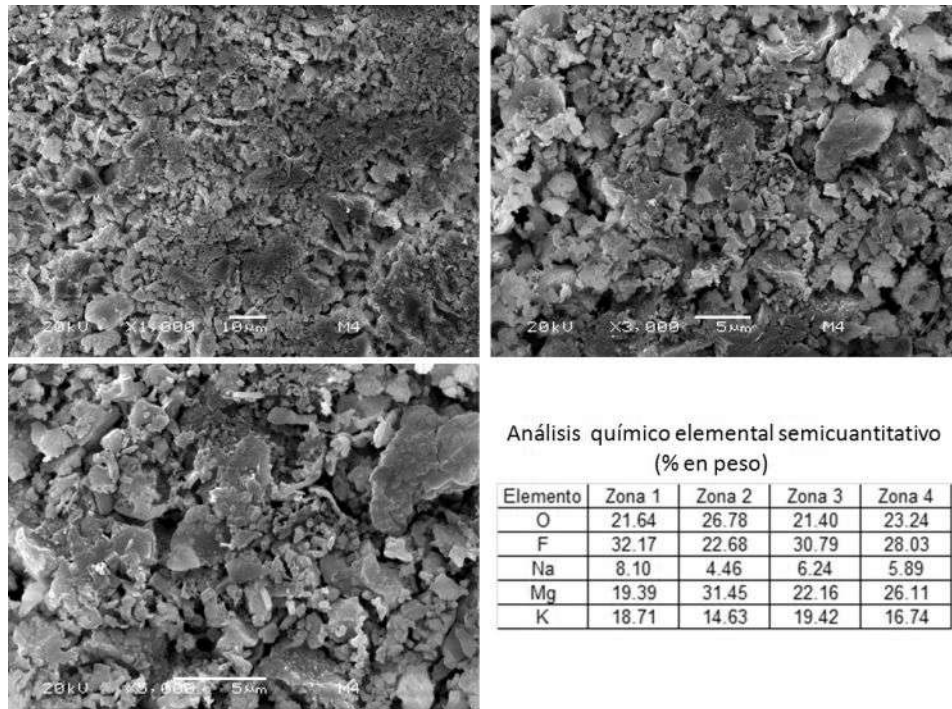


Figura 9.23. Imágenes de MEB y análisis químico de la muestra 8b-4 recubierta con Au, tratamiento térmico a 600°C: se puede apreciar una homogeneización de la morfología del material y del tamaño de aglomerado.



Tabla 9.3. Tamaño de aglomerado de MEB.

Muestra	8b-1 (STT)	8b-2 (500°C)	8b-3 (550°C)	8b-4 (600°C)
Mediciones (nm)	1,522.85	2,079.01	1,599.65	327.22
	2,777.93	539.724	1,270.46	277.769
	2,208.63	650.821	568.168	484.372
	2,162.90	797.584	508.184	374.352
	2,599.48	715.364	477.841	452.436
	2,039.20	1,127.95	965.518	319.921
	1,999.60	654.44	992.857	398.792
	1,969.38	825.714	833.333	319.921
	2,331.91	589.905	656.863	404.671
	1,799.64	878.383	532.397	484.372
	2,056.38	913.532	517.397	414.285
	986.842	926.369	925.548	682.703
	857.79		589.923	619.841
	530.412			596.54
				748.705
Promedio	1,845.92	891.57	802.93	460.393333
Desv. Est.	654.964989	409.097427	341.6768716	142.602965

En la tabla 9.3 se observa la tendencia a la fragmentación de los aglomerados a medida que la temperatura de tratamiento térmico se incrementó, la homogeneidad de tamaño fue incrementando, y esto es reflejado en el decrecimiento de la desviación estándar.

Las tablas de análisis químico de las imágenes de MEB se unieron y se promediaron los valores con el fin de realizar la comparación de manera práctica (tabla 9.4).

Tabla 9.4. Análisis químico del microscopio electrónico de barrido, valores promedio.

	ST	500°C	550°C	600°C
% peso O	37.8575	32.64	33.5625	23.265
% peso F	21.095	18.84	20.8325	28.4175
% peso Mg	29.91	28.955	21.685	24.7775
% peso K	9.385	12.6525	19.155	17.375

Se puede observar en la tabla 9.4 que con el tratamiento térmico se disminuye la presencia de oxígeno y se segrega el magnesio de las partículas, mientras que el fluor y el potasio tienen mayor presencia en la fase analizada.

Para el análisis de respuesta termoluminiscente de las muestras 8b, se utilizó un lector TL Harshaw TL reader model 4000, perteneciente al ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares). Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico de borrado por 30 min a 300°C en atmósfera oxidante, posterior a esto, se metieron en unas cápsulas de polímero y se irradiaron con 10 Gy durante 4 minutos. Inmediatamente, se realizó la lectura en el lector TL (Figura 9.24), integrando desde temperatura ambiente hasta 200°C, con una velocidad de calentamiento de 2K/s y flujo continuo de N₂.

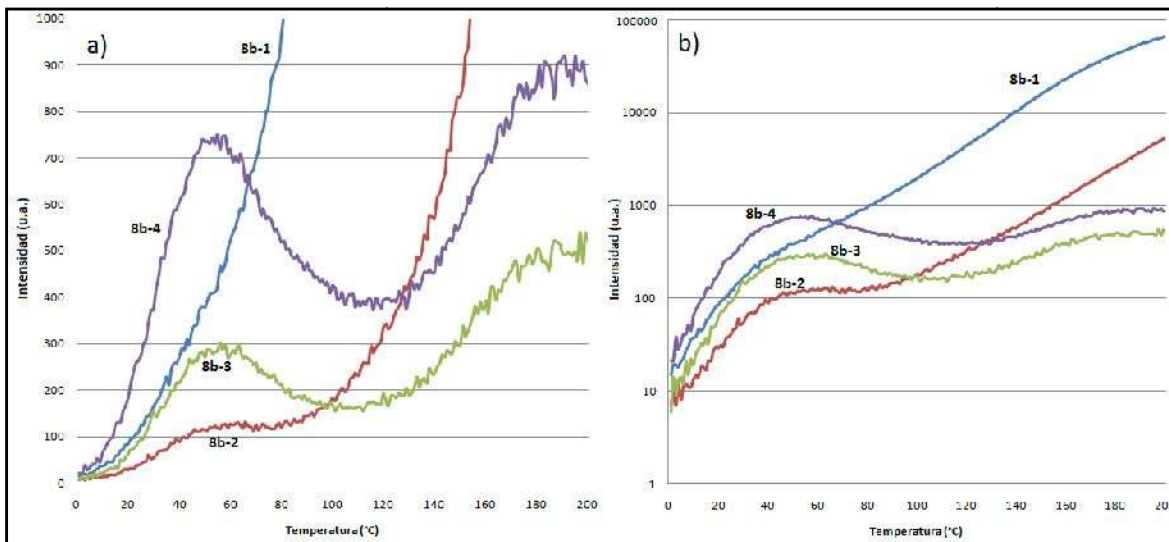


Figura 9.24. Curva de brillo de la prueba 8 en escala lineal (a) y semilogarítmica (b).

La muestra que reveló mayor respuesta TL fue la que recibió mayor temperatura de tratamiento térmico, y la que prácticamente no reflejó respuesta fue la que no tuvo tratamiento térmico. Para que se pueda afirmar que existe respuesta TL, la gráfica deberá de contener por lo menos un máximo, el cual indica que existen defectos o impurezas en el material que actúan como trampas de electrones.



9.9. Experimento #9

9.9.1. Síntesis de $KMgF_3:Tb$ vía microondas

Se procedió a realizar la síntesis vía microondas agregando cloruro de terbio al reactor, debido a su solubilidad en medio acuoso, utilizando las mismas condiciones y precursores de la prueba 8b. Se realizaron tres síntesis; 10 minutos a 200°C (9a), 15 minutos a 200°C (9b) y 20 minutos a 200°C (9c). Las tres con un calentamiento inicial de 100°C durante 2 minutos y 150°C durante 2 minutos.

Tomando como base los resultados del experimento #8, se dividió en mitades cada muestra y se realizó tratamiento térmico de 600°C durante 2 horas a una mitad, y 700°C a la otra mitad (tabla 9.5).

Tabla 9.5. Tratamiento térmico de la prueba 9.

Muestras	9a-1	9b-1	9c-1	9a-2	9b-2	9c-2
Temperatura	600°C			700°C		
Tiempo	2hr					

9.9.2. Caracterización

Las muestras se irradiaron con 10 Gy de una fuente de ^{60}Co durante 4 minutos, inmediatamente se realizó el análisis en el lector TL del ININ. Se obtuvieron las curvas de brillo para el análisis de respuesta termoluminiscente de las muestras con tratamiento térmico a 600°C (figura 9.25) y un gráfico aparte de las muestras con tratamiento térmico a 700°C. (figura 9.26)

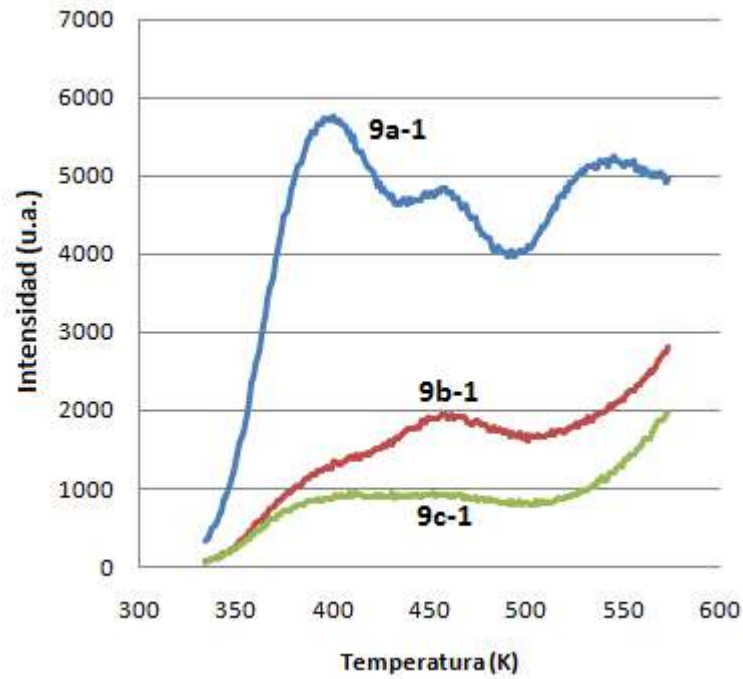


Figura 9.25. Curva de brillo de las muestras con tratamiento térmico de 600°C.

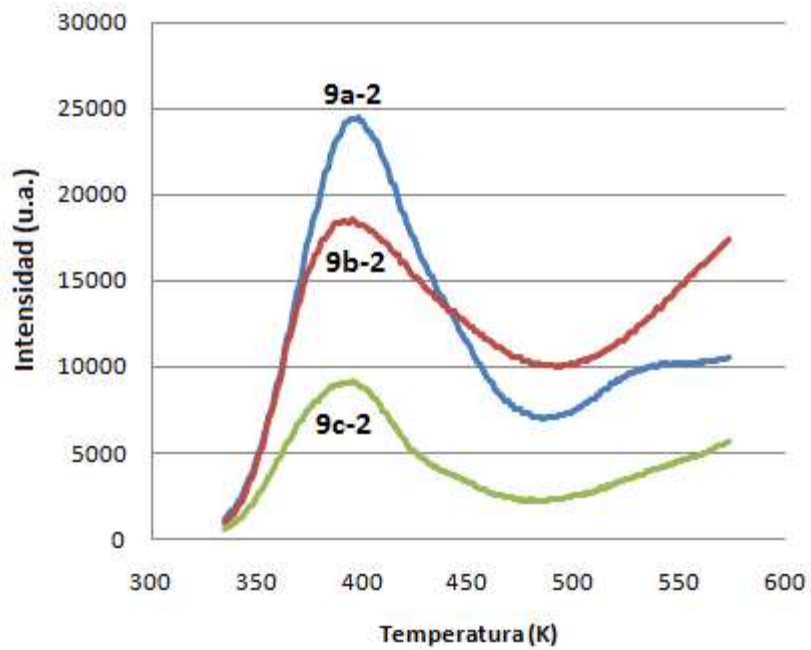


Figura 9.26. Curva de brillo de las muestras con tratamiento térmico de 700°C.

Las curvas de brillo indican que la impurificación con terbio incrementó notablemente la respuesta termoluminiscente del material. De igual manera, el incremento de temperatura de 600°C a 700°C dio como resultado una gran mejoría en la respuesta termoluminiscente, debido al incremento de defectos en el material. La muestra con mejor resultado fue la 9a-2, alcanzando casi 25,000 u.a. en su máximo.

Se realizó un análisis de difracción de rayos X a las muestras que obtuvieron mayor termoluminiscencia; 9a-2, 9b-2 y 9c-2 (figura 9.27).

Con microscopía electrónica de barrido, se obtuvo el análisis de tamaño de aglomerado y morfología de las muestras 9a-2, 9b-2 y 9c-2 (figuras 9.28, 9.29 y 9.30).

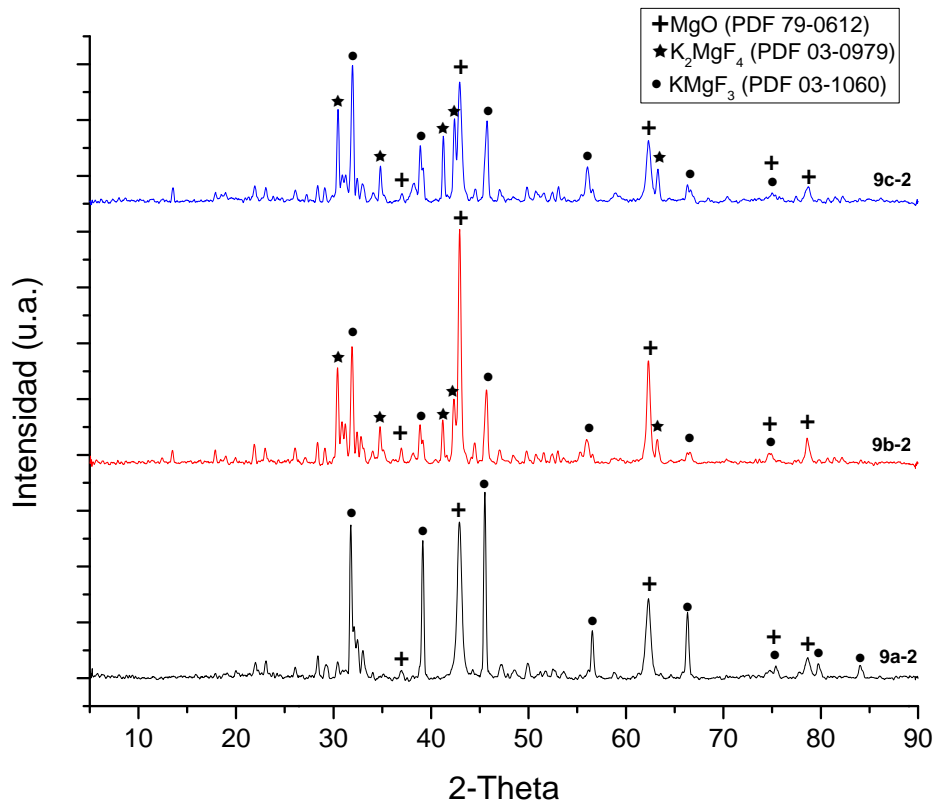


Figura 9.27. Difractogramas de las muestras 9a-2, 9b-2 y 9c-2. La muestra 9a-2 adquirió KMgF_3 acompañado de MgO como subproducto. Las muestras 9b-2 y 9c-2 presentan KMgF_3 , MgO y K_2MgF_4 .

Se realizó el análisis de tamaño de aglomerado de las muestras, las mediciones fueron realizadas en el software Lince, y los valores promedio pueden apreciarse en la tabla 9.6.

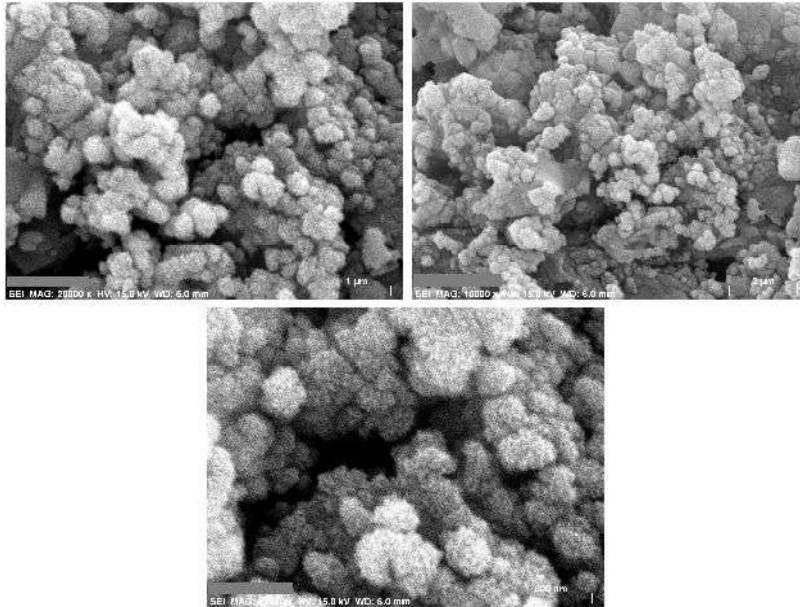


Figura 9.28. Imagen de MEB de la muestra 9a-2, tratamiento térmico a 700°C: se observa una tendencia a la formación de partículas esféricas de tamaño homogéneo.

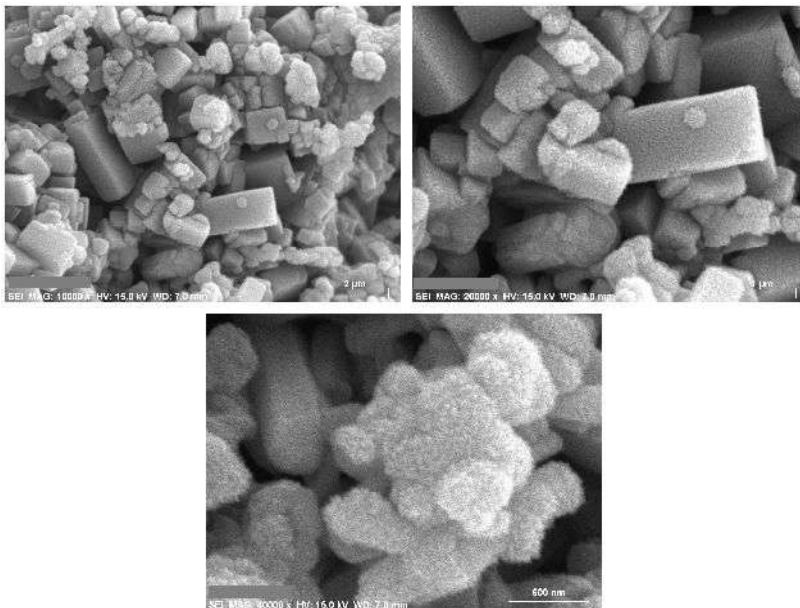


Figura 9.29. Imagen de MEB de la muestra 9b-2, tratamiento térmico a 700°C: se observan partículas tetragonales, posiblemente de K_2MgF_4 , y gran cantidad de MgO, entre partículas de menor tamaño y de forma redonda.

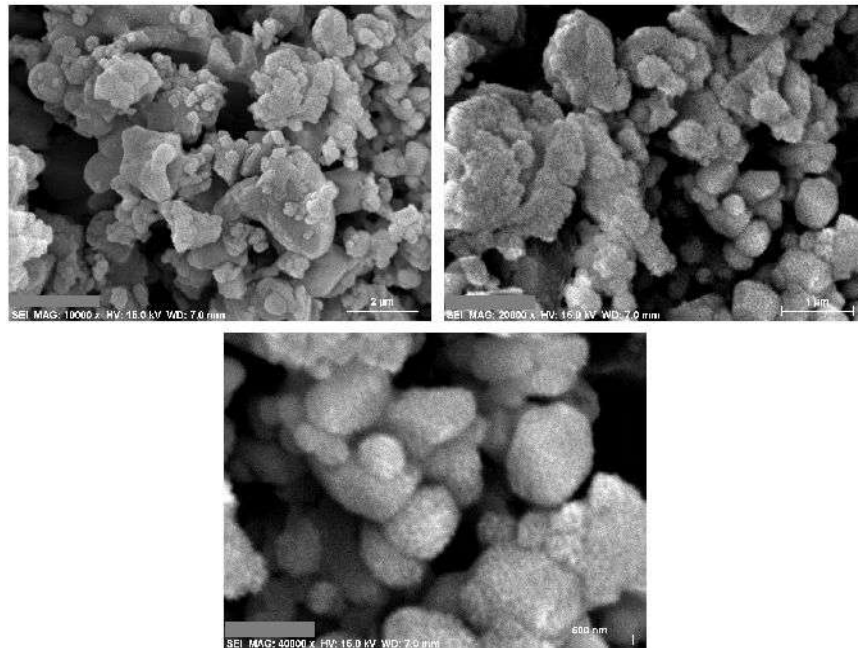


Figura 9.30. Imagen de MEB de la muestra 9c-2, tratamiento térmico a 700°C: se observa una mayor aglomeración de partículas redondas y otras que posiblemente sean una mezcla de fases.

Tabla 9.6. Tamaño de aglomerado de MEB.

Muestra	9a-2 (700°C)	9b-2 (700°C)	9c-2 (700°C)
Mediciones (nm)	187.295	471.743	393.444
	156.448	217.758	209.216
	99.594	454.842	275.554
	122.159	437.058	266.375
	104.791	391.689	179.180
	111.740	357.688	221.171
	114.195	284.584	569.479
	106.716		274.660
	105.128		163.042
			374.189
Promedio	123.118444	373.6231429	292.6314
Desv. Est.	29.4140654	94.0303195	123.1496967

En la tabla 9.6 puede observarse que el promedio de las tres muestras es menor que los mostrados en la tabla 9.3, perteneciente al experimento #8. El tamaño de aglomerado, de igual manera, se homogeniza al incrementarse la temperatura, dado que la desviación estándar decrece con la temperatura.

En conjunto con las micrografías, se realizaron los análisis de EDS para corroborar la incorporación del terbio dentro de la matriz. Los EDS de las tres muestras presentaron la misma incorporación de terbio. Se expone el EDS de la muestra 9a-2, la cual presentó mayor respuesta TL. (figura 9.31)

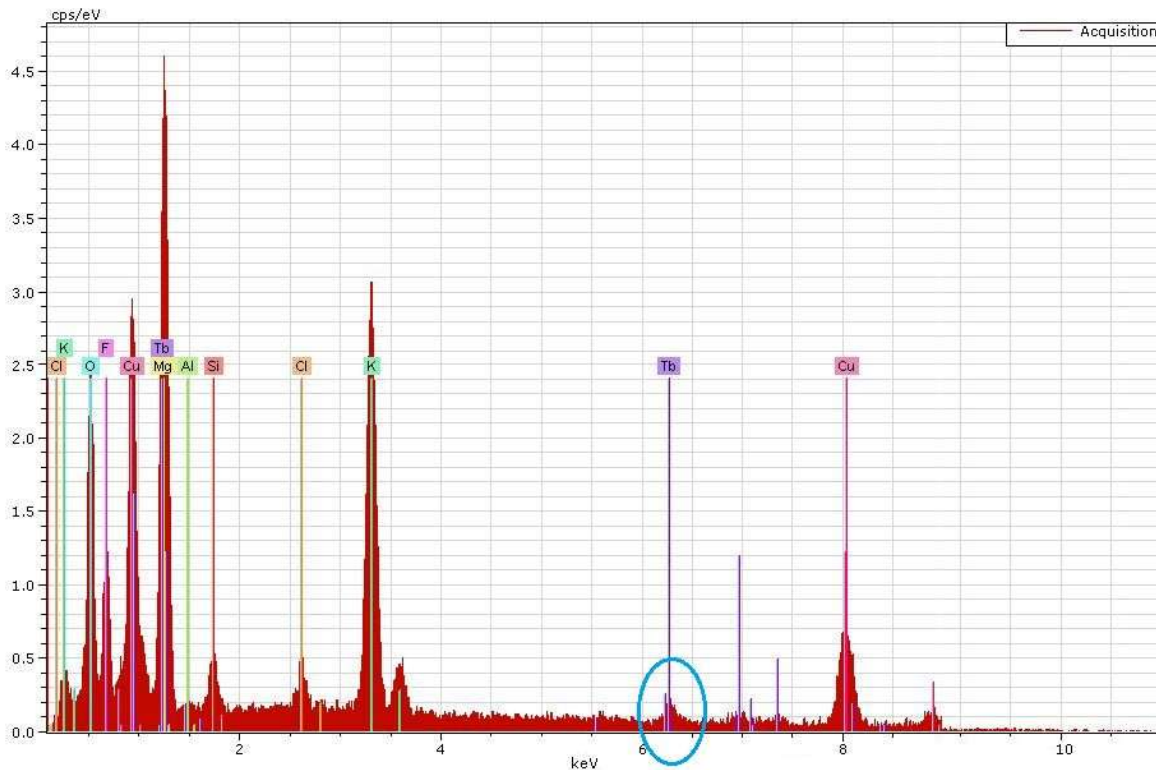


Figura 9.31. EDS de la muestra 9a-2, se aprecia la presencia de terbio dentro del material.

Al haberse obtenido una termoluminiscencia incrementada en estas muestras, se procedió a evaluar los posibles cambios causados por un incremento de temperatura con un análisis termogravimétrico (figuras 9.36, 9.37 y 9.38).

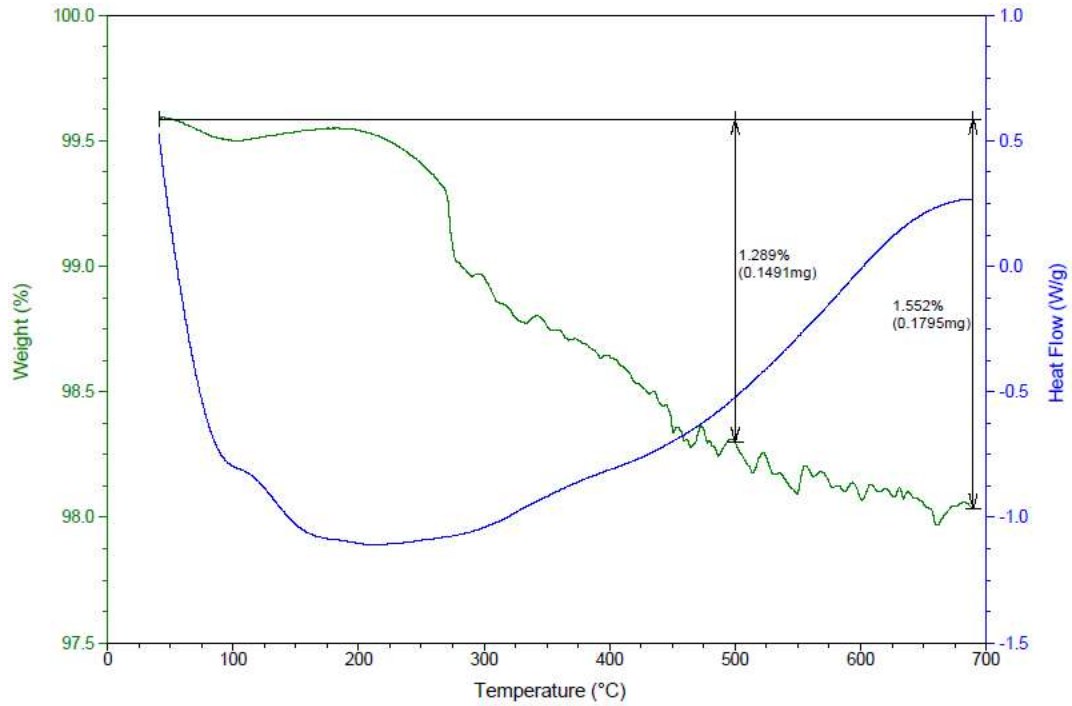


Figura 9.36. Termograma de la muestra 9a-2. A 500°C de registró una pérdida de 1.289% de masa. A 700°C se registró una pérdida de 1.552% de masa.

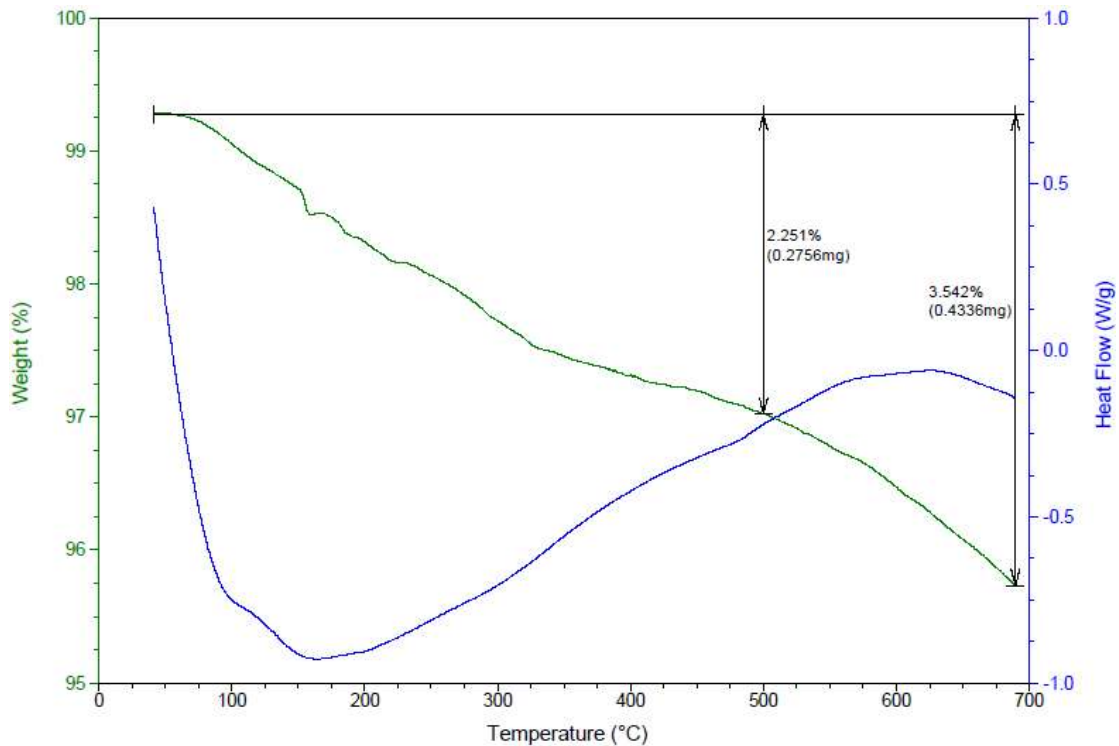


Figura 9.37. Termograma de la muestra 9b-2. A 500°C de registró una pérdida de 2.251% de masa. A 700°C se registró una pérdida de 3.542% de masa.

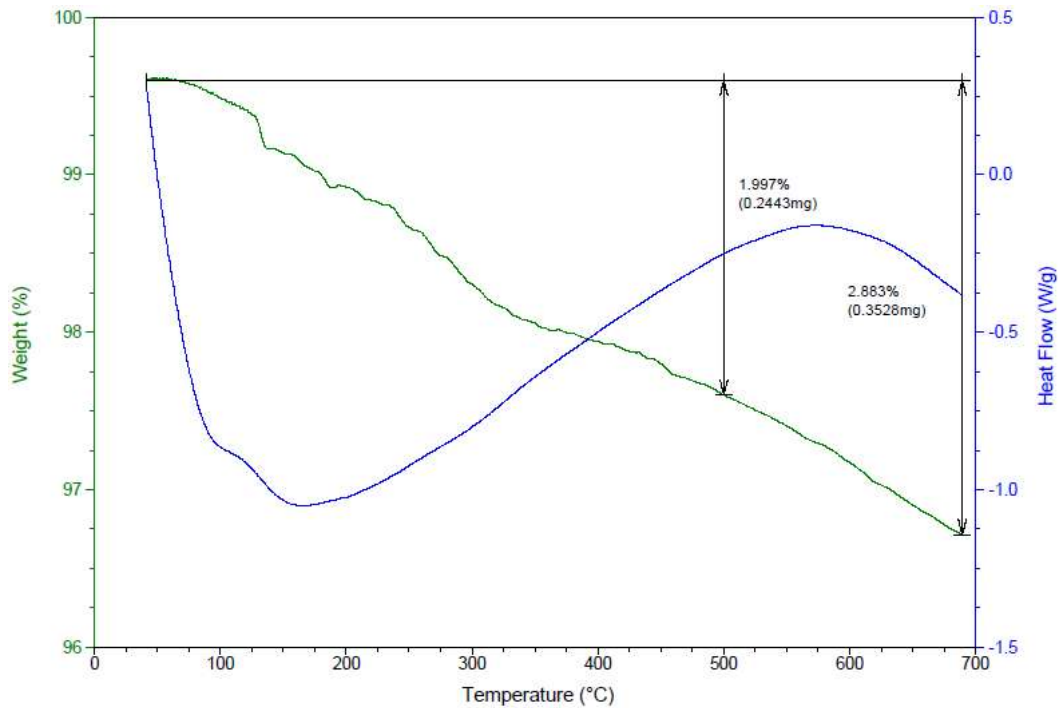


Figura 9.38. Termograma de la muestra 9c-2. A 500°C se registró una pérdida de 1.997% de masa. A 700°C se registró una pérdida de 2.883% de masa.

El análisis de termogravimetría comprobó que las tres muestras tienen alta estabilidad térmica. A una temperatura cercana a 100°C, se observó una discontinuidad en la línea de flujo de calor, esto muy posiblemente es indicador de que las muestras contenían agua adsorbida, la cual se evaporó. Además, podría ser esta el total de la pérdida de masa registrada, debido a que las tres muestras ya habían sido sometidas a un tratamiento a 700°C.



10. ANÁLISIS DE RESULTADOS

- La adición de ácido mineral y ácido oleico en la preparación del precursor de magnesio y en la síntesis dentro del reactor de microondas, respectivamente, llevaron al material a la neutralización e inhibieron la formación de hidróxido de magnesio en el producto final.
- El reactor de microondas Monowave 300 es un equipo que sigue cuidadosamente cada uno de los parámetros previamente computados. Sin embargo, debido a que se lleva a cabo en un vial presurizado, no fue posible realizar un calentamiento superior a los 200°C para esta investigación, debido a que al superarse esta temperatura la presión dentro del vial incrementa rápidamente hasta el límite permitido por el equipo, ocasionando que el reactor se apague automáticamente.
- El tratamiento térmico de 600°C y 700°C continuó el crecimiento de las fases cristalinas y provocó la obtención e incremento de cantidad de la fase KMgF_3 , debido a que esta fase requiere una mayor temperatura o un mayor tiempo de reacción para poder formarse. Un incremento de temperatura no pudo llevarse a cabo en el reactor de microondas y un elevado tiempo (horas o días) de reacción en el reactor no fue viable debido a que se tiene que monitorear la presión en todo momento.
- En las micrografías de MEB, puede observarse que en la muestra sin tratamiento térmico existe una fase totalmente distinta a las muestras que tuvieron tratamiento térmico. Dicha fase posiblemente haya estado en transición de fase y fue continuada con el tratamiento térmico.
- Utilizando los factores y los resultados del experimento #9, representados en la Tabla 10.1, se realizó un análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo (Tabla 10.2), en donde se puede apreciar que la temperatura de tratamiento térmico influye significativamente en la respuesta termoluminiscente



del material ($F >$ valor crítico para F). El tiempo de permanencia no tiene un valor significativo que afecte en la variable de respuesta ($F <$ valor crítico para F).

Tabla 10.1. Resultados de respuesta TL medidos en el experimento #9 con dos factores.

		Tiempo en el reactor de microondas		
		10 min	15 min	20 min
Temperatura de tratamiento térmico	600°C	5762 u.a.	1952 u.a.	950 u.a.
	700°C	24460 u.a.	18241 u.a.	8964 u.a.

Tabla 10.2. Análisis de varianza.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	G.L.	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Temperatura de T.T.	308181000.17	1	308181000.17	19.63	18.51
Tiempo en el reactor	103108924.33	2	51554462.17	3.28	19.00
Error	31404460.33	2	15702230.17		
Total	442694384.83	5			

- La muestra 8b-4 mostró en su curva de brillo un máximo en 750 u.a. (figura 9.24), la muestra 9a-1 alcanzó en su máximo 5500 u.a. (figura 9.25). Ambas muestras fueron sintetizadas en las mismas condiciones dentro del reactor y recibieron tratamiento térmico a 600°C, la diferencia radica en que la primera fue sin impurificar, y la segunda se impurificó con terbio. Con esto se confirma que gran parte del terbio se incorporó en el material y aumentó su respuesta TL en un 600%, aproximadamente.
- El mejor compuesto dopante para la síntesis solvotérmica en el reactor de microondas fue el cloruro de terbio, gracias a su solubilidad en medio acuoso. Se comprobó su incorporación con el análisis de las curvas de brillo y gráficas de EDS. Tomando como base las reglas de Hume-Rothery de solubilidad en estado sólido, basta con que se cumpla una de las cuatro reglas para que exista solubilidad parcial.

La diferencia entre radios atómicos debe ser inferior al 15% para que se cumpla una regla. El terbio tiene una diferencia de radio atómico de 9.6% respecto al magnesio, lo cual indica que el terbio puede ocupar el sitio del átomo de magnesio dentro de la estructura de KMgF_3 (Figura 10.1) y poder existir solubilidad parcial.

- El análisis de TGA mostró que el material tienen un alto grado de estabilidad térmica y además presentan reducción de masa debido a la humedad por adsorción, lo cual indica que este material debe mantenerse aislado del ambiente una vez se haya sintetizado.
- La muestra que obtuvo mejores resultados fue la 9a-2 (muestra de menor tiempo de reacción en el reactor de microondas del experimento #9), teniendo una respuesta TL mayor. Un elevado tiempo de reacción en el reactor de microondas no es recomendable.

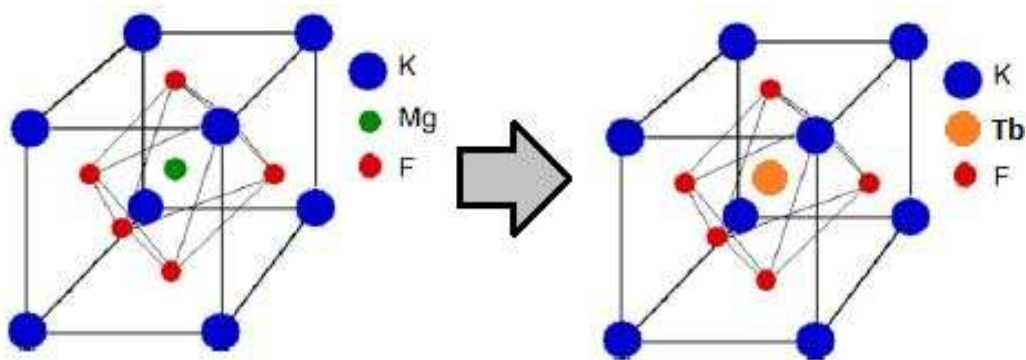


Figura 10.1. Impurificación sustitucional de terbio en la celda unitaria de KMgF_3 .

- Comparando la respuesta TL de la muestra 9a-2 (figura 9.26), con el trabajo de Gonzalez *et al* 2005 (figura 10.2), se observa que la respuesta TL de la muestra 9a-2 es dieciséis veces menor. Se deberá comprobar si es a causa de la presencia de MgO .

- Se realizó un análisis de cuantificación de fases con refinamiento rietveld en el programa Maud (Materials Analysis Using Diffraction) (tabla 10.3), se puede deducir que el K_2MgF_4 es una fase que influye negativamente en la respuesta TL, dado que se encuentra en mayor cantidad en la muestra con menor respuesta TL. Además, en las fases cúbicas ($KMgF_3$ y MgO) es más fácil crearles defectos en su estructura al tener una mayor cantidad de planos equivalentes, a diferencia del K_2MgF_4 , el cual tiene una estructura tetragonal, la cual tiene mayor número de planos cristalográficos equivalentes, dando como resultado mejor respuesta TL la muestra que no contiene K_2MgF_4 .

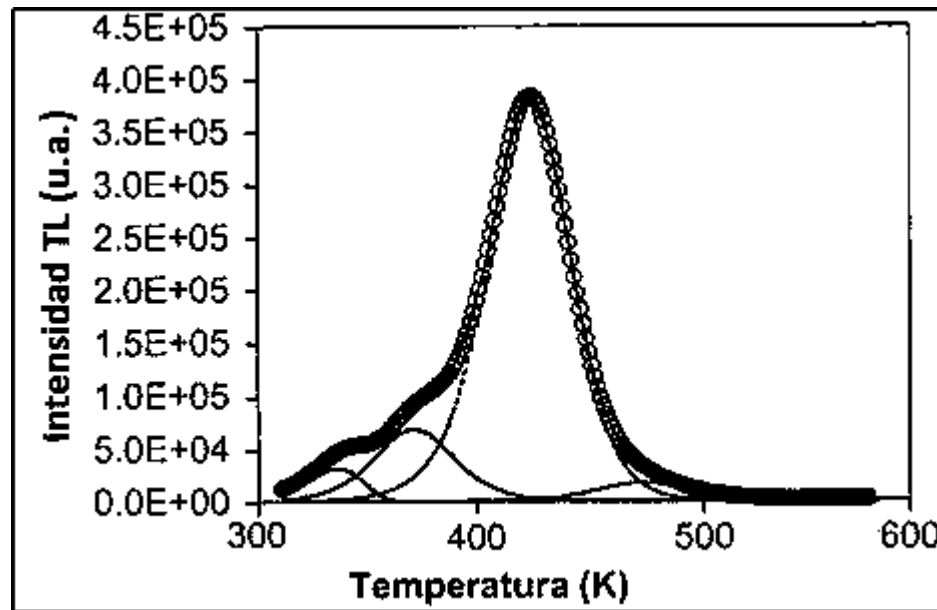


Figura 10.2. Curva de brillo de $KMgF_3:Lu$. (Gonzalez et al 2005)

- Utilizando la ecuación de Scherrer, se determinó el tamaño promedio de cristalito de cada fase presente en las muestras (tabla 10.4). Se observa que el tamaño de cristalito de todas las fases presentes no tienen una variación a considerar y, por consecuencia, no tiene influencia en los resultados de termoluminiscencia.



Tabla 10.3. Cuantificación de fases por refinamiento rietveld.

Muestra	Fase	%masa fases cristalinas	%masa fases cristalinas + amorfas
9a-2	KMgF ₃	64.2 (1.5)	51.8 (1.2)
	MgO	35.8 (2.1)	28.8 (1.7)
			19.4 (3.3)
9b-2	KMgF ₃	18 (3)	15.3(2.6)
	MgO	48.5(1)	41.3(0.9)
	K ₂ MgF ₄	33.6(3.1)	28.6(2.6)
			14.7(2.9)
9c-2	KMgF ₃	26.1(3.7)	20.3(2.9)
	MgO	32.4(1.7)	25.3(1.3)
	K ₂ MgF ₄	41.5(4.3)	32.4(3.4)
			22(3.4)

Tabla 10.4. Tamaño de cristalito por ecuación de Scherrer.

Muestra	9a-2	9b-2	9c-2
KMgF ₃	41.6467nm	41.67nm	50.16nm
MgO	27.54nm	35.47nm	35.47nm
K ₂ MgF ₄	-	49.56nm	61.96nm



11. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanocristales de la fase KMgF_3 vía microondas con ayuda de un tratamiento térmico en una mufla. A la muestra se le logró incorporar el terbio, utilizándolo como cloruro, el cual incrementó considerablemente la respuesta termoluminiscente.

El incremento de tiempo de permanencia en el reactor de microondas favorece la formación de K_2MgF_4 , el cual muy posiblemente es un compuesto que inhibe la emisión TL.

La impurificación con terbio y una mayor temperatura de tratamiento térmico incrementan significativamente la respuesta TL del material. Sin embargo, se deberá buscar la manera de optimizar el procedimiento con el fin de incrementar la pureza del producto, y así, poder obtener un material con respuesta TL similar o superior al mismo obtenido por método solvotérmico y fusión de precursores.



12. RECOMENDACIONES

- Al haber la presencia de óxidos de magnesio y potasio en las muestras donde se obtuvo KMgF_3 , se recomienda que el tratamiento térmico se realice en atmósfera inerte, caracterizar y realizar pruebas de termoluminiscencia.
- Realizar el análisis de respuesta TL variando la concentración de cloruro de terbio y analizar el grado de incorporación realizando análisis de EDS.
- Se hace la recomendación de utilizar alguna técnica para conocer con precisión la posición del átomo de terbio en la estructura; superficial o intersticial. Se puede utilizar espectroscopía Raman, la cual proporciona información química y estructural de casi cualquier material. También puede utilizarse UV-Vis por reflectancia difusa, ya que proporciona información sobre el entorno de las especies en el material.
- Modificar la proporción de la oleilamina y ácido oleico para observar si existe una influencia a considerar en el producto final.



13. DOCUMENTOS CONSULTADOS

Ahmed S. N. (2007) "Physics and Engineering of Radiation Detection", Academic Press Inc. Published by Elsevier, First edition pp. 1.

Atkins P. W. y Jones L. L. (2006) "Principios de química: los caminos del descubrimiento", editorial Médica Panamericana S.A. pp. 84, 85, 196, 197.

Azorín N. J. (1997) "Introducción a la Física Nuclear", Ediciones Científicas AZVEG, México, D.F pp. 55, 59, 74, 81, 82.

Azorín N. J, Rivera M. T, Furetta C y Sanipoli C (2003) "Caracterización dosimétrica termoluminiscente de la perovskita KMgF_3 activada con lantano", Energía Nuclear y Seguridad Radiológica: Nuevos Retos y Perspectivas, XIV Congreso anual de la SNM/XXI, Guadalajara, Jalisco, México.

Azorín N. J. y Azorín V. J. C. (2010) "Protección Radiológica", Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, primera edición, México, D.F pp. 13, 53-55, 61, 71, 91, 97-99, 117-126.

Emeléus H. J. y A. G. Sharpe (1975) Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Volume 17, Academic Press, Inc (London), Elsevier, pp.5

Ferrer G. C. y Amigó B. V. (2003) "Tecnología de Materiales", editorial Universidad Politécnica de Valencia, España pp. 190.

Finestres Z. F. (2012) "Protección en radiología odontológica", Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, España pp. 57, 58.

Freire M y Boyde A, (1995) "Stereoscopic and biplanar microphotography of Golgi neurons: a correlative study using conventional and direct-image confocal microscopies", Journal of Neuroscience Methods, Vol. 58, pp. 109-116.

Fultz B. y Howe J. (2012) "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials" Springer pp. 59.

Furetta C. (2003) "Handbook of Thermoluminescence", World Scientific Publishing, Physics Department, Rome University "La Sapienza" Italy. pp. 422 - 426.

GMP (2013) Glosario de Microscopía Electrónica, Criminalística, Ministerio Público de la República Bolivariana de Venezuela,
<http://criminalistica.mp.gob.ve/site/?m=CBQTGQoTGRjUCQoZBhERCg==&CW=1tnZ>
(Accesada en diciembre de 2014).



Gonzalez P. R., Furetta C., Cruz Z. E. (2005) "The thermoluminescence (TL) kinetics parameters of the perovskite-like KMgF_3 activated by lutetium impurities" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243 349-353.

Hayes B. L. (2002) "Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light", CEM Publishing, Matthews, North Carolina pp. 11-18, 163-164.

Joseph D. D, Madhusoodanan U, Annalakshmi O, Ramasamy P (2014), "TL and PL Studies On Cubic fluoroperovskite Single Crystal (KMgF_3 : Eu^{2+} , Ce^{3+})", *Solid State Physics AIP Conf. Proc.* 1591, 1228-1229 (2014); doi: 10.1063/1.4872912.

Kapoor S. S. y Ramamurthy V. S. (2005) "Nuclear Radiation Detectors" New Age International (P) Ltd., Publishers, Ansari Road, Daryaganj, New Delhi, India pp. 1.

L'Annunziata M. F. (2007) "Radioactivity: Introduction and History", editorial Elsevier, pp. 1-2.

Li Y, Pan K, Wang G, Fan N y Miao X (2011), "Synthesis and photoluminescence properties of perovskite KMgF_3 :Eu nanocubes", *Journal of Materials Research / Volume 26 / Issue 22 / 2011*, pp 2867-2870.

Macak J.M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P., (2007) "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 11, p.p 3–18.

Madhusoodanan U, Jose M. T, Indira R y Gundu Rao T K (2009) "Luminiscence studies in KMgF_3 :Eu,Ag", *Indian Journey of Pure & Applied Physics*, Vol. 47, June 2009, pp 459-460.

Mettler F. A. y Guiberteau M. J. (2012) "Essentials of Nuclear Medicine Imaging", Elsevier Saunders, Philadelphia, PA pp. 7-15.

Moon J, Kemell M, Park B, Suominen A, Mäkilä E, Punkkinen R, Hedman H.P., Kim H, Lassila L.V., Tuominena A, (2013) "The correlation between the interference colour and growth procedure of anodic titanium dioxide nanotube arrays", *Coloration Technology*, Vol. 130, p.p 1–7.

Nukeworker (2007) <https://www.nukeworker.com/study/hp/tlds/tlds.shtml> (accesada en agosto 2015).

Oberhofer M. y Scharmann A. (1981) "Applied Thermoluminescence Dosimetry", ISPRA Courses, Published for the Commission of the European Communities by Adam Hilger, pp. 11.



Quan Z., Yang P., Li Ch., Yang J., Yang D., Jin Y., Li H., Lin J. (2009) "Shape and Phase-Controlled Synthesis of KMgF_3 Colloidal Nanocrystals via Microwave Irradiation", *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 4018-4025.

Ramaiah K. S. (2013) "Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials: Growth and Characterization of $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})(\text{SSe})_4$ Thin Films and Their Solar Cells", Elsevier Inc., pp. 48.

Reyes D, Rodríguez G, Espinosa M.E., Cab C, de Coss R, Oskam G, (2008) "Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*", Vol. 19, p.p 145605.

Ruinian H., Jicheng Y., Huiming J. y Chunshan S. (2006) "Mild solvothermal synthesis and luminescent properties of the complex fluorides $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ and $\text{KZnF}_3:\text{RE}$ (RE = Eu, Ce)", *Journal of Alloys and Compounds* 432 (2007) 253–257

Ruinian H., Zhihong J., Demin X. y Chunshan S. (2002) "Solvothermal synthesis of the complex fluorides KMgF_3 and KZnF_3 with the Perovskite structures", *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 1189-1195.

Sahnouna M., Zbiria M., Daula C., Khenatab R., Baltacheb H., Drizb M. (2005) "Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF_3 ", Published in *Materials Chemistry and Physics* 91: 185-191.

Sabol J. y Weng B. (1995) "Introduction to Radiation Protection Dosimetry", World Scientific, pp. 66-103.

Sharma K. G., Singh N. S., Devi Y. R., Singh N. R. y Singh Sh. D. (2012) "Effects of annealing on luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and its thermoluminescence study" *Journal of Alloys and Compounds* 556 (2013) 94–101

Sharma S. K. (2008) "Atomic and Nuclear Physics", Dorling Kindersley, New Delhi, India pp. 197.

Sierra A. I., Pérez Q. D., Gómez R. S, Morante Z. S. (2009) "Análisis Instrumental, Volume 1", editorial Netbiblo, La Coruña, España pp. 207-209.

SNM (2012) Sociedad Nuclear Mexicana A.C. http://sociedadnuclear.org.mx/wp-content/uploads/2012/02/tema-6_16feb2012.pdf (Accesada en noviembre de 2013).

Somaiah K. y Veeresham P. (1991) "Thermally Stimulated Luminescence of K_2MgF_4 " *Cryst. Res. Technol.* 26 1991 2 K29- k33

UCSF (2012) University of California, San Francisco "Radiation protection handbook" pp. 6, 8.



Ugemuge N S, Dhopte S M, Muthal P L y Moharil S V (2012) "Solid-state metathesis of $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 2012, Vol. 21, No 3, pp 162-166.

UNSCEAR (2008) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation "Sources and Effects of Ionizing Radiation, Vol. 1: Sources, Annex A: Dose assessment methodologies", New York, USA pp. 21.

Vázquez N. G. y Echeverría O. (2000) "Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas", Universidad Autónoma de México, Facultad de Ciencias. pp. 93.

Wang W., Liu X., Zhang J., Ji Y., Jiang N., Ma B., Wang X., Liu L. (2013) "A facile way to synthesis KMgF_3 and its luminescent property with Eu doping" *Inorganic Chemistry Communications* 33 (2013) 165–169.

Wu J., Yan H., Zhang X., Wei L., Liu X. y Xu B. (2008) "Magnesium hydroxide nanoparticles synthesized in water-in-oil microemulsions" *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 167–171

Zhu G. X., Li Y. D., Lian H. Z., Yan J. H. y Wang X. Q. (2008) "Synthesis and fluorescence properties of cerium- KMgF_3 through a solvothermal process", *Chinese Chemical Letters* 20 (2009) 106–110

Ziessman H. A., O'Malley J. P., Thrall J. H. (2007) "Medicina nuclear: los requisitos en radiología", ElsevierMosby, tercera edición, Madrid, España pp. 34, 35.