Respuesta termoluminiscente de los compuestos de MgB₄O₇:Dy y MgB₄O₇:Dy,Na ante rayos gamma y neutrones.

Carina Oliva Torres-Cortés¹, Héctor René Vega-Carrillo² Luis Hernández-Adame³, Antonio Baltazar-Raigosa¹.

¹ Programa de Doctorado en Ingeniería y Tecnología Aplicada. Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas Av. Ramón López Velarde No. 801, Zacatecas, Zac., México.

² Unidad Académica de Estudios Nucleares. Universidad Autónoma de Zacatecas C. Ciprés No. 10, Fracc. La Peñuela, C.P. 981000, Zacatecas, Zac., México.

³CONACyT-Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR). Instituto Politécnico Nacional No. 195, Playa Palo de Santa Rita Sur 23090, La Paz, B.C.S., México.

Resumen

El MgB $_4O_7$ es un borato que dopado con tierras raras y elementos alcalinos ha sido reportado para aplicaciones en el campo de dosimetría, como un excelente TLD; por su alta sensibilidad, Z_{eff} cercano al del tejido biológico y bajo desvanecimiento. El MgB₄O₇:Dy es utilizado como detector oficial de neutrones en el Instituto de Ciencia Nuclear. Vinca en Belgrado, Serbia. En éste trabajo, se sintetizaron matrices termoluminiscentes de MgB₄O₇:Dy y MgB₄O₇:Dy,Na para evaluar su respuesta TL ante la exposición a ravos gamma y neutrones. El Dy fue añadido en un rango de concentraciones de 0.01-1.5 % mol de dopaje total, mientras que el Na se fijó la concentración de 0.5% mol para determinar la respuesta TL en función del dopaje. La síntesis de los fósforos se llevó a cabo mediante el método de reacción húmeda asistida por tratamiento térmico; las muestras fueron caracterizadas por técnicas de SEM y DRX para determinar el tamaño de grano y fase cristalográfica respectivamente. Para el dosimétrico, estudio las matrices termoluminiscentes fueron irradiadas por 30 min. con una fuente de ¹³⁷Cs con una energía de 0.662 MeV (A_0 = 30 mCi) y una de dosis de 6.8±0.415 mGy para evaluar su respuesta a la exposición de rayos gamma, mientras que para neutrones, se utilizó una fuente de ²⁴¹AmBe con una A_0 = 100 mCi, el tiempo de irradiación fue 17 h (dosis de 0.18±0.004 mGy). Los resultados respecto a la caracterización (SEM y DRX) mostraron que la forma de la partícula es irregular y hubo la formación de aglomerados (material en bulk). De acuerdo a DRX, no hubo la formación de una fase única, obteniendo la mezcla de fases (especificamente de MgB₄O₇ y Mg₂(B₂O₅). En relación al estudio dosimétrico, los fósforos sintetizados tienen una buena respuesta ante la exposición a rayos gammas. Las muestras co-dopadas (con Na), son las que presentan una mayor respuesta TL de hasta 88.07 nC al ser irradiadas con fotones de 0.662 MeV. En el caso de los neutrones, las muestras presentaron muy poca respuesta debido posiblemente al grado de cristalinidad de las muestras y los defectos de la matriz huésped.

Palabras clave: Síntesis; TLD; MgB4O7:Dy; MgB4O7:Dy,Na.

1.- INTRODUCCIÓN

La dosimetría de radiación es una de las aplicaciones principales de los materiales TL's [Salama *et al.*, 2018], por lo que la detección y protección de la radiación ionizante se puede realizar satisfactoriamente con éstos materiales. Al ser dopados con impurezas de tierras raras pueden provocar cambios en las características TL y mejorar propiedades, por lo que incrementan su importancia como detectores de radiación, éstos se utilizan en el monitoreo de la radiación dentro de plantas nucleares, en el área médica en radioterapias, en el control de la exposición personal y ambiental [Sanyal et al., 2017]. Cabe mencionar que la dosimetría termoluminiscente se utiliza aproximadamente en el 90% (en todo el mundo) de todos los casos de monitoreo individual del personal, que por motivos laborales se encuentra en contacto con radiación ionizante. En éste contexto, las características de un buen fósforo TL para fines de dosimetría personal, son, una curva de brillo relativamente simple que tenga un pico único a una temperatura de alrededor de 200 °C, alta sensibilidad, linealidad de la señal TL, bajo desvanecimiento y número atómico efectivo próximo al del tejido biológico (Zeff~7.5). [Paluch-Ferszt et al. 2016; Oliveira and Baffa 2016]. Los fósforos de boratos dentro de la dosimetría, son considerados como materiales luminiscentes importantes, debido a que presentan características como sinterizado simple, materia prima relativamente barata, la estructura de curva de brillo simple, el aumento en la sensibilidad a rayos gamma y a neutrones, número atómico efectivo cercano al tisular y el procedimiento de tratamiento térmico simple para la reutilización; sin embargo, es preciso mencionar que esto es gracias al uso de diferentes dopantes en la matriz huésped formada por los boratos [Cedillo del Rosario et al. 2017; Lima et al., 2016].

El MgB₄O₇ (MBO) dopado con tierras raras y elementos alcalinos, ha mostrado ser un buen TLD (dosímetro termoluminiscente), por su alta sensibilidad, curva de brillo simple, número atómico efectivo próximo al del tejido biológico (Z_{eff} =8.4) y bajo desvanecimiento [Paluch-Ferszt *et al.* 2016; Oliveira *et al.*, 2016; Furetta *et al.*, 2000]. En éste sentido, el MgB₄O₇:Dy se consideró como un material TL prometedor para dosimetría personal de rayos gamma, rayos X y neutrones, ya que el ¹⁶⁴Dy cuenta con una alta sección eficaz, similar a la que presenta el ¹⁰B [Rivera *et al.*, 2011].

Investigaciones apuntan que la síntesis de TLD's con tamaño de partícula nanométrica, tienen mejor respuesta a altas dosis. Lochab et al., [2007] reportaron la comparación de un TLD a base de MgB₄O₇:Dy con tamaño de partícula a micro y nanoescala, y concluyen que el nanomaterial tiene menor sensibilidad TL, sin embargo, presenta respuesta lineal a más altas dosis, por lo que existe un área de oportunidad pudiendo ser utilizado como detector de neutrones considerando el dopaje y el tamaño de partícula (escala nanométrica) [Lochab *et al.*, 2007]. Cabe mencionar que es utilizado como detector oficial de neutrones en el Instituto de Ciencia Nuclear Vinca, ubicado en Belgrado, Serbia [Mohandoss *et al.*, 2019]. Además, su emisión TL es 10 veces más sensible para radiación gamma, beta y neutrones que el TLD-100, que actualmente es el dosímetro comercial más empleado [Souza *et al.*, 2015]. Asimismo, el MgB₄O₇:Dy,Na ha sido punto de interés, debido a que la presencia de Na puede mejorar la formación de una fase única (en éste caso MgB₄O₇)[Omanwar *et al.*, 2013], la cual incrementa propiedades dosimétricas [Subanakov *et al.*, 2014].

Por lo tanto, el objetivo de éste trabajo fue sintetizar y caracterizar un TLD con base a MgB4O7:Dy y MgB4O7:Dy,Na que sea sensible a rayos gamma y neutrones.

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis

El método de síntesis empleado fue por reacción húmeda. Se llevó a cabo la síntesis de 13 fósforos con las siguientes concentraciones: 0.01-1.5% en mol con respecto al Dy, y en relación al Na se fijó la concentración de 0.5% en mol para todos los fósforos. Todos los reactivos y dopantes (MgO, H₃BO₃, Dy₂O₃ y Na₂CO₃) fueron disueltos y mezclados en ácido nítrico (HNO₃ 8M), para dar comienzo a la formación de la matriz huésped de MgB₄O₇, bajo el siguiente mecanismo,

$$MgO + 4H_3BO_3 \rightarrow MgB_4O_7 + 6H_2O$$

Para esto, la reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitados de capacidad volumétrica de 100 mL sobre una placa de agitación magnética (VWR Scientific 90444). La reacción se mantuvo en agitación sin generación de vórtice con un agitador magnético durante 20 min. Al finalizar este periodo, se obtuvo un fluido blanquecino y pastoso, el cual permaneció en un horno de desecación (VWR symphony 19228) durante 24 horas a 100 °C para su deshidratación. Posteriormente, para eliminar la posible acidez residual, se hicieron lavados consecutivos, (5 lavados con 20 mL de agua Milli-Q) evaporándolos en placa de calentamiento (VWR Scientific products 948001) hasta obtener un color blanquecino de la muestra a recocer. Para finalizar la etapa de síntesis, se llevó a cabo un recocido del compuesto obtenido en dos etapas; en la primera se sometió a 800 °C durante 2 h dentro de una mufla Thermocientific, seguido de 500 °C durante 1 h. Posterior a ello se recuperaron las muestras de los crisoles para enseguida someterlas a molienda en un mortero de cerámica. El polvo resultante fue almacenado para su caracterización y pruebas dosimétricas (ver Figura 1).



Figura 1. Esquema del proceso de sinterizado de los fósforos de MgB₄O₇:Dy y MgB₄O₇:Dy,Na.

2.2. Caracterización

La caracterización sólo se realizó a los fósforos que presentaron mejor respuesta TL (MBO:Dy 0.1 %mol, MBO:Dy 0.5 %mol, MBO:Dy,Na 0.05,0.5 %mol, MBO:Dy,Na 0.1,0.5 %mol y MBO:Dy,Na 0.5,0.5 %mol).

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras fueron caracterizadas en polvo para determinar la composición de fases de los materiales cristalinos, utilizando un difractómetro de rayos X modelo SmartLab RIGAKU, que cuenta con una fuente de irradiación de CuK_{α} λ =0.15414 nm.

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización morfológica, se realizó mediante un SEM modelo FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600. Las muestras fueron preparadas colocando un poco de polvo en viales tipo eppendorf y se suspendieron en 1 mL de isopropanol, posteriormente se sometieron a sonicación para re-suspender las partículas en el solvente por un tiempo de 10 min. Enseguida, una gota de la muestra fue depositada sobre laminillas de silicio cristalino para posteriormente dejarse secar por 3 h con el uso de una lámpara de Halógeno. Luego las laminillas con las muestras secas se pusieron en pines para una adecuada toma de imágenes.

2.2.3. Caracterización Dosimétrica

Para comenzar la caracterización dosimétrica, se trasvasó un poco de cada muestra en cápsulas de aluminio, posteriormente se llevó acabo el borrado de las muestras de los fósforos TL en un horno Panasonic por un periodo de 2 h a una Temperatura de 400 °C. A continuación, se hizo la irradiación con rayos gamma con una fuente de Cs-137 (A_0 = 30 mCi) con una dosis de 6.8±0.415 mGy. Las muestras se colocaron a 5.5 cm de la fuente; la irradiación se llevó a cabo por 30 min.

En el caso de la irradiación con neutrones se utilizó una fuente de ²⁴¹AmBe con una A_0 = 100 mCi, el tiempo de irradiación fue de 17 h y una dosis de 0.18±0.004 mGy (aproximadamente a 7 cm se encuentra el radio del embalaje de la fuente). Después del proceso de irradiación, las muestras fueron analizadas utilizando un lector Harshaw TLD modelo 3500 de Thermoscientific, con una rampa de calentamiento de 10°C/s.

3.- RESULTADOS

3.1.Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de los fósforos TL sintetizados. Los picos son correspondientes a los planos cristalográficos de cada fósforo TL y se comparan con el patrón de referencia de la fase de interés, el cual es reportado en la tarjeta PDF del JCPDS 001-0310787 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



Figura 2. Difractogramas de los fósforos TL sintetizados y el patrón DRX del MgB4O7 (JCPDS 001-0310787).

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación en la Figura 3 se exhiben las micrografías de los fósforos que mejor respuesta TL arrojaron. Se presentan en alta y baja magnificación (2 y 20 micras) para mayor descripción morfológica.

Los polvos TL corresponden a: MBO:Dy 0.1% mol, MBO:Dy 0.5% mol, MBO:Dy,Na 0.05%,0.5% mol, MBO:Dy,Na 0.1%,0.5% mol y MBO:Dy,Na 0.5%,0.5% mol.



Figura 3. Micrografías de los fósforos TL en baja y alta magnificación.

3.3. Caracterización dosimétrica

Se muestran las curvas de brillo de los fósforos con mejor respuesta TL a rayos gamma y la respuesta TL a neutrones (Figuras 5-9).

El eje de las ordenadas esta dado en nA y el eje de las abscisas se tiene el número de canal (representando el tiempo al que se genera la TL), de acuerdo al proceso de producción de dicho fenómeno. Mientras que la respuesta TL está dado por el área bajo la curva (nC), la cual se correlaciona con el valor de kerma en el aire en unidades de Gy.

En la Tabla 1 se exponen la respuesta en nC de los fósforos TL, para los dos tipos de radiación.



Figura 5. Curva de brillo del fósforo TL del MBO:Dy 0.1% mol.



Figura 6. Curva de brillo del fósforo TL del MBO:Dy 0.5% mol.



Figura 7. Curva de brillo del fósforo TL del MBO:Dy,Na 0.05%,0.5% mol.

235

Memorias de las Jornadas de Investigación UAZ-2018 8 y 9 de noviembre de 2018



Figura 8. Curva de brillo del fósforo TL del MBO:Dy,Na 0.1%,0.5% mol.



Figura 9. Curva de brillo del fósforo TL del MBO:Dy,Na 0.5%,0.5% mol.

Fósforo	Respuesta TL para rayos gamma (nC)	Respuesta Tl para neutrones (nC)
MBO:Dy 0.1 %mol	36.56	2.640
MBO:Dy 0.5 %mol	17.64	1.627
MBO:Dy,Na 0.05,0.5	42.77	2.367
%mol		
MBO:Dy,Na 0.1,0.5 %mol	88.07	4.282
MBO:Dy,Na 0.5,0.5 %mol	16.45	2.153

Tabla 1. Respuesta TL en nC de los 5 fósforos con mejor respuesta.

4.- DISCUSIÓN

En la Figura 3, se exhiben los patrones de difracción de cada fósforo TL. Con ello se evidencia que no hubo la obtención de una fase única, se obtuvo la mezcla de fases. En primer instancia se muestra el patrón de difracción del MBO referenciado del JCPDS 001-0310787, posteriormente se muestra el fósforo de MBO:Dy 0.1% mol, donde respecto al patrón de referencia tiene más planos cristalográficos que coinciden en comparación a los demás fósforos, es decir, hubo una mayor formación de la fase de interés (95% de MgB₄O₇ y 5% de DyBO₃ con tarjeta JCPDS 01-074-1933), sin embargo, no es el fósforo que presenta mejor respuesta TL.

En los difractogramas subsiguientes (MBO:Dy 0.5 %mol, MBO:Dy,Na 0.05,0.5 %mol, MBO:Dy,Na 0.1,0.5 %mol y MBO:Dy,Na 0.5,0.5 %mol) existe mayor formación de la fase de la Suanita o Mg₂(B₂O₅); JCPDS 01-086-0531, sin embargo, no ha sido reportada dicha fase para aplicaciones dosimétricas [Öztaş and Erdoğan 2009]. Estos resultados abren un campo de oportunidad en el estudio del Mg₂(B₂O₅), ya que muestran una alta respuesta TL a radiación gamma.

Con respecto a la caracterización morfológica, en la Figura 4 se observa la formación de aglomerados de partículas de forma no definida, en los polvos TL donde se adicionó el codopante de Na, exhibe la formación de una membrana que recubre las partículas y fuera de ella se observan partículas en forma de rodillos (MBO:Dy,Na 0.1,0.5 %mol y MBO:Dy,Na 0.5,0.5 %mol) específicamente. Sería de gran relevancia realizar el análisis por medio de Espectrometría de rayos X con Dispersión de Energía (EDS) de la membrana y de los rodillos, para saber de qué están compuestos. Los rodillos tienen un tamaño de entre 12 a 18 nm de largo y de anchos 1.3 a 4 nm. Cabe mencionar que los fósforos obtenidos se sintetizaron en bulk.

En relación a la caracterización dosimétrica se muestran las 5 curvas de brillo (Figuras 5-9) de los polvos que mejor respuesta TL tuvieron. Al comparar los fósforos dopados sólo con Dy y los co-dopados con Na, se observa una mayor intensidad y pico más definido para los últimos, sin embargo, de acuerdo a los difractogramas no hubo la formación de la única fase de interés (MgB₄O₇). Asimismo, las respuestas en nC (Tabla 1) fueron excelentes para radiación gamma dando lugar al uso como matriz TL al Mg₂(B₂O₅).

Al comparar las curvas de los fósforos dopados con Dy y Dy,Na, para la respuesta a radiación gamma, se observa que el pico de los últimos se encuentra más hacia la izquierda, traduciéndose a que es menor la energía necesaria para liberar los electrones atrapados para producir el fenómeno de la TL, esto de acuerdo a la teoría de bandas. Los picos de los fósforos co-dopados se encuentran en un rango de alrededor de 222 a 230 °C (rango de canales 270-300). En este contexto, los fósforos dopados sólo con Dy, tienen un pico menos definido y a una mayor Temperatura (alrededor de 252 °C) correspondiente al canal 325, además de mostrar la formación de un segundo pico próximo a los 300 °C (a partir al canal 360).

Cabe mencionar que la cuerva de brillo con mejor respuesta TL es la correspondiente al MBO:Dy,Na 0.1,0.5 %mol independientemente de que sea expuesto a rayos gamma o neutrones.

Por otra parte, la respuesta (en nC) de los neutrones para todos los fósforos es muy débil, pudiendo ser considerado como ruido. Por lo que será necesaria la síntesis de los fósforos nuevamente modificando los parámetros de síntesis, además de obtener los fósforos con partículas en tamaño nanométrico, debido a que ha sido reportado que a menor tamaño de

partícula (específicamente en nm) la respuesta TL es lineal a altas dosis [Lochab *et al.,* 2007].

5.- CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron fósforos TL con base a MBO:Dy y MBO:Dy,Na a diferentes concentraciones con respecto al Dy y manteniendo fija la concentración del Na.

En este contexto, fue evidente que se obtuvo una mezcla de fases (no sólo MBO), sin embargo la respuesta TL para rayos gamma fue buena.

El principal hallazgo fue la excelente respuesta TL para radiación gamma de 5 de los fósforos sintetizados, mostrando un pico definido a un rango de temperatura aproximadamente de 222-230 °C (correspondientes al rango de canales de 270-300) para los fósforos de MBO:Dy,Na. Y para los polvos TL con base a MBO:Dy se encontró un pico alrededor de 252 °C (alrededor del canal 325) y el comienzo de la formación de un segundo pico a los 300 °C (a partir del canal 360), de esta manera existe el área de oportunidad de ser utilizada también como matriz TL el $Mg_2(B_2O_5)$ reportado para otras aplicaciones; reductor de fricción utilizándolo como lubricantes y como un excelente aditivo antidesgaste y anticorrosivo [Öztaş and Erdoğan 2009].

Sin embargo, la respuesta a neutrones no fue la deseada por lo que aún queda trabajo por realizar. En relación a ello, el trabajo a futuro es sintetizar los 5 fósforos TL con mejor respuesta, cambiando algún parámetro de síntesis y ver su repercusión en sus propiedades fisicoquímicas (como la formación de una fase única de MBO) y TL, además de sintetizar nanopartículas reportadas para obtener una respuesta TL lineal a altas dosis.

Agradecimientos

Le agradezco arduamente al CONACyT por otorgarme la beca manutención para realizar mi proyecto doctoral. De igual manera le agradezco a las instituciones involucradas para el desarrollo del proyecto, al programa de Doctorado de Ingeniería y Tecnología Aplicada de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, al cuerpo Académico de radiobiología, al Centro de Investigaciones Biológicas del Noreste (CIBNOR) y al IPICYT (de forma especial a los responsables de los equipos de microscopía y de difracción de rayo X).

REFERENCIAS

- Cedillo Del Rosario G; Cruz-Zaragoza E; García HM; Marcazzó J; Hernández JM; Murrieta H. (2017). *Synthesis and stimulated luminescence property of Zn(BO₂)₂:Tb³⁺*. Applied Radiation and Isotopes, **127**:103-108.
- Furetta C; Prokic M; Salamon R; Kitis G. (2000). Dosimetric characterisation of a new production of MgB₄O₇:Dy,Na thermoluminescent material. Applied Radiation and Isotopes, 52:243-250.
- Lima HR; Nascimiento DS; Sussuchi EM; d'Errico F; Oliveira de Souza S. (2016). *Synthesis of MgB*₄O₇ and Li₂B₄O₇ crystals by proteic sol–gel and Pechini methods. Journal of Sol-Gel Science and Technology, http://dx.doi.org/10.1007/s10971-016-4249-z.
- Lochab SP; Pandey A; Sahare PD; Chauhan RS; Salah N; Ranjan R. (2007). Nanocrystalline MgB₄O₇:Dy for high dose measurement of gamma radiation. Physical State Solid, 204:2416-2425.
- Mohandoss, R; Renganathan, B; Annalakshmi, O; Ganesan, AR. (2019). *Fiber optics* assisted ammonia gas detection property of gamma irradiated magnesium tetraborate. Sensors and Actuators A: Physical **285**: 158-164.
- Oliveira L.C; Baffa O. (2016). A new luminescent material based on CaB₆O₁₀:Pb to detect radiation. Journal of Luminescence, http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.009.
- Oliveira TM; Lima AF; Brik MG; Souza SO; Lalic MV; (2016). *Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study.* Computational Materials Science **124**:1-7.
- Omanwar SK; Koparkar KA; Virk HS. (2013). *Recent Advances and Opportunities in TLD Materials: A Review*. Defect and Diffusion Forum, **347**:75-110.

- Öztaş NA; Erdoğan H. (2009). Synthesis and Characterization of Magnesium Pyroborate by Solution Combustion and Conventional Ceramic Methods: A Comparative Study. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **635**:1626-1632.
- Paluch-Ferszt M; Kozłowska B; Oliveira de Souza S; Freire de Souza L; Souza DN. (2016). Analysis of dosimetric peaks of MgB₄O₇:Dy (40% Teflon) versus LiF:Mg,Ti TL detectors. NUKLEONIKA, **61**:49-52.
- Rivera AC; Glazener NN; Cook NC; Withers NJ; Plumley JB; Akins BA; Carpenter K; Smolyakov GA; Busch RD; Osinski M. (2011). *Dysprosium-Containing Nanocrystals* for Thermal Neutron Detection. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1341:105-110.
- Salama E; Soliman HA. (2018). Thermoluminescence Glow Curve Deconvolution and Trapping Parameters Determination of Dysprosium Doped Magnesium Borate Glass. Radiation Physics and Chemistry, https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.03.003.
- Sanyal B; Goswami M; Shobha S; Prakasan V; Chawla SP; Krishnan M. (2017). *Synthesis and characterization of Dy*³⁺ *doped lithium borate glass for thermoluminescence dosimetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, **475**:184-189.
- Souza LF; Antonio PL; Caldas LVE; Souza DN. (2015). *Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **784**:9-13.
- Subanakov AK; Bazarova ZhG; Nepomnyshchikh AI; Perevalov AV; Bazarov BG. (2014). Synthesis and Characterization of Dysprosium_Doped Magnesium Tetraborate. Inorganic Materials, **50**:485-488.