



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DETERMINACION DE PARAMETROS EN  
MATERIALES TERMOLUMINISCENTES**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**F I S I C O**

P R E S E N T A:

**CARLOS GERARDO MARTINEZ AVILA**

**México, D. F.**

**1982**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

|   |     |
|---|-----|
| Introducción .....  | i   |
| Capítulo I. Termoluminiscencia (TL).....                                | 1   |
| I.1. Breve bosquejo histórico .....                                     | 2   |
| I.2. Luminiscencia en sólidos .....                                     | 3   |
| I.3. Curvas y parámetros TL .....                                       | 16  |
| Capítulo II. Modelos termoluminiscentes .....                           | 22  |
| II.1. Cinética del fenómeno TL .....                                    | 23  |
| II.2. Modelos matemáticos .....   | 26  |
| Capítulo III. Métodos utilizados para la determinación de parámetros TL | 32  |
| III.1. Método empírico de Urbach .....                                  | 33  |
| III.2. Método de Randall-Wilkins .....                                  | 34  |
| III.3. Método de Garlick-Gibson .....                                   | 37  |
| III.4. Método de Grossweiner .....                                      | 40  |
| III.5. Método de Booth .....  | 42  |
| III.6. Método de Laschick .....   | 43  |
| III.7. Método de Hoogenstraaten .....                                   | 45  |
| III.8. Método de Halperin-Braner .....                                  | 46  |
| III.9. Métodos de Chen .....  | 48  |
| Capítulo IV. Desarrollo experimental .....                              | 50  |
| IV.1. Instrumentación .....   | 51  |
| IV.2. Materiales analizados .....                                       | 54  |
| IV.3. Curvas termoluminiscentes de los materiales estudiados.....       | 57  |
| IV.4. Aplicación de los métodos .....                                   | 62  |
| Resultados y Conclusiones .....   | 117 |
| Bibliografía .....  | 126 |
| Agradecimientos   |     |

## INTRODUCCION

Desde que a la radiación ionizante se le ha dado diversas aplicaciones, se ha tenido la necesidad de buscar formas simples y efectivas de medir las dosis absorbidas por distintos materiales. Uno de los métodos que ha llegado a ser de los más eficaces para este propósito es el que se basa en las propiedades luminiscentes de ciertos cristales. En especial el fenómeno en que la luminiscencia es obtenida por medios térmicos y que se conoce como termoluminiscencia (TL). Aún cuando todavía no existe una explicación que especifique completamente los mecanismos físicos y químicos responsables de este fenómeno, conocimientos cualitativos del mismo han ayudado lo suficiente a su comprensión para poder aplicarlo como un método práctico de dosimetría.<sup>1</sup>

El propósito principal de este trabajo consiste en determinar los parámetros involucrados en el fenómeno de termoluminiscencia, a saber, la energía de activación  $E$  (o profundidad de trampa) y el factor de frecuencia de escape, característicos de cada material que presenta termoluminiscencia. El fin de esto es tener un conocimiento más amplio acerca de las propiedades termoluminiscentes de algunos materiales tales como: el Cloruro de Potasio (KCl), por tener una estructura cristalina sencilla y el Sulfato de Calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) - por la importancia que tiene en la dosimetría de la radiación ionizante.

En el primer capítulo se presenta un breve bosquejo histórico y las

generalidades del fenómeno de la luminiscencia que se han considerado hasta hoy.

En el segundo capítulo, debido a la importancia que implica el contar con un modelo determinado en el cual se consideren los factores involucrados en el proceso TL para poder alcanzar el objetivo de este trabajo, se da una breve discusión de los modelos matemáticos que se han propuesto para tratar de explicar el fenómeno.

En el tercer capítulo se presentan los distintos métodos que han utilizado diversos autores para determinar los parámetros de nuestro interés.

En el cuarto capítulo se describe el desarrollo seguido en la aplicación de los métodos para cada uno de los materiales mencionados. Los resultados se presentan en un quinto capítulo donde los valores encontrados para los parámetros del KCl son:  $E = 0.75$  ev. y  $s \sim 10^9$  seg.<sup>-1</sup> mientras que el  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  presentó a E entre 0.88 y 1.18 ev. con s entre  $10^7$  y  $10^{12}$  seg.<sup>-1</sup> lo que depende de la muestra utilizada.

CAPITULO I

TERMOLUMINISCENCIA (TL)

## T E R M O L U M I N I S C E N C I A

## I.1. Breve bosquejo histórico

El fenómeno de la termoluminiscencia se conoce desde hace más de 350 años, pero fue hasta 1663 en que se tuvo un registro literario del mismo - cuando Boyle reportó a la Royal Society of London la manifestación de un extraño centelleo al calentar un diamante en la oscuridad.

El estudio científico de la TL comienza en la segunda mitad del siglo XIX cuando Becquerel analiza las longitudes de onda incidentes y emitidas por un material luminescente observando la influencia de la temperatura en el proceso.

Experimentos más íntimamente relacionados con radiación ionizante fueron llevados a cabo a principios de este siglo por Curie<sup>4</sup>, Wick<sup>5</sup> y Lyman<sup>6</sup>.

Luego de estos estudios se generaron los primeros intentos para explicar cualitativa y cuantitativamente el fenómeno; de este modo, se hicieron presentes teorías como la de Urbach<sup>7</sup>, Randall-wilkins<sup>8</sup> y Garlick-Gibson<sup>9</sup> entre otras.

A pesar de haber existido ya esas investigaciones sobre la TL, no fue sino hasta 1950 en que Daniels<sup>10</sup> propuso el uso de este fenómeno como método dosimétrico de radiaciones entre otras aplicaciones. Desde entonces, - el estudio de la TL en esta área se ha desarrollado con bastante rapidez, llegando a tener grandes progresos en los últimos años impulsado por perse-

nas como: Cameron, Daniels, Zimmerman, Attix, Schulman, Gammage y Becker de -  
 U.S.A., Halperin, Braner y Chen de Israel, Takeuchi, Inabe y Osada de Japón,  
 Le Blanc y Portal de Francia, Lacksmanan y Pradhan de la India, A. Moreno, -  
 J. Azorín, G. Espinosa, R. Salvi y A. Gutiérrez de México, entre otros.

De este modo, la TL se ha situado como uno de los métodos de más atrac-  
 ción en lo que se refiere a la medida de la radiación y sus efectos. Lo -  
 que corrobora el hecho de haberse realizado ya seis simposios internacionales  
 sobre luminiscencia<sup>11-16</sup>, de los cuales los dos primeros se han dedicado exclu-  
 sivamente al estudio de dosimetría termoluminiscente (TLB).

## 1.2. Luminiscencia en sólidos

Termoluminiscencia\* es el término usado para denotar la emisión de fo-  
 tones visibles (luminiscencia) producida por el calentamiento de ciertos ma-  
 teriales, los cuales han sido previamente expuestos a radiación ionizante<sup>1,17</sup>.

La luminiscencia se presenta en una gran cantidad de materiales tales co-  
 mo: cristales inorgánicos (vidrios y cerámicas por ejemplo), compuestos or-  
 gánicos (como el Polietileno y el Teflón), materiales biológicos y materia-  
 les bioquímicos; de todos los materiales luminiscentes, los que mayor interés  
 tienen actualmente en dosimetría son sólidos dieléctricos, generalmente cris-  
 tales iónicos tales como los halogenuros alcalinos (NaCl, LiF, KCl, etc.) y  
 compuestos alcalinotérreos ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ , etc.).

\*A veces llamada con mayor propiedad luminiscencia térmicamente estimulada -  
 (TSL).

En la mayoría de las investigaciones que se han llevado a cabo sobre luminiscencia se han usado cristales de sensibilidad adecuada preparados en laboratorios bajo condiciones controlables y reproducibles<sup>18-29</sup>, actualmente se han realizado estudios con minerales naturales que han mostrado una buena sensibilidad<sup>2,30</sup>. Características específicas de estos cristales como: amplio intervalo de detección para los diversos tipos de radiación, facilidad de medición, pequeñas dimensiones, posibilidad de uso para varias ocasiones y bajo costo, han colocado a la TL en una situación ventajosa con respecto a otros métodos de dosimetría (ver figura 1).

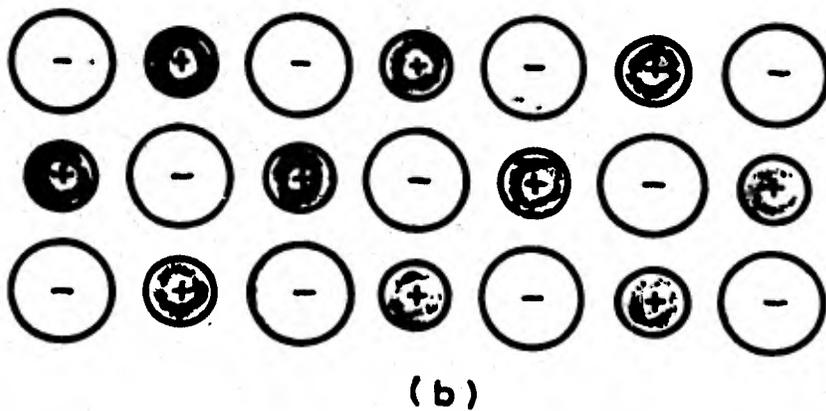
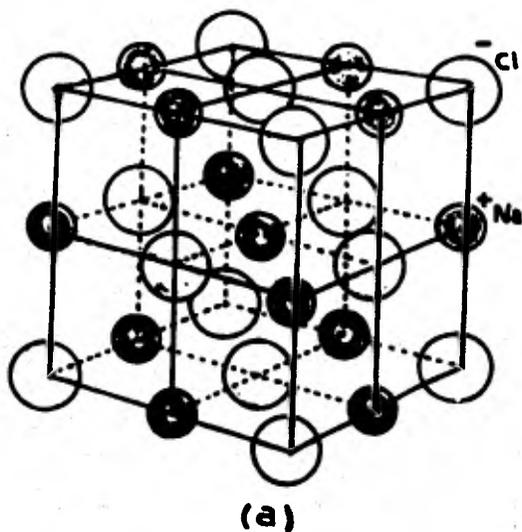
Debido a que se ha encontrado experimentalmente que en los cristales existe una gran variedad de defectos estructurales que influyen en sus propiedades físicas de una manera notoria, dentro de las consideraciones cualitativas de la luminiscencia se ha asignado un papel decisivo a estas imperfecciones cristalinas<sup>31</sup>

Para explicar con detalle el mecanismo de la luminiscencia consideremos una red cristalina perfecta del tipo más sencillo que presentan los halogenuros alcalinos, tal como resulta ser la estructura cristalina de sal en piedra, la cual mostrará una estructura cúbica centrada en las caras<sup>32</sup> (ver figura 2).

La estructura que se muestra en la figura 2, es una idealización y por lo mismo, no existen sólidos que puedan presentar su estructura así de perfecta ya que en ellos siempre se manifiestan diversos tipos de imperfecciones. Entre las imperfecciones más simples se encuentran los defectos puntuales, anisomías que se consideran con tamaños comparables a los iones y se localizan en ciertas regiones específicas de la red. Imperfecciones de esta natura-

| METODO        |                           | CARACTERISTICAS |                        |                      |                      |             |             |                    |                                  |
|---------------|---------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
|               |                           | ABSOLUTO        | TODO TIPO DE RADIACION | BAJA RAPOEZ DE DOSES | ALTA RAPOEZ DE DOSES | BAJAS DOSES | ALTAS DOSES | EMISIONES PEQUEÑAS | ALMACENAMIENTO DE LA INFORMACION |
| ESTADO SOLIDO | IONIZACION EN GASES       | ●               | ●                      | ●                    | ●                    | ●           | ●           | ●                  |                                  |
|               | CALORIMETRIA              | ●               |                        |                      | ●                    |             | ●           |                    |                                  |
|               | QUIMICA                   |                 | ●                      |                      | ●                    |             | ●           |                    |                                  |
|               | COLORACION EN VIDRIOS     |                 |                        | ●                    | ●                    | ●           | ●           | ●                  | ●                                |
|               | TRANSLUMINENCIA           |                 | ●                      | ●                    | ●                    | ●           | ●           | ●                  | ●                                |
|               | ABSORCION U. V. EN LUCERA |                 |                        |                      | ●                    |             | ●           | ●                  | ●                                |
|               | CENTELLEO                 |                 | ●                      | ●                    |                      | ●           |             |                    |                                  |
|               | BARRERA SUPERFICIAL       |                 |                        | ●                    |                      | ●           |             | ●                  |                                  |
|               | PLACA FOTOGRAFICA         |                 | ●                      | ●                    | ●                    | ●           |             |                    | ●                                |

Fig. 1 Características operacionales de algunos sistemas de dosimetría.



**Fig. 2** Estructura cristalina típica de los halogenuros alcalinos; (a) en tres dimensiones y (b) - en dos dimensiones. Se presenta como ejemplo clásico al Cloruro de Sodio (NaCl).

leza se generan a partir de causas puramente termodinámicas<sup>32</sup>. En el estudio de estas imperfecciones, a algunas de ellas se les ha considerado como el resultado de una migración sufrida por los iones a través de la red cristalina, así, según esto se clasifican como defecto Frenkel, a la pareja formada por un ion que queda situado en un lugar intersticial (lugar no regular de la red) con su correspondiente vacancia (lugar de la red que queda vacío) y como defecto Schottky, a la situación que trae como resultado una vacancia al perder el ion de la estructura volumétrica (ver figura 3).

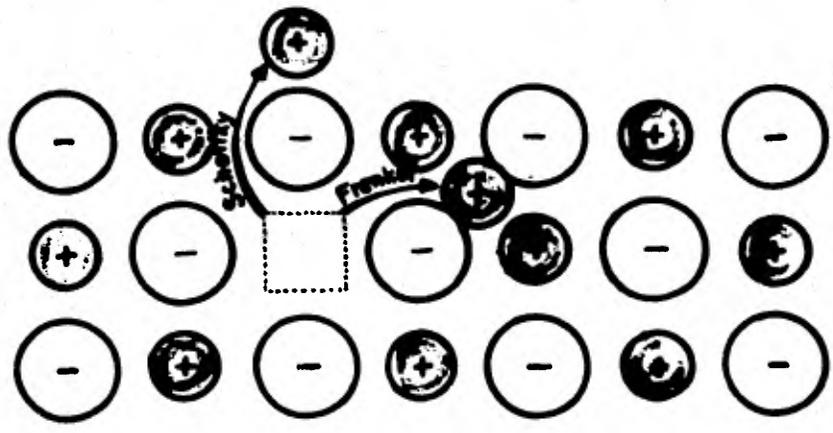


Fig. 3 Defectos Schottky y Frenkel en un cristal iónico. Las flechas indican el desplazamiento de los iones. En un defecto Schottky el ion viaja hacia la superficie del cristal; en un defecto Frenkel viaja hacia una posición intersticial. Tomado de C. Kittel, Int. to Solid Stat. Phys. p. 539 5ª ed. (J. Wiley, 1976).

Para un cristal determinado existe cierta diferencia entre la energía requerida para formar un defecto Frenkel y uno Schottky. En última instancia el tipo de defecto que predomina en el cristal es aquel que requiere la mínima energía de formación. Se han realizado cálculos de estas energías los cuales indican que los defectos Schottky causados por los iones positivos predominan si se cumplen condiciones tales como: semejanza de tamaños entre iones positivos y negativos, constante dieléctrica baja y contribución pequeña de Van der Waals a la energía de la red<sup>31</sup>. Los halogenuros alcalinos son cristales que se apegan mucho a este tipo de características (hay cálculos que indican que se requiere del orden de 1 ev. más para formar un defecto Frenkel que uno Schottky en este tipo de cristales<sup>33</sup>).

Cualquier tipo de defecto que se forme ya sea Schottky o Frenkel, dará como resultado una región de carga no balanceada en el cristal y su signo dependerá del tipo de ion que deje la vacancia u ocupe el lugar intersticial (ver figura 4), en base a esto se considera que los defectos puntuales se comportan como entes con carga eléctrica efectiva los cuales pueden tener interacción coulombiana con partículas cargadas que se encuentren - contenidas en el seno de la estructura cristalina.

Otro tipo de defectos puntuales característicos en estos cristales - son los producidos por las llamadas impurezas, es decir, átomos extraños que se han introducido de alguna manera en el interior de la red cristalina ocupando lugares regulares o irregulares de ésta (ver figura 5).

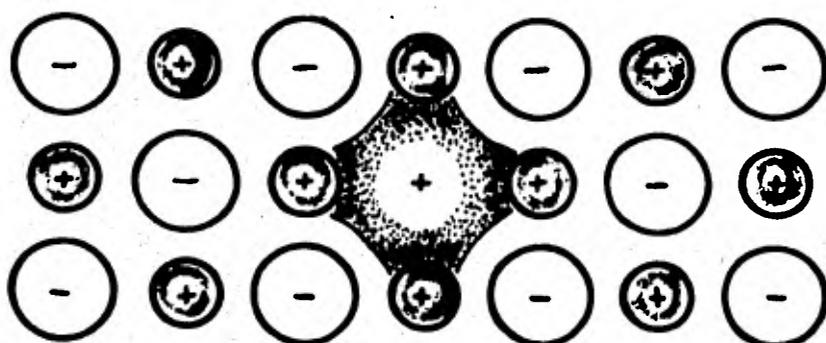


Fig. 4 Región de carga no balanceada en la estructura cristalina.

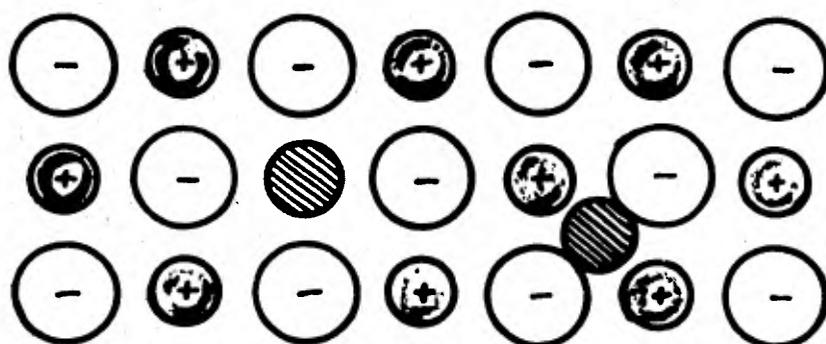


Fig. 5 Átomos extraños o impureza: en la estructura cristalina.

Estos defectos resultan ser eléctricamente semejantes a los defectos Frenkel o Schottky ya que pueden actuar de igual forma sobre las partículas cargadas que se encuentran en el sólido cristalino. Por lo general, cualquier tipo de defecto puntual manifiesta su existencia en los cristales al influir en las características físicas que estos presentan.

El relacionar defectos como los puntuales en las consideraciones cualitativas del fenómeno de luminiscencia cristalina, nos conduce a manejar el modelo de bandas de los sólidos, que hasta el momento, resulta ser el más aceptable para este propósito. Este modelo se basa en el diagrama de los niveles de energía atómicos de la red, los cuales se generan cuando los átomos se agrupan para formar el sólido, quedando tan próximos unos de otros de tal manera que sus niveles energéticos resultan perturbados, teniendo entre sí, una separación tan fina que se puede considerar como un espacio continuo formando bandas. De este modo, a la banda que queda constituida por el grupo de estados en que se encuentran los electrones del último nivel energético, se le llama banda de valencia (B.V.), esta banda generalmente, se encuentra llena; a la región en donde no existen estados permitidos para los electrones la cual se localiza inmediatamente arriba de la B.V., se le llama banda prohibida (B.P.) y a la siguiente banda en donde se localizan los primeros estados excitados, se le llama banda de conducción (B.C.), ya que los electrones que están situados en ella contribuyen a la conducción eléctrica; esta banda generalmente se encuentra vacía.

Las propiedades ópticas y eléctricas de los halogenuros alcalinos indican -

que éstos pueden clasificarse como aisladores típicos dentro del esquema de bandas con una región prohibida de varios electronvolts (ev.), lo cual dependerá del material de que se trate (ver figura 6).

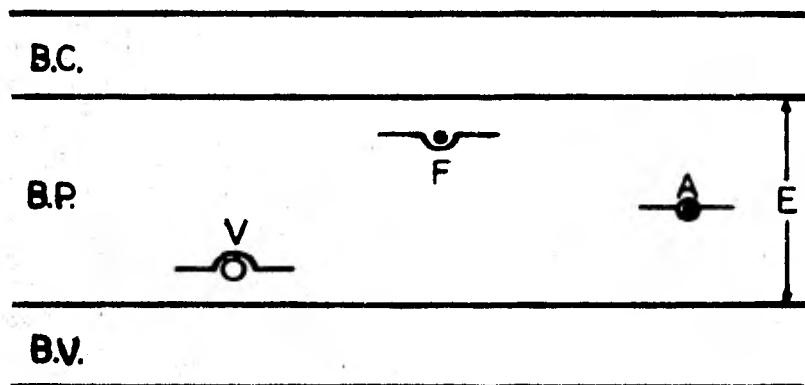


Fig. 6 Modelo de bandas de un sólido cristalino. Las letras F, V y A representan diferentes estados metaestables (ver texto).

En los cristales que existen en la naturaleza, las imperfecciones como las que hemos descrito, generan dentro de la banda prohibida algunas regiones o estados, los cuales pueden permitir la estancia de entes cargados que viajen por el volumen cristalino (puntos F, V y A de la figura 6), a éstas regiones que proporcionan cierta estabilidad a dichos entes se les ha nombrado como estados metaestables, la razón de su estabilidad se debe a causas que veremos en seguida.

Cuando un sólido cristalino se expone a un campo de radiación, se le proporciona una determinada energía, de la cual, la mayor parte de ella se disipa como energía térmica del cristal (esto es, que hay un aumento en su temperatura) y la restante se absorbe provocando ionización del mismo. Este último proceso consiste en inducir excitación a algunos de los electrones de la B.V., los que pueden liberarse así de los iones en que se encuentran, pasando con esto a la B.C. y dejando tras de sí, cada uno de ellos, un vacío electrónico (localizado en la B.V.) al que se le denomina "agujero"; a estos agujeros se les considera como cargas eléctricamente positivas y de magnitud idéntica a la del electrón (ver figura 7).

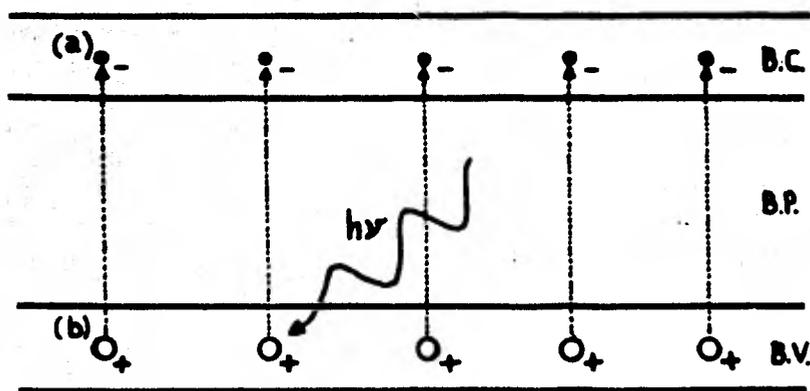


Fig. 7 Producción de entes móviles o portadores de carga en la irradiación de un cristal. (a) electrones (b) agujeros.

Estos dos tipos de entes físicos tienen la facilidad de moverse libremente en las bandas donde se encuentran, por esta razón se identifican indistintamente como entes móviles o portadores de carga. En su viaje a través del cristal ellos pueden seguir cualquiera de los siguientes procesos:

- a) Algunos se moverán por la red hasta recombinarse entre sí, emitiendo con ello un fotón luminoso\*.
- b) Otros viajarán hasta quedar atrapados en los estados metaestables asociados a los defectos de la red (ver figura 8), donde permanecen un tiempo indeterminado que depende de la estabilidad que encuentre el ente móvil en dicho estado metaestable<sup>17</sup>.

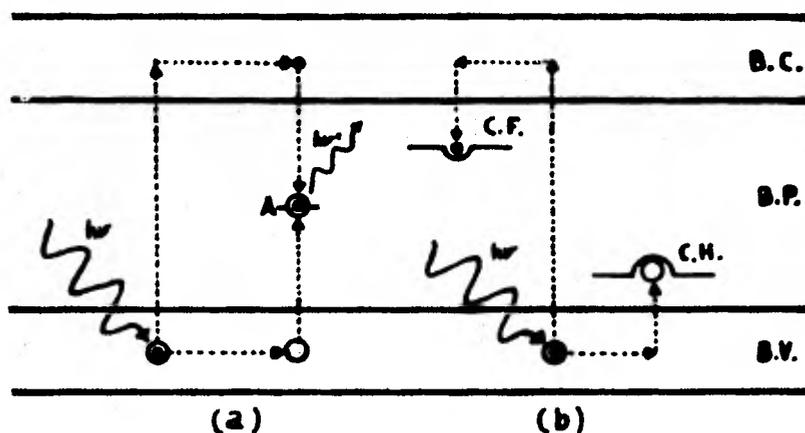


Fig. 8 Procesos cinéticos que pueden seguir los entes móviles de un cristal. (a) Recombinación (b) Atrapamiento.

\* Los procesos de emisión luminosa se clasifican mediante el tiempo que tardan en llevarse a cabo, así si el tiempo es menor de  $10^{-7}$  seg. se llama fluorescencia y si es mayor fosforescencia, este último caso se considera dentro del segundo proceso.

Si sucede que un electrón es atrapado por una vacancia de ion negativo, se tiene lo que se denomina centro F (ver figura 9), del mismo modo un agujero puede ser atrapado por algún defecto para formar otro tipo de centros<sup>52</sup>. A un átomo o defecto capaz de capturar un electrón o un agujero se le llama comúnmente "trampa", a estas se les ha asociado algunos parámetros en las teorías que se han usado para su estudio y ellos son el principal objeto de nuestra atención en este trabajo, por lo que dedicaremos la siguiente sección para ver con más detalle estos conceptos. En general se tiene la convicción de que existen varios tipos de trampas o centros, pero los que hemos mencionado resultan ser los más sencillos de todos, en particular el centro F se muestra como la imperfección cristalina más simple de todas y por este motivo se le ha dedicado mucho más tiempo a su estudio<sup>†</sup>.

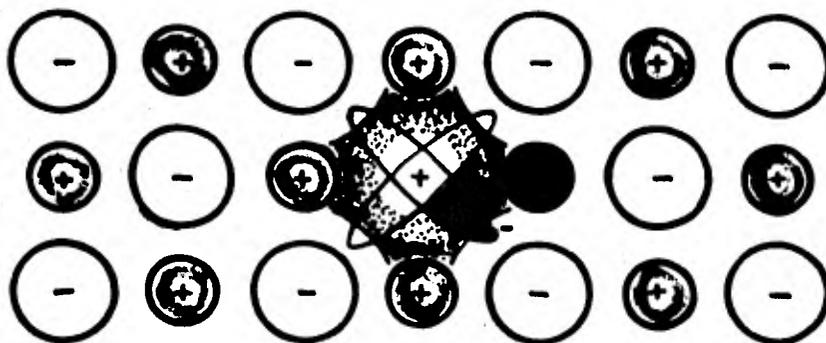


Fig. 9 Estructura del centro F en un cristal iónico

<sup>†</sup> Una de las más importantes conclusiones que se han obtenido de estos estudios, es que el proceso de formación de este tipo de centros es termodinámicamente reversible, lo que hace suponer que su existencia influye directamente en las propiedades volumétricas del material, y se les atribuyen ser una de las principales causas de que éstas se manifiesten.

El modelo que ha ayudado a la interpretación de los fenómenos asociados con los centros I es el propuesto por De Boer<sup>54</sup>, quien destacó la semejanza de este tipo de centros con un átomo de hidrógeno, de este modo fue como se le asoció al centro I niveles discretos de energía, en los cuales el electrón puede tener transiciones al absorber o emitir una cantidad apropiada de energía\*. A estos niveles de energía se les atribuye ser los principales causantes de los estados metaestables en la B.P.

El hecho de que los portadores de carga queden atrapados en vacancias o en impurezas implica un cambio energético en el cristal, el cual consiste en un almacenamiento de energía por parte de los entes atrapados, un sólido cristalino que se encuentre bajo estas circunstancias quedará en espera de que algún proceso físico lo ayude a poder regresar a su estado inicial anterior a la irradiación lo que equivaldrá a que el portador de carga atrapado vuelva a su estado base mediante un mecanismo de desexcitación. Los mecanismos que causan la desexcitación generalmente están asociados a una emisión de fotones, si las frecuencias de estos fotones están en el intervalo de frecuencias visibles, es cuando se tiene la llamada luminiscencia.

Los mecanismos de desexcitación causantes de la luminiscencia reciben nombres particulares según el proceso que se utilice para ceder energía al cristal y conseguir la liberación de los portadores atrapados. De este modo, si la energía se suministra por medio de frecuencia óptica, el fenómeno es llamado radiofotoluminiscencia (RFL) y si es proporcionada por medios

\* En particular son centros a los que se les asocia la propiedad de tener niveles de energía que producen una banda de absorción óptica para longitudes de onda en las cuales los cristales son normalmente transparentes, por ello se les llama "centros de color" ya que son los responsables de la coloración en este tipo de cristales<sup>55</sup>.

térmicos, entonces se conoce como termoluminiscencia (TL). Schulman<sup>56</sup> - propuso en 1970 una clasificación del fenómeno de luminiscencia en sólidos basándose en el tipo de centros inducidos por la radiación en el material y en la forma de proporcionar la energía para desexcitar dichos centros. En la Tabla 1 se muestra esta clasificación así como la descripción del fenómeno en cada caso.

### 1.3. Curvas y parámetros TL

En cualquiera de los procesos de desexcitación, se pueden obtener curvas de luminosidad, las cuales nos indican cómo varía ésta en función de la temperatura (o del tiempo, si el calentamiento es uniforme) en TL y de la longitud de onda en RPL.

Al patrón de luminiscencia contra temperatura se le llama curva termo luminiscente (TL) y juega un papel primordial en nuestro estudio. Curvas de este tipo se muestran en la figura 10.

Como podemos observar, puede ser que en ellas se manifiesten uno o varios picos cada uno de los cuales corresponde a las distintas emisiones energéticas que se llevan a cabo en la cinética del fenómeno, es así como la curva resultante puede llegar a tener una forma compleja si varios picos llegan a manifestarse traslapándose entre sí. Se ha observado que el tamaño de cada uno de los picos resulta ser proporcional a la dosis a la que se expone el cristal dentro de un intervalo determinado, cuya limitación supe-

**TABLA I**

**EFFECTOS OPTICOS UTILIZADOS EN DOSIMETRIA DE ESTADO SOLIDO**

| Tipo de centros inducidos por la radiación ionizante                             | Procedimiento para efectuar la medición                                     | Efecto                   | Descripción del fenómeno   |
|--|---|--------------------------|--|
| Los centros inducidos por la radiación son estables al proceso de lectura.       | Iluminación con la luz (por lo general ultravioleta o visible).             | Coloración               | Los centros absorben luz en regiones espectrales normalmente transparentes.  |
|  |   | Radíofotoluminiscencia   | El sólido es luminiscente sin irradiar.<br>Los nuevos centros absorben luz y emiten luminiscencia a longitudes de onda mayores durante el tiempo en que incide la luz. |
| Los centros inducidos por la radiación son destruidos por el proceso de lectura. | Calentamiento   | Termoluminiscencia       | La energía almacenada en los centros se libera como luminiscencia.<br>La luminiscencia disminuye durante el tiempo que la muestra permanece a alta temperatura.        |
|  | Iluminación con luz de longitud de onda mayor que la luminiscencia emitida. | Luminiscencia estimulada | La energía almacenada en los centros se libera como luminiscencia.<br>La luminiscencia disminuye durante el tiempo que la muestra esté expuesta a la luz estimulante.  |

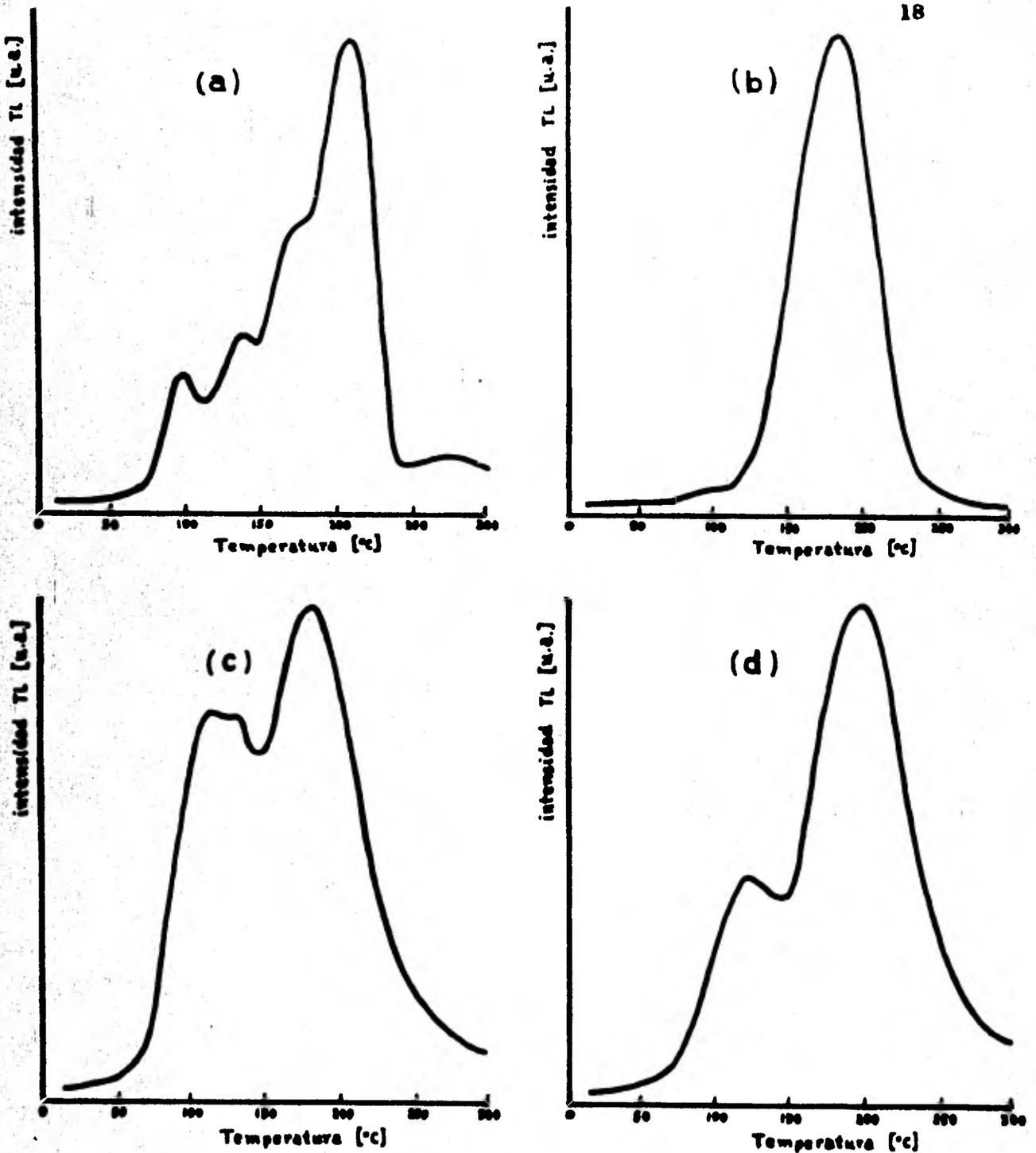


Fig. 10 Curvas termoluminiscentes de diversos materiales, (a) Fluoruro de Litio (TLD-100 Harshaw), (b) Cloruro de Potasio (KCl-418 IPUNAM), (c) Sulfato de Calcio (TLD-900, Harshaw 1980), (d) Sulfato de Calcio (AGS-761, ININ 1981)

rior se considera como la saturación de las trampas, físicamente cuando la variable en el eje de la abscisas es el tiempo, el área bajo la curva es proporcional al número de entes que se hayan atrapado (de hecho, ésta es la base para su uso en dosimetría\*). Características de estos picos, tales como tamaño y resolución, pueden controlarse y optimizarse por medio de algunas condiciones aplicadas al proceso experimental, por ejemplo: distintas velocidades de calentamiento, tratamientos térmicos anteriores o posteriores a la irradiación, etc.

El número de picos en la curva TL (los cuales son conocidos como picos luminiscentes) es característico de la naturaleza física y química del material utilizado, debido a esto, el hacer un análisis de ellos nos proporciona una información completa del comportamiento del material en el fenómeno TL.

El hecho de que en la curva aparezcan picos a determinadas temperaturas, ha inducido a pensar que la existencia de cada uno de ellos se debe a la liberación de los entes móviles atrapados en paquetes de trampas de un mismo tipo, y la acción de poder liberar a los entes cuando el cristal ha alcanzado esa energía térmica se relaciona con la energía de amarre que se ejerce sobre los entes para que queden ligados a los defectos o impurezas; a esta energía de amarre se le conoce como energía de activación, y ésta resulta ser uno de los dos parámetros manejados en la teoría del fenómeno TL.

La relación que se ha establecido entre las energías de activación de

\* Por supuesto que se le pide al material cumplir con algunos otros requisitos como serían por ejemplo: estabilidad de trampas, es decir, una mínima pérdida de información posible bajo temperatura ambiente al transcurrir el tiempo, equivalencia con el medio al que se mide la dosis, etc.

las trampas, la estabilidad de las mismas y las temperaturas de liberación, involucra consideraciones de carácter vibracional entre los entes móviles y la red cristalina, ésto se ha basado principalmente en el hecho de observar que los materiales termoluminiscentes (TL) una vez excitados no permanecen indefinidamente en tal estado, ya que tienden a perder cierta cantidad de información termoluminiscente con el transcurso del tiempo\* sin que haya necesidad de que se le someta al tratamiento térmico correspondiente que está - bajo nuestro control, de esta forma es como se ha introducido en los modelos teóricos de la TL, términos como el factor de frecuencia de escape  $s$ , éste es considerado como otro parámetro del fenómeno TL asociado directamente a la vibración de los entes ligados a los defectos y la vibración misma de los cristales, los valores de esta cantidad física al igual que los de la energía de activación, se consideran estrechamente relacionados con la mecánica estadística del fenómeno. Gran número de investigaciones han conducido a pensar que los valores de estos dos parámetros resultan ser característicos para cada pico de la curva TL. El estudio tanto de los factores de frecuencia como el de las energías de activación de los diversos materiales TL, nos pueden dar amplia información del proceso real que se lleva a cabo para que suceda el fenómeno. Estos estudios pueden completarse aún más, si se toman en cuenta datos proporcionados por la calidad espectral de la luminiscencia, los que se pueden obtener por medio de espectros luminiscentes, que consisten en registrar la intensidad de la luz emitida por los cristales a una temperatura determinada en función de la -

\*El porcentaje de información perdida es característico para cada material y se le denomina comúnmente como "fading", vale la pena mencionar que ésta queda relacionada con el tiempo de vida media de los picos luminiscentes - bajo ciertas condiciones; el tiempo puede ir desde minutos hasta años.

longitud de onda, las curvas resultantes de ésto (ver figura 11) al igual que la curva TL puede tener varios picos<sup>2</sup> (llamados picos de emisión) - los cuales, en un momento dado, nos pueden dar información útil para poder reafirmar las teorías del fenómeno.

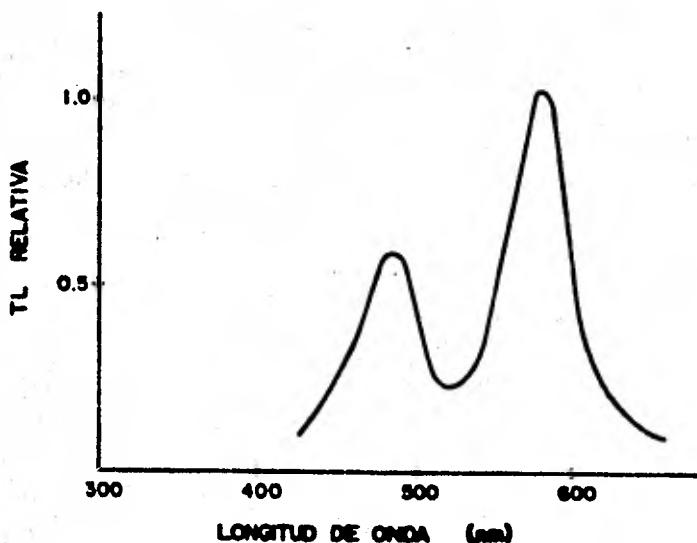


Fig. 11 Espectro termoluminiscente del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  tomado de: T. Yamashita, N. Nada, H. Onishi and S. - Kitamura Health Phys. 21, 295 (1971)

De hecho, todos los estudios teóricos y experimentales sobre el comportamiento y características de los materiales TL, están basados en los estudios de curvas como las que se han mencionado, esto se confirmará en los siguientes capítulos donde se discutirán brevemente las teorías y métodos propuestos para el estudio de la termoluminiscencia.

**CAPITULO II**

**MODELOS TERMOLUMINISCENTES**

## MODELOS TERMOLUMINISCENTES

### 11.1. Cinética del fenómeno 11

En todos los modelos propuestos hasta ahora para tratar de explicar el fenómeno TL se acepta la existencia de tres elementos principales en su descripción, a saber:

- a) Ente móvil o portador de carga
- b) Trampas
- c) Centros luminiscentes\*

Las teorías que tratan de explicar el mecanismo de escape de los entes móviles atrapados en los estados metaestables, coinciden en un sólo punto, la dependencia con la temperatura, pero difieren en la identificación de la participación física que realizan los elementos mencionados.

En estas controversias, los centros F han resultado de mucho interés, pues el considerar la participación de éstos en la luminiscencia, ha creado dos corrientes de opiniones, ya que algunos autores<sup>19,20</sup> sostienen que estos centros no juegan ningún papel en la TL, mientras que otros<sup>21-28</sup> consideran que su participación es fundamental.

Los autores que sostienen el hecho de que los centros F no intervienen en el fenómeno TL arguyen que la emisión se produce en centros luminiscentes que no son ninguno de los tipos de trampas que hemos mencionado (ver figura 12.b)

\* Se denota como centro luminiscente a aquel estado metaestable de energía localizado en la banda prohibida donde los electrones y agujeros pueden efectuar su recombinación.

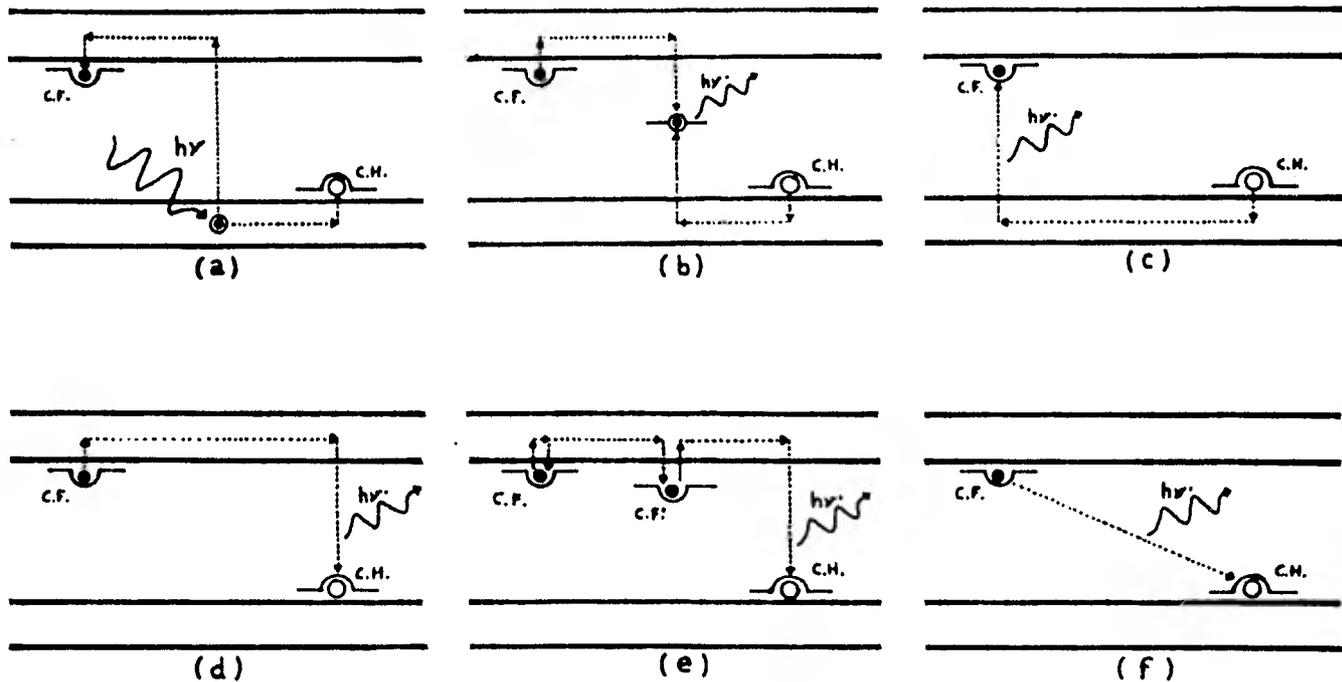


Fig. 12 Esquemas de los posibles procesos cinéticos que pueden seguir los entes móviles en un sólido cristalino (a) Proceso de ionización del material y atrapamiento de los entes móviles. (b) - (e) leer el texto.

Los que consideran al centro  $F$  como parte activa del fenómeno, tienen divergencias al tratar de especificar el papel que juegan estos centros, ya que unos lo consideran centros luminiscentes, es decir, centros de recombinación de agujeros (ver figura 12.c), mientras que otros sólo lo toman como trampas de electrones, los cuales se liberan al absorber la energía térmica para posteriormente recombinarse en las trampas de hoyos, que en este caso, resultan ser los centros luminiscentes (ver figura 12.d).. En otras palabras, una de las cuestiones se ha reducido a investigar cuál de estos entes es el que viaja por el cristal, o si es que lo hacen ambos; para simplicidad de estudio la mayoría de los investigadores han supuesto que los electrones son los que viajan, pero en general no ha sido posible aclarar cual de estas aseveraciones es la correcta. El tratar de verificar este tipo de teorías ha llevado a hacer uso de técnicas experimentales como el efecto Hall,<sup>37</sup> sin embargo, ni aún con esto se ha podido definir el proceso real debido al hecho de que en los halogenuros alcalinos, por ser materiales dieléctricos, los portadores de carga presentan tiempos muy cortos (del orden de microsegundos) en su movilidad, lo que impide concluir en favor de alguna de las teorías, se espera que mediante algunas otras técnicas tales como la radiofotoluminiscencia<sup>19,37,38</sup> (RPL), la conductividad térmicamente estimulada<sup>39-46</sup> (TSC) y la resonancia paramagnética electrónica<sup>20</sup> (EPR) en conjunto con la termoluminiscencia (TL) se logre profundizar más en el conocimiento del proceso en cuestión.

Muchos otros aspectos teóricos del fenómeno se han argumentado, por ejemplo, el de que los entes móviles pueden sufrir reatrapamientos<sup>9</sup> al liberarse de las trampas (ver figura 12.e) o que pueden sufrir liberaciones es-

porádicas bajo ciertas condiciones<sup>47</sup> (ver figura 12.f), etc., todos ellos han surgido al tratar de explicar resultados experimentales, pero hasta hoy, no ha habido ninguna teoría que logre dejar perfectamente establecido cuál es el mecanismo de la TL. Con el mismo objetivo, se han propuesto diversos modelos matemáticos, pero de igual forma, sólo han podido interpretar parcialmente el proceso. En general, podemos decir que los modelos matemáticos se pueden clasificar en dos tipos: los que se refieren a la construcción teórica de los picos característicos de las curvas TL y el que se refiere a la creación y llenado de trampas. Enseguida veremos en qué consisten cada uno de estos modelos.

## II.2. Modelos matemáticos

### a) Randall-Wilkins

En 1945 J.T. Randall y M.H. Wilkins<sup>8</sup> propusieron uno de los modelos más sencillos para explicar el fenómeno TL, el primero de los que se refieren a los picos característicos, con él se obtiene en forma teórica la intensidad de un pico completamente aislado en la curva TL.

La base de este modelo está constituida por el hecho de considerar que los entes atrapados en los estados metaestables tienen una distribución maxwelliana de energías térmicas, es decir, que el electrón tiene una probabilidad por unidad de tiempo de escapar de un nivel particular de energía  $E$  [ev.] a una temperatura  $T$  [°K] igual a

$$p = \frac{-dn/dt}{n} = s \exp(-E/kT) \quad (1)$$

donde  $n$  es la concentración de trampas ocupadas en el tiempo  $t$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann [ $\text{ev}/^\circ\text{K}$ ] y  $s$  es un factor de proporcionalidad que tiene unidades de tiempo recíproco el cual es llamado el factor de frecuencia o factor pre-exponencial.

Para una mejor comprensión del fenómeno se propuso hacer una semejanza entre la trampa y una caja de potencial, donde el valor de la energía de activación  $E$  denota la profundidad\*, mientras que  $s$  representa el producto del número de choques del ente móvil en las paredes de la caja por el coeficiente de reflexión<sup>33</sup> (ver figura 13), por tal motivo  $s$  se considera con valores menores o iguales a la vibración natural del cristal<sup>8</sup> (lo que implica órdenes aproximados a  $10^{13} \text{ seg}^{-1}$ ). Aún cuando el valor de  $s$  se ha considerado constante en la mayor parte de los estudios de la termoluminiscencia, el relacionarlo con las vibraciones del cristal, nos puede llevar a suponer que para una trampa determinada, este valor podría variar muy ligeramente con la temperatura<sup>†</sup>.

La ecuación básica para este modelo, supone que la intensidad luminosa ( $I$ ) es directamente proporcional a la rapidez con que se liberan los entes móviles de las trampas ( $-dn/dt$ ), de esta forma, haciendo uso de la consideración establecida en la ecuación ( 1 ) se tiene que

$$I = -C \left( \frac{dn}{dt} \right) = Csn \exp (-E/KT) \quad ( 2 )$$

\* Basándonos en esta analogía, de aquí en adelante usaremos indistintamente el nombre de energía de activación o profundidad de trampa.

† En general, a este factor se le ha relacionado<sup>33,42</sup> con ciertas cantidades físicas que pueden ser dependientes de la temperatura, por ejemplo, a veces se denota como el producto de la densidad de estados posibles en la banda de conducción, la velocidad térmica de los entes móviles y la sección eficaz que pueden presentar las trampas.

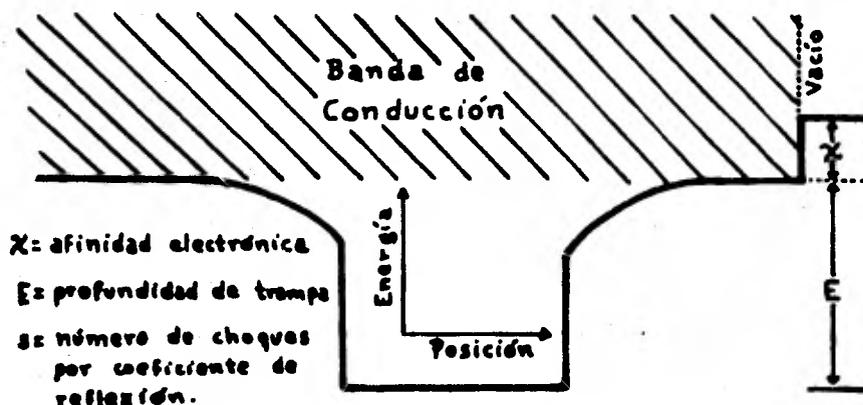


Fig. 13 Energía de potencial para un electrón en un centro F. Tomado de J. A. Krumbansl y N. Schwartz, *Physical Review* 89, 1154 (1953).

así si el proceso de evacuación de las trampas se lleva a cabo bajo una velocidad de calentamiento lineal  $\dot{\rho} = dT/dt$ , se puede resolver la ecuación diferencial que se tiene en la parte derecha de la expresión anterior de - donde podemos conocer la forma explícita de  $n$ , lo que a su vez nos dice - que

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \left[ \exp \int_0^s (-s/\dot{\rho}) \exp(-E/kT) dT \right] \quad (3)$$

A partir de esta expresión es posible predecir la forma de la curva TL en función de la temperatura o del tiempo si se dan valores a  $E$  y  $s$ .

A este modelo se le asocian limitaciones tales como el hecho de no considerar reatrapamiento de los entes móviles y suponer una sola profundidad de trampa.

## b) Garlick-Gibson

En 1948 G.F. Garlick y A.F. Gibson<sup>9</sup> sugirieron una nueva aproximación al modelo anterior, en la cual se consideró un segundo atrapamiento de los entes móviles, para esto representaron a la intensidad con la siguiente ecuación

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^2 \exp(-E/KT) \quad (4)$$

donde  $s'$  es una constante con unidades de  $\text{cm}^3/\text{seg}$ . A este modelo generalmente se le conoce como el de cinética de segundo orden (y su consecuencia al anterior como el de primer orden).

La solución de la ecuación diferencial presentada en (4) no dice que la intensidad en este caso resulta ser:

$$I = n_0^2 s' \exp(-E/KT) \left[ 1 + \left( \frac{n_0 s'}{\phi} \right) \int_0^t \exp(-E/KT) dT \right]^{-2} \quad (5)$$

Una limitación que se ha hecho notar de este modelo es que en él se considera que la probabilidad de que el ente móvil sea atrapado nuevamente y la probabilidad de que se recombine, son iguales, cosa que no siempre sucede<sup>47,48</sup>.

## c) Generalización del modelo de Randall-Wilkins

En la última aproximación que se hizo del modelo referente a los picos de intensidad luminosa, se propuso una cinética de orden general<sup>49</sup>, es decir

$$I = \frac{dn}{dt} = s''n^b \exp(E/kT) \quad (6)$$

aquí  $b$  indica el orden de cinética implicada, la solución de esta ecuación nos conduce a

$$I = n_0^b s'' \exp(-E/kT) \left\{ \left[ \frac{(b-1) s'' n_0^{(b-1)}}{\rho} \right] \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT + 1 \right\}^{-\left(\frac{b}{b-1}\right)}, \quad (b \neq 1) \quad (7)$$

Como puede notarse, en estos modelos referentes a la construcción teórica de los picos TL, sólo se ha generalizado el orden de atrapamiento y recombinación, pero las limitaciones de considerar sólo una profundidad de trampa para cada material, junto con el hecho de tomar igualdad entre probabilidades de reatrapamiento y recombinación, sigue imperando.

#### d) Cameron-Zimmerman

Un camino distinto para tratar de explicar el fenómeno TL, fue propuesto por J.R. Cameron y Zimmerman<sup>50</sup> en 1964, al crear un modelo matemático que posteriormente modificarían<sup>51</sup> en 1966. En este modelo se supuso la creación en proporción constante de ciertas trampas generadas por la irradiación del material, las cuales se deben sumar a un número de trampas iniciales ( $N_0$ ) ya existentes en tal material. Con la restricción de que la muestra que se irradió sólo puede contener hasta un número máximo de trampas ( $N_f$ ) por unidad de volumen; matemáticamente esto se expresó mediante las dos ecuaciones siguientes

$$\frac{dN}{dR} = \alpha (N_f - N) \quad , \quad \frac{dL}{dR} = \gamma (N - L)$$

donde  $L$  es el número de trampas llenas para cualquier valor de la exposición,  $N$  el número total de trampas, (llenas o vacías) para cualquier valor de la exposición,  $R$  la exposición en Roentgen,  $\alpha$  la probabilidad de creación de trampas y  $\gamma$  la probabilidad para el llenado de las mismas

La solución a este sistema de ecuaciones nos proporciona el valor del número de trampas llenas, el cual resulta ser:

$$L = \frac{\gamma N_0}{\alpha - \gamma} (e^{-\gamma R} - e^{-\alpha R}) + \frac{N_f}{\alpha - \gamma} [\alpha (1 - e^{-\gamma R}) - \gamma (1 - e^{-\alpha R})] \quad (8)$$

y el valor del número total de trampas como

$$N = N_0 e^{-\alpha R} + N_f (1 - e^{-\alpha R}) \quad (9)$$

ambas como funciones de la exposición.

Observemos que en este modelo no se considera directamente el concepto de profundidad de trampa ni el comportamiento de los entes móviles dentro de ellas.

En general, podemos decir que estos son los modelos matemáticos básicos que se han propuesto hasta ahora para entender el fenómeno de termoluminiscencia. Algunos autores<sup>47,48,52,53</sup> basándose en estos modelos, han propuesto cinéticas más generales, en donde se pueden contemplar como casos particulares las que ya hemos mencionado. Sin embargo, para nuestros propósitos es suficiente lo que hemos visto hasta aquí.

**CAPITULO III**

**METODOS UTILIZADOS PARA LA  
DETERMINACION DE PARAMETROS TL**

## METODOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACION DE PARAMETROS TL

Realmente el esfuerzo que se ha realizado en el sentido de estudiar los parámetros de las trampas en materiales TL ha sido bastante grande, pese a ello, los logros obtenidos han resultado ser muy relativos en lo - que se refiere a descifrar por completo el fenómeno. En esta sección, decribiremos brevemente los estudios realizados por diversos autores con este propósito, para con ello poder familiarizarnos con las técnicas experimentales que se han usado hasta ahora.

### III.1. Método empírico de Urbach

El primer método para calcular la energía de activación fue propuesta por Urbach<sup>7</sup> en 1930, quién encontró en forma empírica que una estimación rasonable para conocer el valor de la energía de la trampa E en ev., estaba dada por

$$E = CT_m / 500$$

en donde  $T_m$  representa la temperatura en °K correspondiente al máximo - del pico luminiscente en la curva TL. Actualmente se puede notar que este método en realidad resulta ser muy burdo y por lo mismo no se le puede - tener gran estima en su uso.

### III.2. Método de Randall-Wilkins

Luego de que el estudio de la TL tuvo su primer estudio teórico en 1945 con Randall y Wilkins, ellos propusieron en base a su modelo matemático un método para determinar los parámetros TL. Este método lo basaron en el hecho de considerar que el decaimiento de la curva TL tiene una estrecha correlación con la emisión de energía por fosforescencia, es decir, con la liberación de los entes atrapados bajo un proceso isotérmico.

El método consistió en tomar en cuenta que a un tiempo determinado  $t$ , en el proceso de lectura del material desexcitado por fosforescencia, es decir, al obtener la forma de la curva TL, el valor de la probabilidad de escape de los entes móviles tendría que llegar a ser igual a la unidad, de este modo, teniendo en cuenta que esto sucedería a una temperatura  $T$  ligeramente mayor que  $T_m$  (ver figura 14),

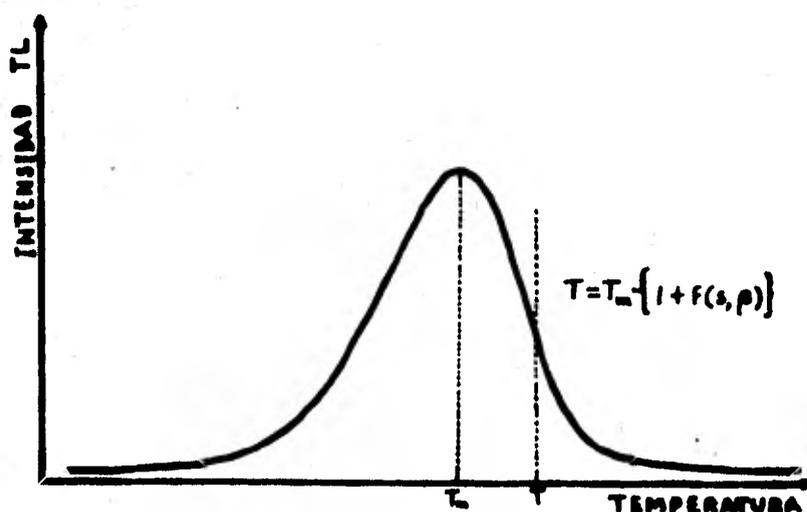


Fig. 14 Curva TL en donde se muestra la temperatura  $T_m$  de la intensidad máxima y la temperatura  $T$  a la cual se consideraría una probabilidad de escape igual a 1.

la ecuación (1) presentaría la siguiente forma:

$$I = s \exp\left\{-E/[kT_m(1+f(s,\rho))]\right\} \quad (10)$$

donde  $f(s,\rho)$ , como su expresión lo indica, es una función del factor de frecuencia y la velocidad de calentamiento utilizada en el experimento; el valor de esta función es muy pequeño comparado con la unidad. A partir de esta última ecuación se obtiene

$$E = T_m [1 + f(s,\rho)] k \ln(s) \quad (11)$$

además, sabiendo que el tiempo promedio  $\langle t \rangle$  de estancia del portador de carga en la trampa es el recíproco de la probabilidad de escape, se tiene de (1) que

$$\ln(t) = \frac{E}{kT} - \ln(s) \quad (12)$$

en donde, si sustituimos el valor de  $E$  de la ecuación (11) obtenemos la siguiente relación

$$\ln(t) = T_m \left[ \frac{[1 + f(s,\rho)] \ln(s)}{T} \right] - \ln(s) \quad (13)$$

aquí  $T$  representa la temperatura a la cual se deja decaer por fosforescencia el material estudiado.

Con la ecuación (13) se tuvo la posibilidad de hacer un estudio gráfico para poder determinar los parámetros  $T_L$ , ya que representa una relación lineal entre el tiempo  $t$  de decaimiento fosforescente a una temperatura fija dada  $T$  y la temperatura de máximo brillo  $T_m$ . El valor  $[1+f(s,\rho)]\ln(s)/T$  resulta ser el valor de la pendiente de la recta y  $-\ln(s)$  el valor de la ordenada al origen. De esta forma fue como Randall y Wilkins procedieron

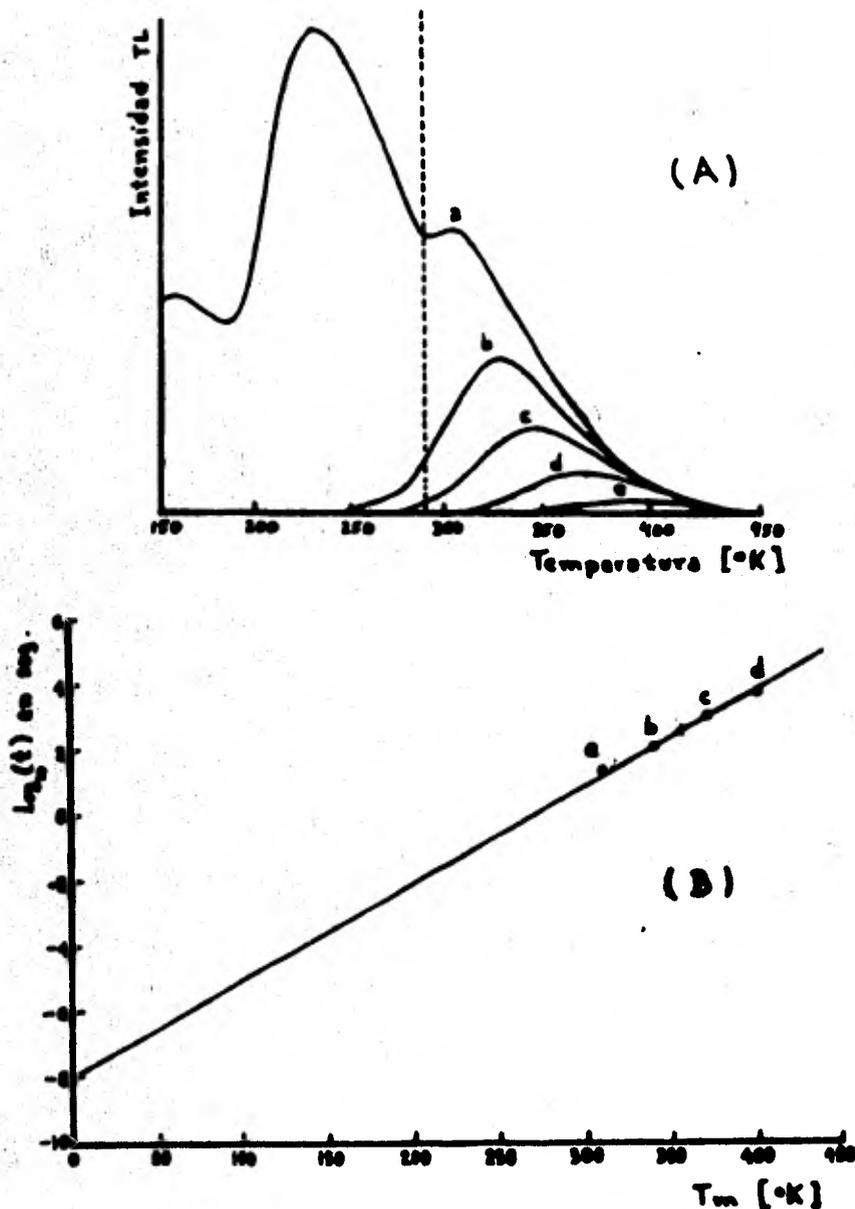


Fig. 15 Decaimiento isotérmico realizado por Randall-Wilkins<sup>8</sup> para determinar los parámetros TL del ZnS:Cu. (A) Curvas termoluminiscentes obtenidas de diferentes muestras conservadas a temperatura constante (indicada por la línea punteada) para distintos tiempos, a) cero seg., b) 25 seg., c) 140 seg., d) 20 min., e) 95 min., (B) Relación lineal entre los tiempos de decaimiento y la temperatura de intensidad máxima.

a dejar decaer a temperatura constante una muestra irradiada de material termoluminiscente obteniendo la curva TL en distintos tiempos posteriores a la irradiación (ver figura 15A), así, construyendo la gráfica de  $T_m$  contra  $\ln(t)$  pudieron conocer tanto pendiente como ordenada al origen (ver figura 15B) con lo cual evaluaron los parámetros TL; para conocer  $f(s, \rho)$  podemos observar que si  $\ln(t) = 0$  entonces  $f(s, \rho) = (T_m - T)/T_m$  .

Este método tiene como restricción el hecho de tener que efectuar varias lecturas de una misma muestra, la cual puede ser afectada en su respuesta por posibles daños irreversibles en cada uso, esto debido a que la respuesta de cada material TL está sujeta a la historia de uso radiológico. Esta restricción puede ser evitada si se manejan muestras de material TL en polvo o un lote de cristales lo suficientemente homogéneo que nos garantice buena reproducibilidad en la respuesta TL.

### III.3. Método de Garlick-Gibson

Cuando Garlick y Gibson propusieron su modelo en 1946, también proporcionaron un método para determinar los parámetros termoluminiscentes, este se basó en el hecho de observar que en la forma de la ecuación de intensidad para cinética de segundo orden, ecuación (5), se tiene la suma de dos términos, uno de los cuales resulta ser la exponencial  $\exp(-E/kT)$  multiplicada por un factor constante, esto implica que para temperaturas por debajo de la temperatura de máximo brillo  $T_m$ , el comportamiento de la curva será proporcional a dicho término (ver figura 16a). De este modo, se pre

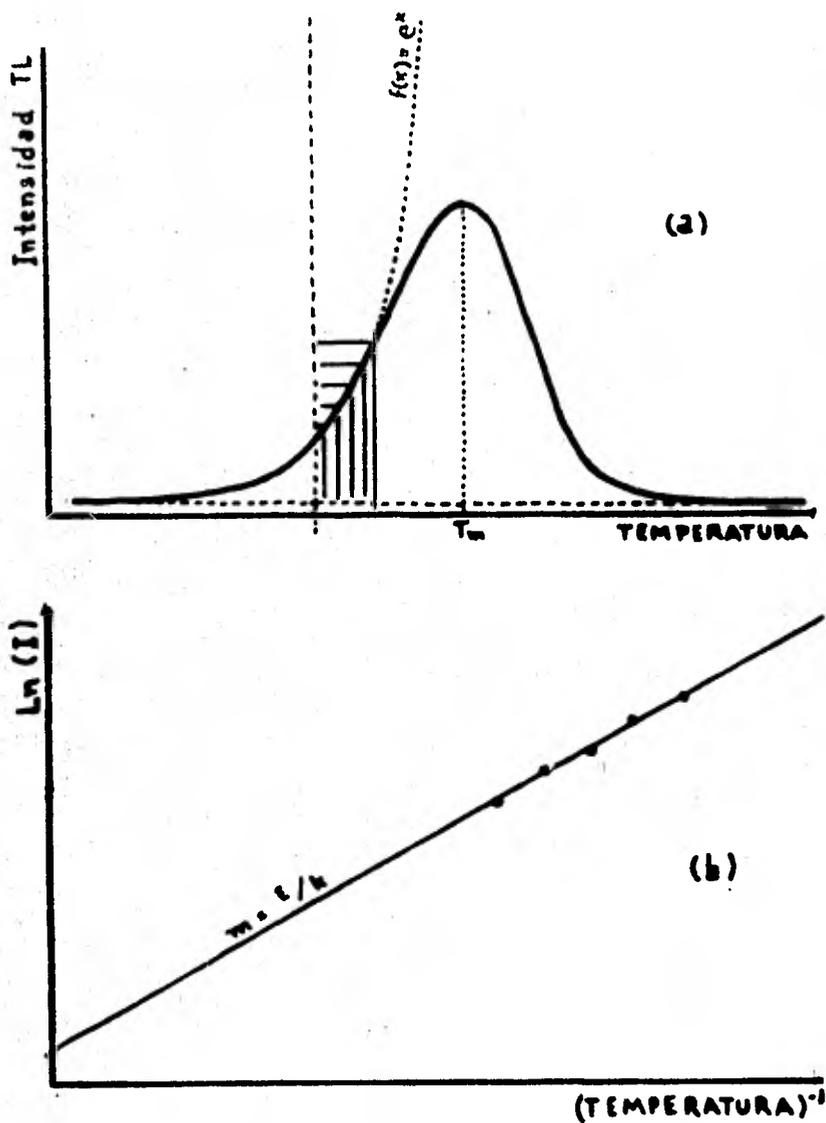


Fig. 16 (a) Ajuste entre la función exponencial y el surgimiento inicial de un pico TL perfectamente aislado. (b) Relación lineal obtenida del ajuste entre la exponencial y la región de surgimiento inicial del pico termoluminiscente.

calentamientos hasta una temperatura que nos permita con el segundo calentamiento recuperar el pico de interés completamente aislado.

#### III.4. Método de Grossweiner

En 1953 Leonar I. Grossweiner<sup>56</sup>, propuso un nuevo método para calcular los parámetros de las trampas en el fenómeno TL basado en el modelo matemático de Randall-Wilkins y algunos aspectos geométricos de la curva. Básicamente, lo que hizo fue considerar la expresión de la diferencia entre términos tales como una temperatura inicial  $T_1$ , que marcara exactamente una fracción conocida de la intensidad máxima (por ejemplo la mitad) y la temperatura a la cual se manifiesta dicha intensidad,  $T_m$  (ver figura 17).

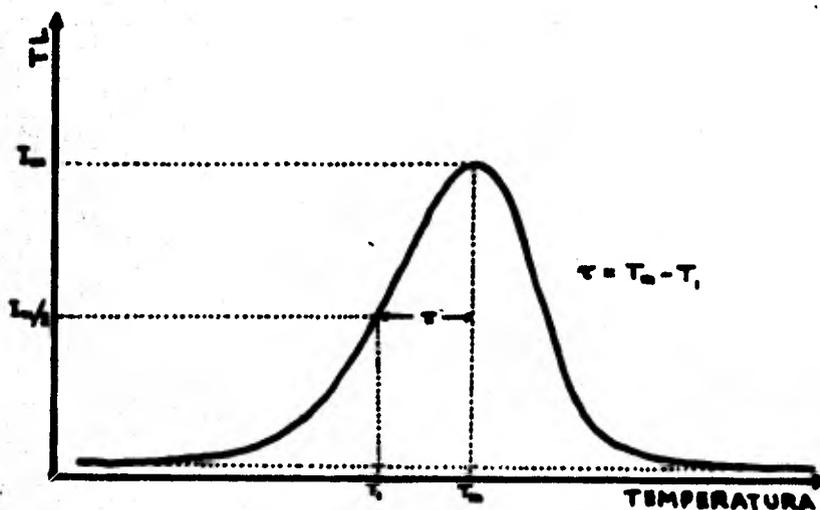


Fig. 17 Parámetro de forma de curva utilizado por Grossweiner.

A partir de esto y de algunos pasos algebraicos sencillos logró llegar a la siguiente expresión

$$\frac{1}{2} = \exp \left\{ -\frac{E}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_m} \right) \exp \left[ -\int_{T_1}^{T_m} \frac{s}{\rho} \exp(-E/kT) dT \right] \right\} \quad (15)$$

De este modo, haciendo una aproximación matemática para el valor de la integral involucrada en esta expresión, llegó a establecer el valor de la energía de activación como

$$E = 1.51 k T_m T_1 / \tau \quad (16)$$

donde  $\tau = T_m - T_1$ . Este fue el primer método con el cual se podía encontrar la energía de activación sin tener una dependencia explícita sobre  $s$  y  $\beta$ .

Para obtener el valor del factor de frecuencia en este caso, se procede en forma semejante al método anterior, es decir, se maximiza la expresión de intensidad (3), de donde

$$s = \frac{\rho E}{k T_m^2} \exp(E/kT_m) \quad (14)$$

y que podemos conocer al sustituir el valor encontrado para  $E$ .

Grossweiner estimó que el cálculo de los parámetros por este método daba valores de un margen de error de  $\pm 5\%$ , si es que se satisfacen las siguientes condiciones:  $s/\beta > 10^7 \text{ }^\circ\text{K}$  y  $E/T_m > 20$ ; posteriormente Duesel y Bube<sup>57</sup> mostraron que dicho método podía tener un margen de error de  $\pm 7\%$ .

Este modelo al igual que el de Garlick y Gibson tiene como limitación, el hecho de que sólo es aplicable a picos TL perfectamente aislados de otros.

picos en la parte ascendente de la curva, ya que la existencia de ellos acarrearía un error de cálculo al incrementar el valor de  $T$ .

### III.5. Método de Booth

En 1954 A.H. Booth<sup>58</sup>, al notar el hecho de que las características presentadas por los picos TL, tales como altura, anchura y la temperatura correspondiente en la que se manifiesta la máxima intensidad de brillo, dependían del valor de la velocidad de calentamiento lineal  $\beta = dT/dt$  (ver figura 18)

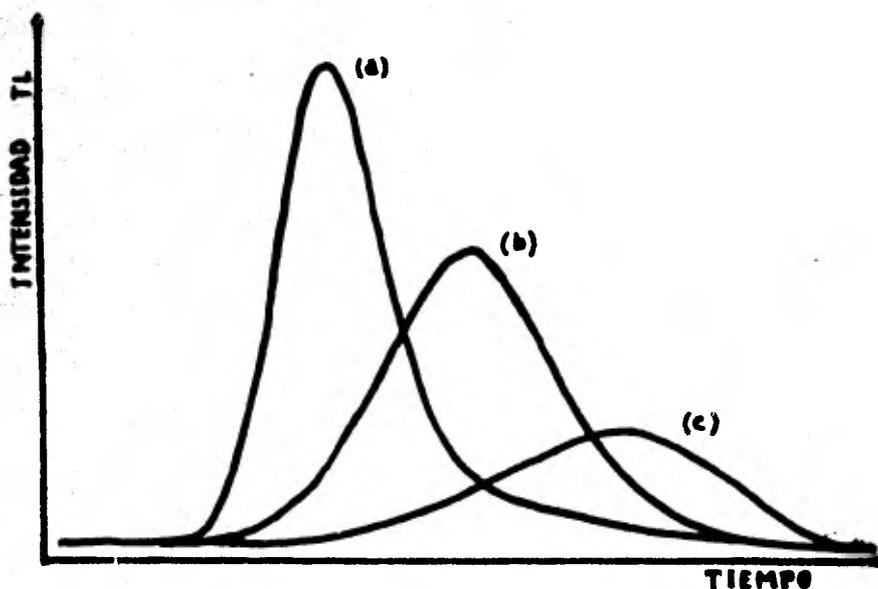


Fig. 18 Efectos de la velocidad de calentamiento sobre un pico TL. (a) velocidad alta (b) velocidad media (c) velocidad baja.

propuso un método en donde se hace uso de la derivada de la expresión de intensidad propuesta por Randall y Wilkins, ecuación (14):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp(-E/kT_m) \quad (14)$$

para esto, lo que hizo fue usar dos velocidades diferentes de calentamiento,  $\beta_1$ , y  $\beta_2$ , obteniendo así, las características correspondientes a cada curva resultante, que al sustituirlas en (14) conseguía tener un sistema de dos ecuaciones simultáneas, en donde juegan el papel de incógnitas la energía de activación  $E$  y el factor de frecuencia  $s$ . Así obtuvo que

$$E = \left[ \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right] \ln \left[ \frac{\beta_1}{\beta_2} \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right] \quad (17)$$

donde  $T_{m1}$  y  $T_{m2}$  son las temperaturas de máximo brillo de los picos 1 y 2 respectivamente. El valor de  $s$  se consigue al sustituir el valor de  $E$  en (14). A este método se le atribuye como principal desventaja el hecho de que se tienen que realizar dos experimentos para obtener los valores deseados lo que implica el considerar que siempre se están manejando las mismas condiciones iniciales (donde intervendría directamente el valor del número de trampas inicialmente ocupadas,  $n_0$ , el valor de la temperatura a la cual se inicia la lectura, etc.), y una completa homogeneidad del material analizado para que siempre se obtenga la misma respuesta.

### III.6. Método de Luschnik

En 1955 C.B. Luschnik<sup>59</sup>, propuso un método gráfico semejante al de -

Grossweiner para encontrar la profundidad de las trampas en los materiales TL, en este caso los términos gráficos fueron: la temperatura de máxima intensidad de brillo  $T_m$  y la temperatura  $T_1$  que marca la mitad de dicha intensidad al decaer la emisión del pico TL, de esta forma, la cantidad ahora considerada fue  $\delta = T_m - T_1$ . A diferencia de Grossweiner que hizo aproximaciones matemáticas para encontrar la energía de activación, Luschnik usó una aproximación geométrica para evaluar la integral involucrada en la expresión de intensidad al hacer una semejanza entre la semiárea del pico TL y el área de un triángulo con igual altura y semiancho (ver figura 19). (Experimentalmente se considera que esta aproximación se encuentra dentro de un margen de error de  $\pm 5\%$  del valor correcto de la integral).

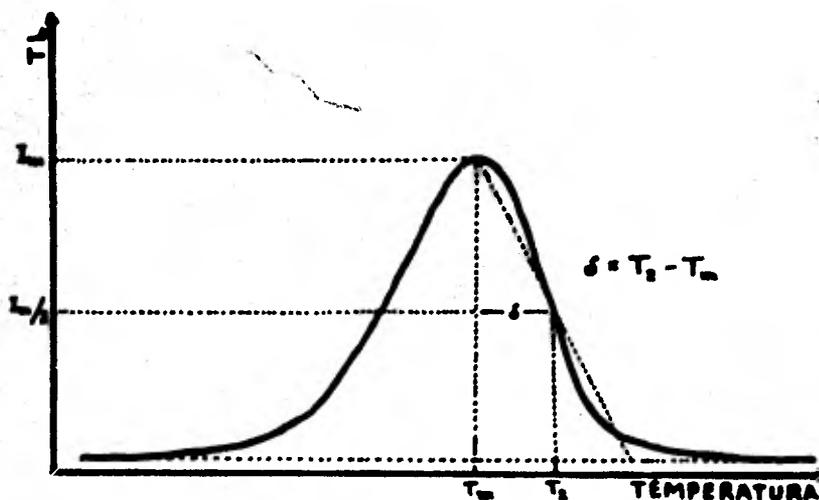


Fig. 19 Parámetro de forma de curva utilizado por Luschnik.

Así fue como encontró que si se considera una cinética de primer orden en este modelo se tiene que la energía de activación es:

$$E_1 = kT_m^2 / \delta \quad (18)$$

y para una cinética de segundo orden ésta resulta ser

$$E_2 = 2kT_m^2 / \delta \quad (19)$$

es decir, que es exactamente el doble de la primera expresión.

Conociendo el valor de  $E$ , la evaluación del factor de frecuencia se hace de la misma manera que en los casos anteriores.

Al igual que el método de Grossweiner, este método requiere de picos TL totalmente aislados para hacer el análisis por la razón que ya conocemos. Sin embargo, en este caso se tiene el inconveniente insalvable de que si el pico se traslapa con otros picos por el lado de más alta temperatura no hay forma de aislarlo. (Es claro que en este caso el borrado térmico no podría efectuarse sin borrar toda la información del pico de interés).

### III.7 Método de Hoogenstraten

En 1958 W. Hoogenstraten<sup>55</sup>, basado en la misma idea de Booth, de utilizar las características presentadas en la forma de las curvas como un función de la velocidad de calentamiento  $\beta$  para determinar los parámetros TL, propuso un método en el cual se hace uso de varias velocidades de calentamiento lineal ( $\beta_i$ ,  $i = 1, 2, 3 \dots n$ ). Para esto, observé que haciendo uso de

la ecuación (14), se logra llegar a una expresión lineal entre  $\ln(T_m^2 / \beta)$  y  $1/T_m$ , ésta es:

$$\ln(T_m^2 / \beta) = \frac{E}{k} (1/T_m) + \ln(sk/E) \quad (20)$$

de este modo, conociendo las  $\beta_i$ 's y sus correspondientes  $T_{mi}$ 's presentadas por cada una de las curvas TL, se puede hacer una gráfica de  $\ln(T_m^2 / \beta)$  contra  $1/T_m$ , lo que resulta ser una recta cuya pendiente es igual al valor  $E/k$  que nos permite conocer la energía de activación. El valor del factor de frecuencia se puede conocer de la ordenada al origen que tiene como valor a  $\ln(sk/E)$ .

A este método que resulta ser muy semejante al de Booth, también se le asocian los inconvenientes que implica el hacer uso de varios procesos experimentales.

### III.8 Método de Halperin-Braner

En 1960 A. Halperin y A.N. Braner<sup>47,48</sup>, modificaron el método de Luschnik, aplicándolo a una cinética de orden general. El estudio de esta cinética lo dividieron en los dos casos siguientes:

(a) Los entes atrapados sufren un efecto de tunnelaje entre el nivel metaestable y el centro de recombinación (ver figura 12.f), en este caso la energía de activación resulta ser:

$$E = qkT_m^2 / \delta \quad (21)$$

donde

$$q = \frac{\mu_m}{\mu_m + \rho - 1} + \frac{B}{A\mu_m + B}$$

aquí  $\delta = T_2 - T_m$ , es la misma expresión utilizada por Luschick, y  $q$  es una constante cuyo valor depende del orden del proceso la cual puede valorarse mediante aproximaciones cinéticas y gráficas.<sup>47</sup> (Por ejemplo  $\mu_m = \delta / (\tau + \delta)$ )

(b) Los entes atrapados pasan a la banda de conducción al ser excitados, para luego sufrir la recombinación (ver figura 12.d), en estas circunstancias se tiene que:

$$E = \frac{qkT_m^2}{\delta} (1 - \Delta) \quad (22)$$

donde

$$\Delta = \frac{2kT_m}{E}$$

aquí  $\Delta$  es un factor de corrección que por lo general tiene un valor muy próximo a 0.1 (pero que para una primera aproximación se puede tomar igual a cero).

El valor del factor de frecuencia se calcula de manera semejante a los casos anteriores, mediante el uso de la ecuación (14).

Con este método se muestra que la simetría de la curva TL no sólo depende de la probabilidad de transición involucrada, sino también del número de trampas, el número de centros luminiscentes y la cinética considerada.

Una particularidad que se hace notar de este método en el segundo caso es que el factor de corrección,  $\Delta$ , depende de la misma energía de activación que se está calculando, de este modo, la limitación de la proximidad al valor real de dicha energía, queda en función del proceso iterativo del método<sup>60</sup>.

### III.9 Métodos de Chen

En los últimos años, algunos investigadores<sup>60,61</sup> han dirigido sus esfuerzos a tratar de hacer correlación entre los métodos propuestos para evaluar los parámetros TL y a estudiar principalmente las ventajas y desventajas que implica el uso de cada uno de ellos resaltando los detalles teóricos y matemáticos que presentan en sus desarrollos. Entre estas investigaciones, se ha destacado la labor que ha realizado Reuven Chen<sup>62,63</sup>, quien se ha esforzado en tratar de proporcionar correcciones a los métodos que hacen uso de los parámetros de forma de pico considerando que éstas pueden producir evaluaciones más exactas en los valores de los parámetros TL. Para conseguir esto, Chen se ha basado en métodos de aproximaciones numéricas<sup>64,65</sup> que hacen uso de picos producidos numéricamente y métodos computacionales<sup>66-68</sup>. De sus principales resultados vale la pena presentar las expresiones en que intervienen los diversos parámetros de forma  $(\delta, \tau \text{ y } \omega)$  para evaluar la energía de activación<sup>69</sup> estas son:

$$E_{\tau} = [1.51 + 3.0(\mu_m - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\tau} - [1.58 + 4.2(\mu_m - 0.42)] 2kT_m \quad (23)$$

$$E_{\delta} = [0.96 + 7.3(\mu_m - 0.42)] kT_m^2 / \delta \quad (24)$$

$$E_{\omega} = [2.52 + 10.2(\mu_m - 0.42)] kT_m^2 / \omega - 2kT_m \quad (25)$$

aquí  $\mu_m = \frac{\delta}{\omega}$  es el factor de simetría de Halperin-Braner, cuyo valor indica Chen<sup>61</sup>, nos puede dar una idea sobre el orden de la cinética involucrada ya que ha observado que, en la construcción de picos "numéricos" sucede que  $\mu_m \approx 0.420$  para una cinética de primer orden y  $\mu_m \approx 0.525$  para una de segundo orden.

\* En este caso este incluye a  $\omega$  como el semiancho total del pico TL, es decir  $\omega = \tau + \delta$ .

Los factores de frecuencia pueden evaluarse por medio de la expresión (14), aunque la opinión de Chen es que debe de tomarse en cuenta la posibilidad de una dependencia de la cinética involucrada y del valor de la energía de activación, por tal motivo propuso<sup>49</sup> una nueva expresión del factor de frecuencia la cual obtuvo a partir de utilizar la aproximación de Halperin y Braner<sup>47</sup> para la evaluación de la integral involucrada en la ecuación (3)

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT = \left(\frac{kT^2}{E}\right) \exp(-E/kT) (1 - \Delta) \quad , \quad \Delta = 2kT/E$$

la que sustituyendo en la expresión del máximo de la ecuación de orden general (7)

$$\frac{(b+1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT + 1 = \left(\frac{sbkT_m^2}{\beta E}\right) \exp(-E/kT_m)$$

llegó a que

$$s = \left(\frac{\beta E}{kT_m^2}\right) \exp(E/kT_m) [1 + (b-1)\Delta_m]^{-1} \quad (26)$$

la cual es la misma ecuación (14) multiplicada por un factor que es función de la E y del orden de la cinética.

Como podemos ver, los cálculos de Chen resultan ser fundamentalmente empíricos, pero su importancia radica en el hecho de tratar de reproducir picos numéricos formados inicialmente con valores hipotéticos de E y s haciendo uso de las diversas fórmulas de evaluación, lo cual da oportunidad de tener idea de qué tan aproximadas se encuentran del valor correcto.

**CAPITULO IV**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## IV.1. Instrumentación

La lectura de los cristales se efectuó en el analizador termoluminiscente modelo 2000 de "The Harshaw Chemical Co." Este equipo tiene la flexibilidad necesaria para estudios termoluminiscentes en general, aunque su diseño, lo hace especialmente apropiado para su uso en dosimetría.<sup>70</sup> Consta de dos módulos, el 2000A que efectúa la detección y el 2000B - que opera como sistema de registro.

Para obtener las curvas termoluminiscentes, el equipo se acopla a un graficador "x-y" y se ajusta para leer con una velocidad de calentamiento determinada, en particular nosotros utilizaremos un valor de  $6.7^{\circ}\text{C}/\text{seg.}$  a menos que el método requiera otros valores.

El módulo 2000A está constituido esencialmente por los siguientes componentes:

1. Plancheta para calentar las muestras en forma controlada, acoplada a un circuito de calentamiento formado por un calefactor eléctrico de alta corriente y un termopar con derivaciones al eje "x" del graficador y al control visual de temperatura.
2. Sistema de acoplamiento óptico, cuyas funciones consisten en aislar térmicamente a la plancheta del tubo fotomultiplicador, servir como condensador óptico haciendo que la mayor parte de la luz emitida llegue al fotomultiplicador, y disminuir la contribución de las señales espurias especialmente la radiación infrarroja.

3. Tubo fotomultiplicador, en cuyo fotocátodo se produce el desprendimiento de electrones en un número proporcional a la intensidad y - energía de la luz emitida. Estos electrones al ser multiplicados en los dinodos, producen en el ánodo una corriente proporcional a - la señal luminosa recibida.
4. Fuente regulada de alto voltaje, la cual permite seleccionar el vol - taje óptimo de operación, siendo además lo suficientemente estable como para obtener resultados reproducibles. La figura 20 muestra el diagrama a bloques del módulo 2000A.

El módulo 2000B consta fundamentalmente de los siguientes compo - nentes:

- a) Amplificador de pulsos, cuya ganancia está predeterminada y su ajus - te no se encuentra al alcance del usuario, ya que sólo se puede se - leccionar un factor de multiplicación  $\times 1$  o  $\times 10$ ; sin embargo, se tiene la posibilidad de reducir el ruido proveniente del fotomulti - plicador ajustando el control de supresión de corriente oscura. El ruido del amplificador tiene una salida lineal para el eje " y " - del graficador.
- b) Convertidor logarítmico acoplado a un circuito automático selector de rango, el cual mantiene la salida dentro de los 2 órdenes de - magnitud del medidor y da una indicación visual del rango que se es - tá utilizando. Una salida de este circuito va directamente al me - didor de corriente, mientras que la otra puede ir, al eje " y " - del graficador para obtener una gráfica exponencial.

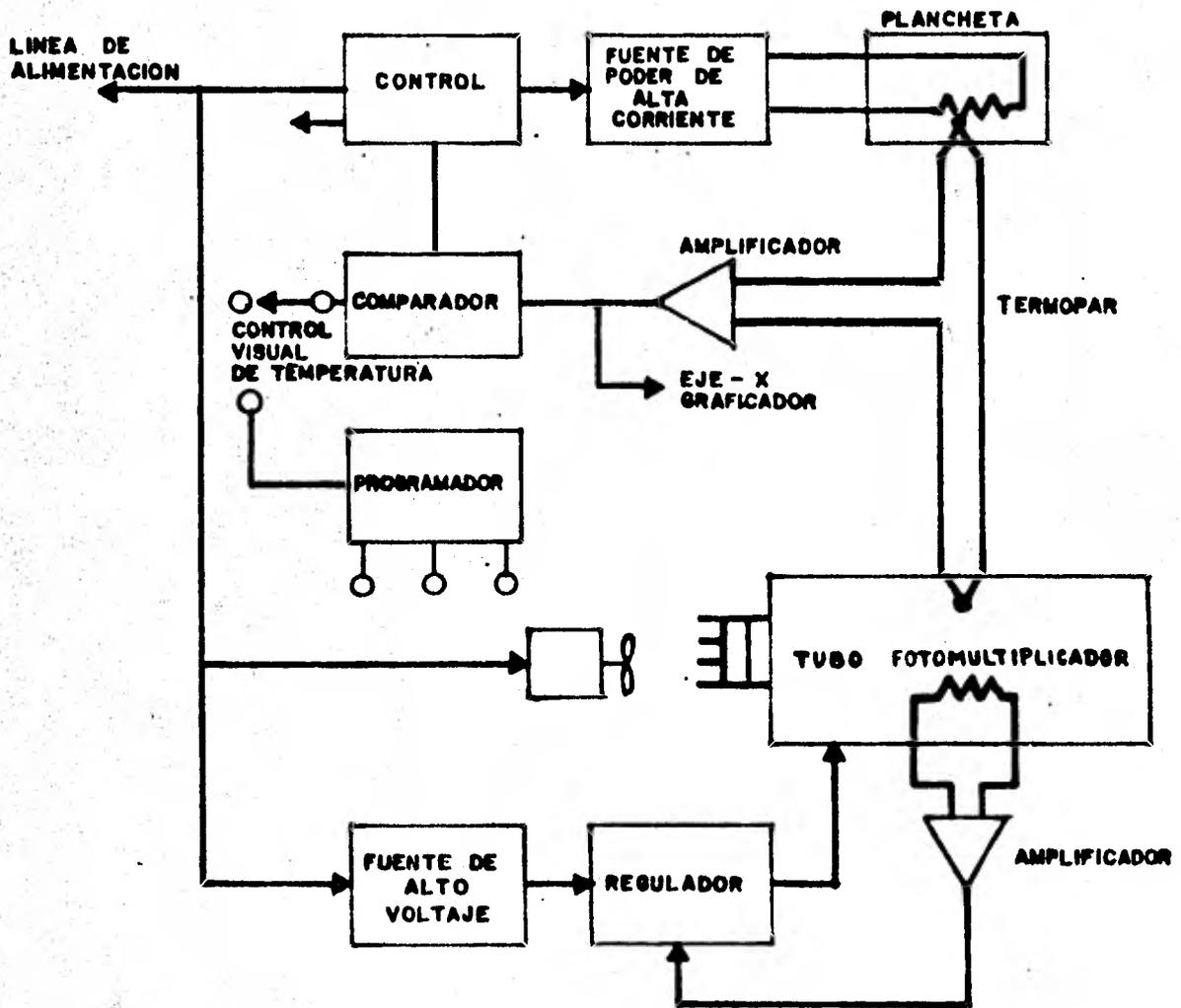


Fig. 20 Diagrama a bloques del Módulo 2000 A

- c) Integrador de corriente que permite conocer el total de la señal emitida por la muestra durante todo o parte de su calentamiento entre límites preseleccionados. Este circuito es un sistema electrónico simple de alta sensibilidad y bajo ruido y se encuentra acoplado a un circuito electrónico con salida visual de tipo digital cuya entrada analógica está constituida por la salida del integrador.
- d) Sistema de control el cual logra la simultaneidad o secuencia de los eventos, regulando el calentamiento de la plancheta dentro de los límites deseados con la velocidad adecuada y seleccionando el intervalo de integración de la corriente. El diagrama a bloques de la figura 21 correspondiente al módulo 2000B.

La irradiación de los materiales fue realizada con rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$ , para lo cual se utilizó la unidad Vickrad de la Gerencia de Aplicaciones Industriales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), que se encuentra en el edificio de fuente de gammas del Centro Nuclear de México (CNM), y cuya actividad era, el 30 de Junio de 1970 de 8325 GBq (225 Ci); las energías de emisión características del  $^{60}\text{Co}$  son 1.17 Mev. y 1.33 Mev.

#### IV.2 Materiales analizados

Los materiales que se estudiaron fueron cuatro; tres variedades de Sulfato de Calcio activado con Disprosio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) y uno del Cloruro de Potasio activado con Manganeseo ( $\text{KCl}:\text{Mn}$ ). Las características de estos materiales son las siguientes:

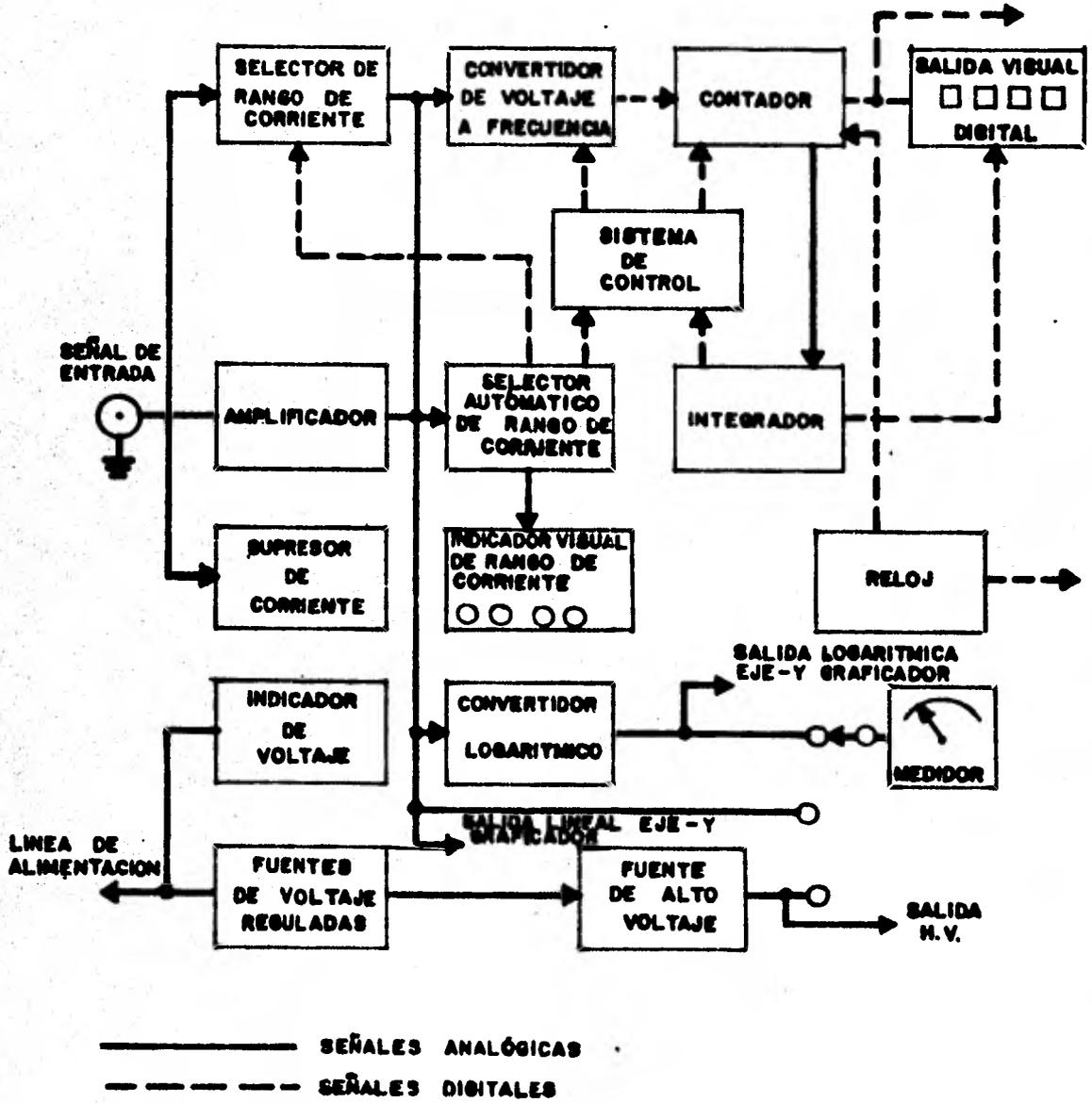


Fig. 21 Diagrama a bloques del Módulo 2000 B

- a) Material TLD-900, producido por la Harshaw Chemical Co., consistente en Sulfato de Calcio activado con Disprosio. Este producto tiene la forma de pastillas cuadradas con dimensiones de  $1\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$  y un peso de  $0.020 \pm 0.002$  gr. (Producción de 1980)
- b) Monocristales de Cloruro de Potasio (KCl) crecido por el método de Carochalaky-Kyropoulos<sup>75</sup> en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), este cristal tiene una concentración de 0.50 mol % de Manganeseo actuando como activador (KCl:Mn). Para su estudio, este material fue cortado en pastillas de dimensiones semejantes a la de TLD-900, las cuales presentaron un peso de  $0.020 \pm 0.005$  gr.
- c) Sulfato de Calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) producido por el ININ, el estudio de este material se realizó en dos formas físicas: en polvo<sup>71,72</sup> y en pastillas<sup>73</sup> (AGS-761), ambas muestras tienen una concentración de 0.1 mol % de Disprosio (Dy) actuando como activador ( $\text{CaSO}_4$ :Dy). El tamaño de partícula del polvo está entre 80 y 180 mesh, este se ha optimizado para obtener la mejor respuesta TL teniendo como base investigaciones realizadas sobre este material<sup>74</sup>. La cantidad de polvo utilizada para cada lectura TL es de  $0.015 \pm 0.002$  gr.

La forma que presentan las pastillas AGS-761 es la de un disco con 6.8mm de diámetro y 1.0mm de espesor teniendo un peso de  $0.096 \pm 0.002$  gr.

La dosis aplicada a cada material se efectuó según su sensibilidad, por lo cual, al KCl:Mn se le aplicó 840 rad (8.4 Gy) y al  $\text{CaSO}_4$ :Dy 14 rad (0.14 Gy).

Antes de cada irradiación de los materiales, se dió a estos el tratamiento térmico necesario para eliminar toda información residual y conseguir una mayor sensibilidad de respuesta, este tratamiento consistió en calentarlos a 400°C durante una hora para posteriormente enfriarlos en forma brusca hasta la temperatura ambiente.

#### IV.3 Curvas termoluminiscentes de los materiales estudiados.

La respuesta termoluminiscente de cada material se determinó integrando la curva TL desde la temperatura ambiente hasta 300°C con una velocidad de calentamiento de 6.7°C/seg. La curva obtenida del KCl-418, mostró un sólo pico con su máximo a una temperatura de  $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$  \*, ésta se muestra en la figura 22. Las respuestas de los  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  mostraron dos picos ca-  
racterísticos de acuerdo a la siguiente Tabla

| material                          | pico número 1               | pico número 2               |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| TLD-900                           | $(122 \pm 5)^\circ\text{C}$ | $(183 \pm 5)^\circ\text{C}$ |
| $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (polvo) | $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$  | $(175 \pm 5)^\circ\text{C}$ |
| AGS-761                           | $(118 \pm 5)^\circ\text{C}$ | $(195 \pm 5)^\circ\text{C}$ |

\* Las incertidumbres indicadas en estos casos, son el error máximo de lectura, lo cual no dista mucho de la desviación estandar resultante de la estadística hecha sobre un número de 10 muestras que fue de  $4.6^\circ\text{C}$

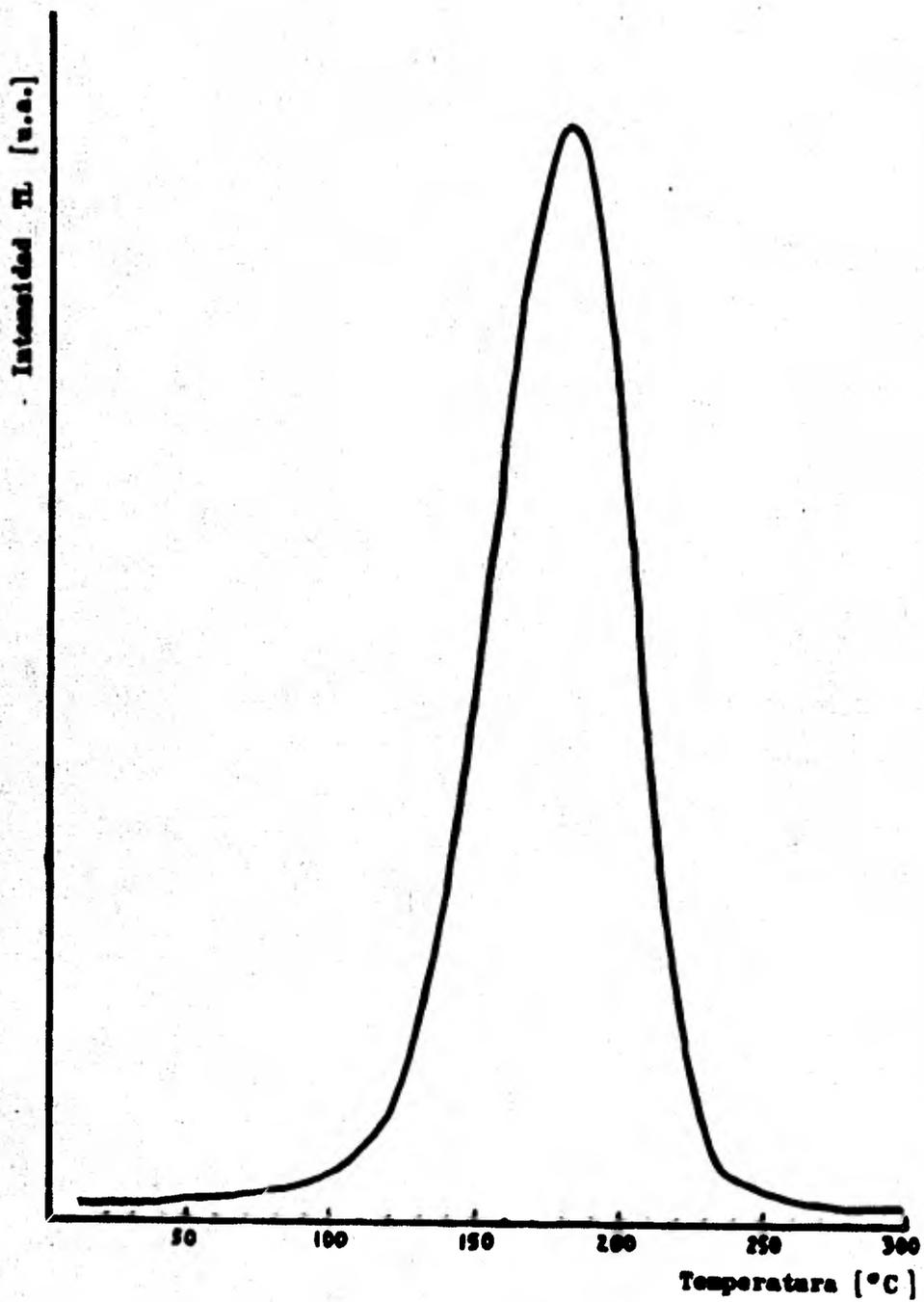


Fig. 22 Curva Termoluminiscente del KCl-418

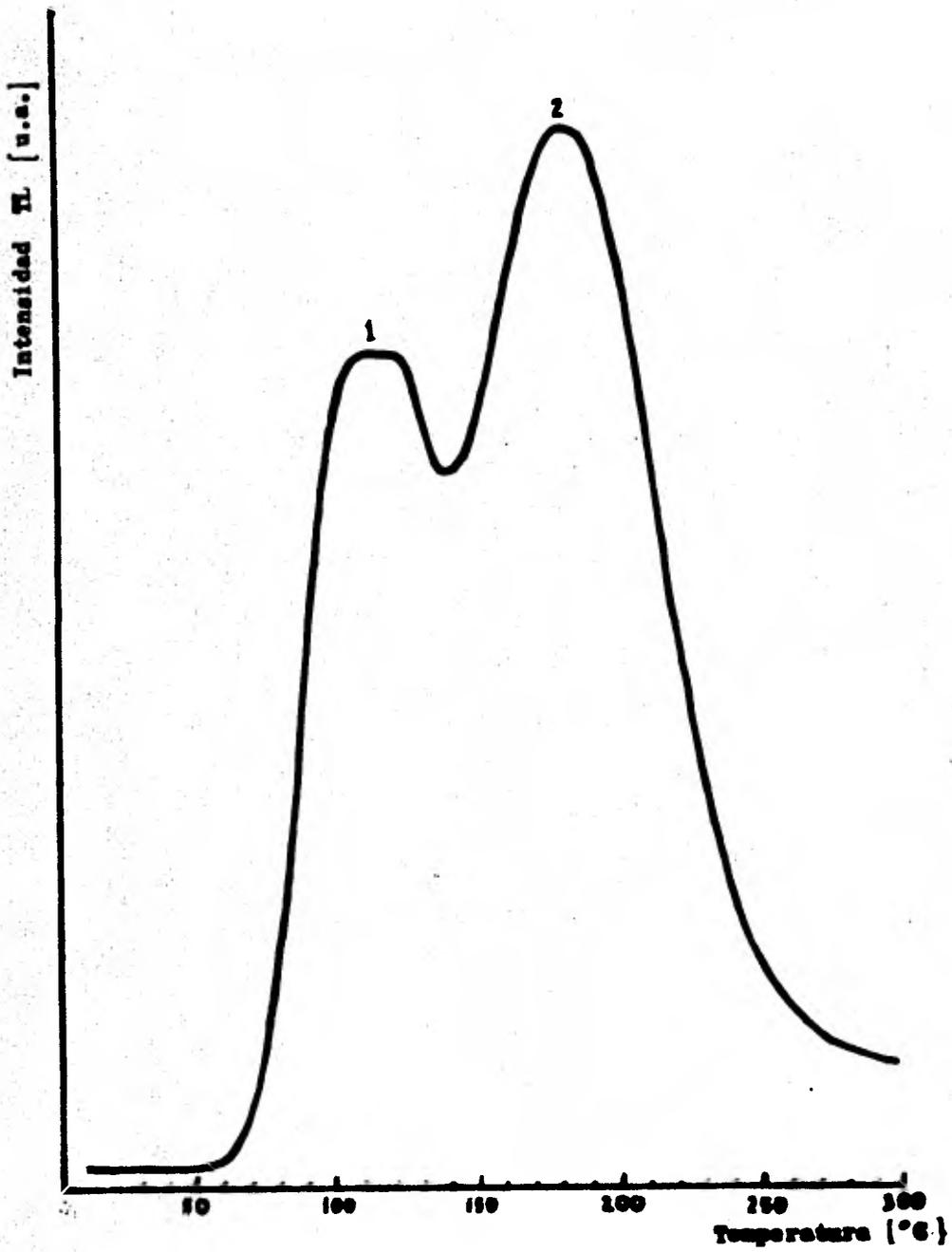


Fig. 23 Curva Termoluminiscente del TLD-900

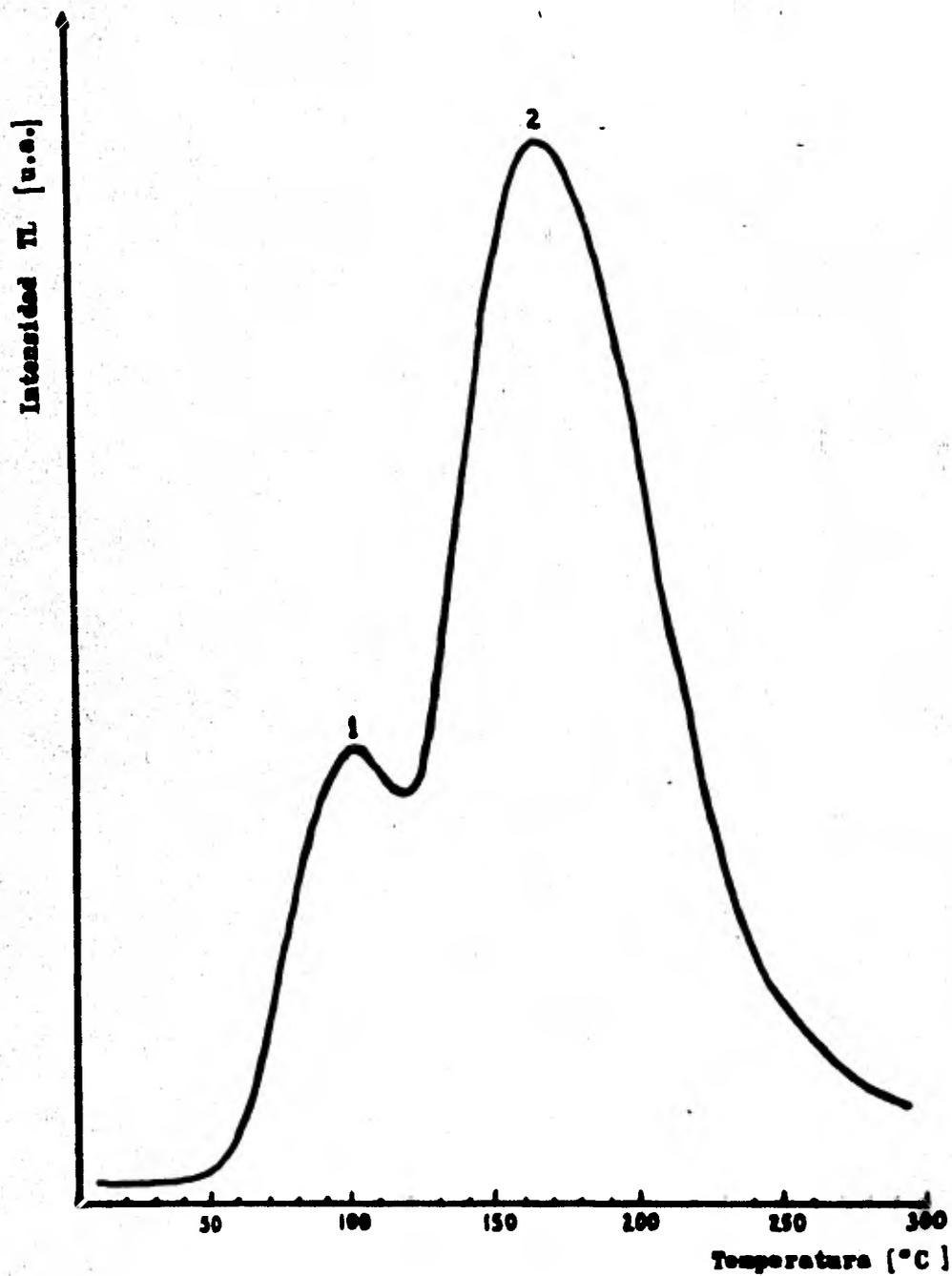


Fig. 24 Curva Termoluminiscente del CaSO<sub>4</sub>:Dy en polvo

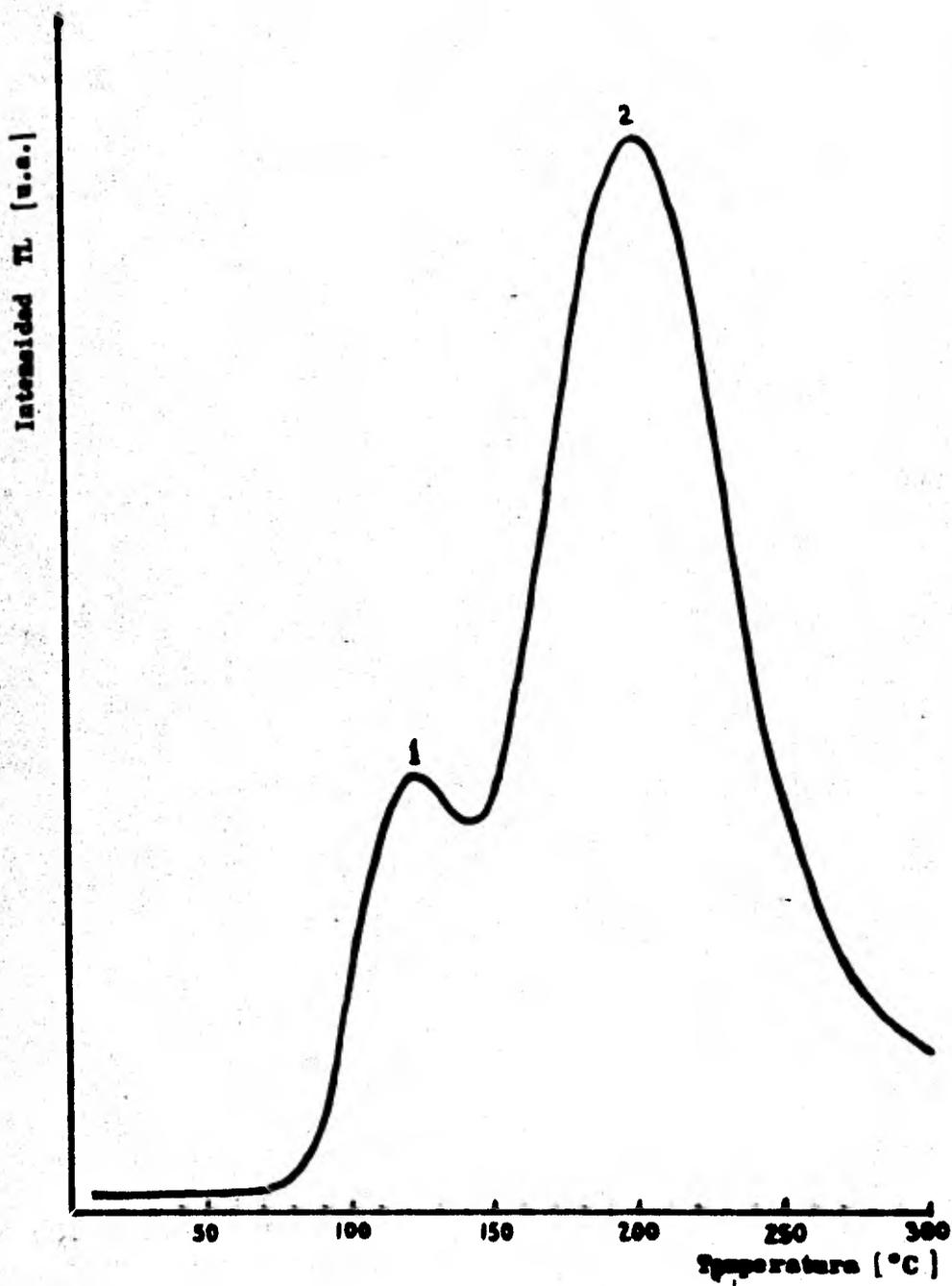


Fig. 25 Curva Termoluminiscente de AGS-761

Las curvas correspondientes a estos materiales se observan en las figuras 23, 24 y 25.

El pico de baja temperatura de las muestras de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  son muy inestables y en consecuencia originan dificultades para encontrar sus parámetros TL. Por esta razón, este trabajo se ha limitado a sólo determinar los parámetros de los picos número 2. Para poder aplicar en el  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  los métodos que requieren de tener un pico completamente aislado, se practicó el borrado térmico del pico de baja temperatura para aislar así el pico número 2 de cada una de las muestras de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ , el mismo procedimiento se aplicó al KCl-418; éste se efectuó variando las temperaturas de un primer calentamiento sobre las distintas muestras analizadas cada  $10^\circ\text{C}$  - ver figuras 26, 27, 28 y 29), este procedimiento tuvo como fin el observar la influencia tanto del pico de baja como del grado de borrado térmico sobre los parámetros de forma de pico y temperaturas de máxima intensidad de cada caso (en consecuencia sobre el efecto en los valores de los parámetros TL de cada método). El efecto de los diferentes grados de borrado térmico sobre el pico de KCl-418 (ya aislado en forma natural) se utilizó como un criterio para seleccionar el borrado térmico óptimo en cada material y así conseguir el aislamiento adecuado del pico al cual se aplicaron los métodos correspondientes.

#### IV.4 Aplicación de los métodos

De acuerdo a los procedimientos utilizados en la determinación de los parámetros TL, podemos clasificar a éstos en cinco clases:

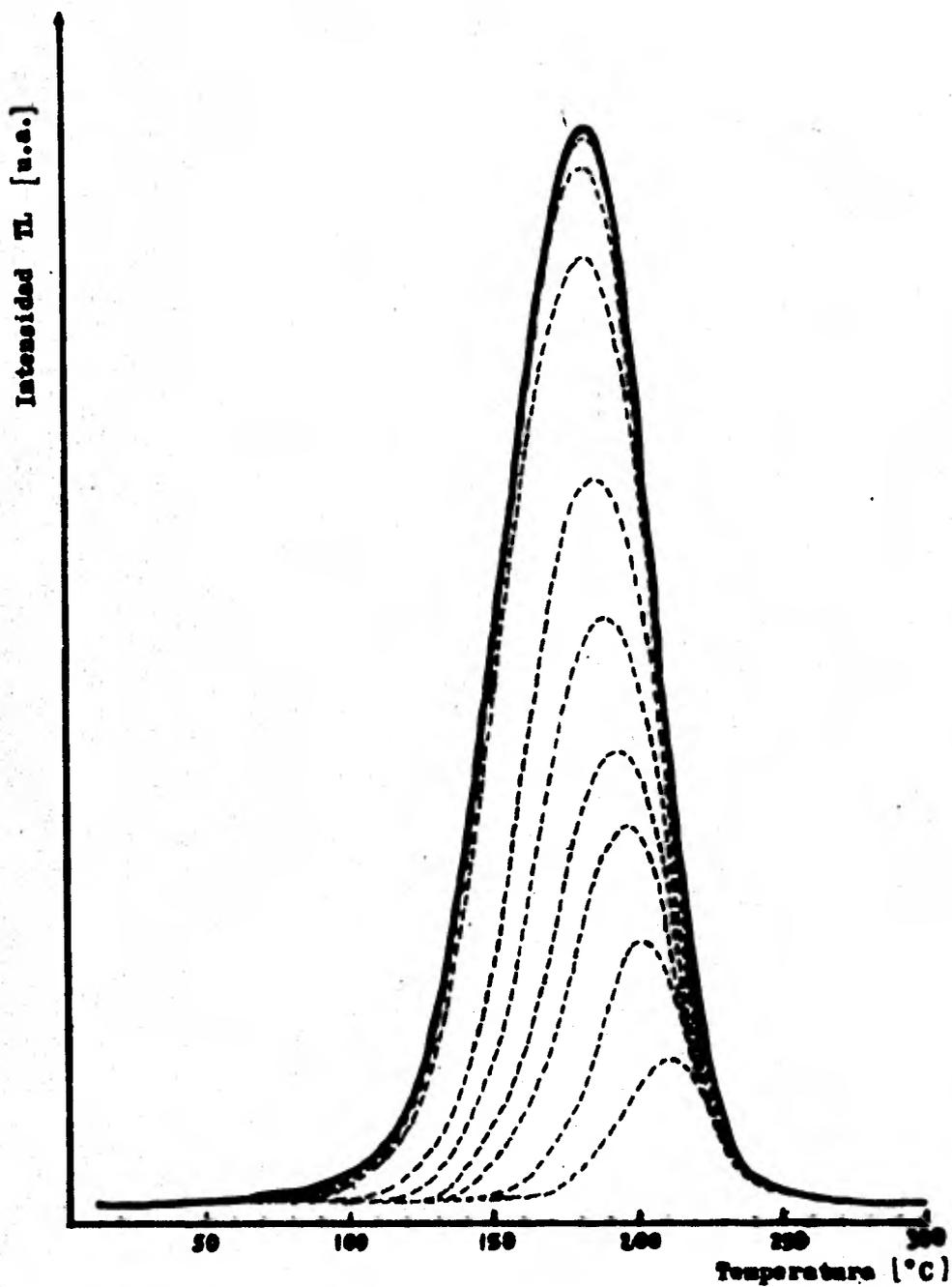


Fig. 26

Borrado térmico de la curva de ECl-410. Los calentamientos se variaron cada 10 °C desde 100 °C hasta 190 °C. Tratamientos térmicos menores de 100 °C no muestran influencias en el borrado.

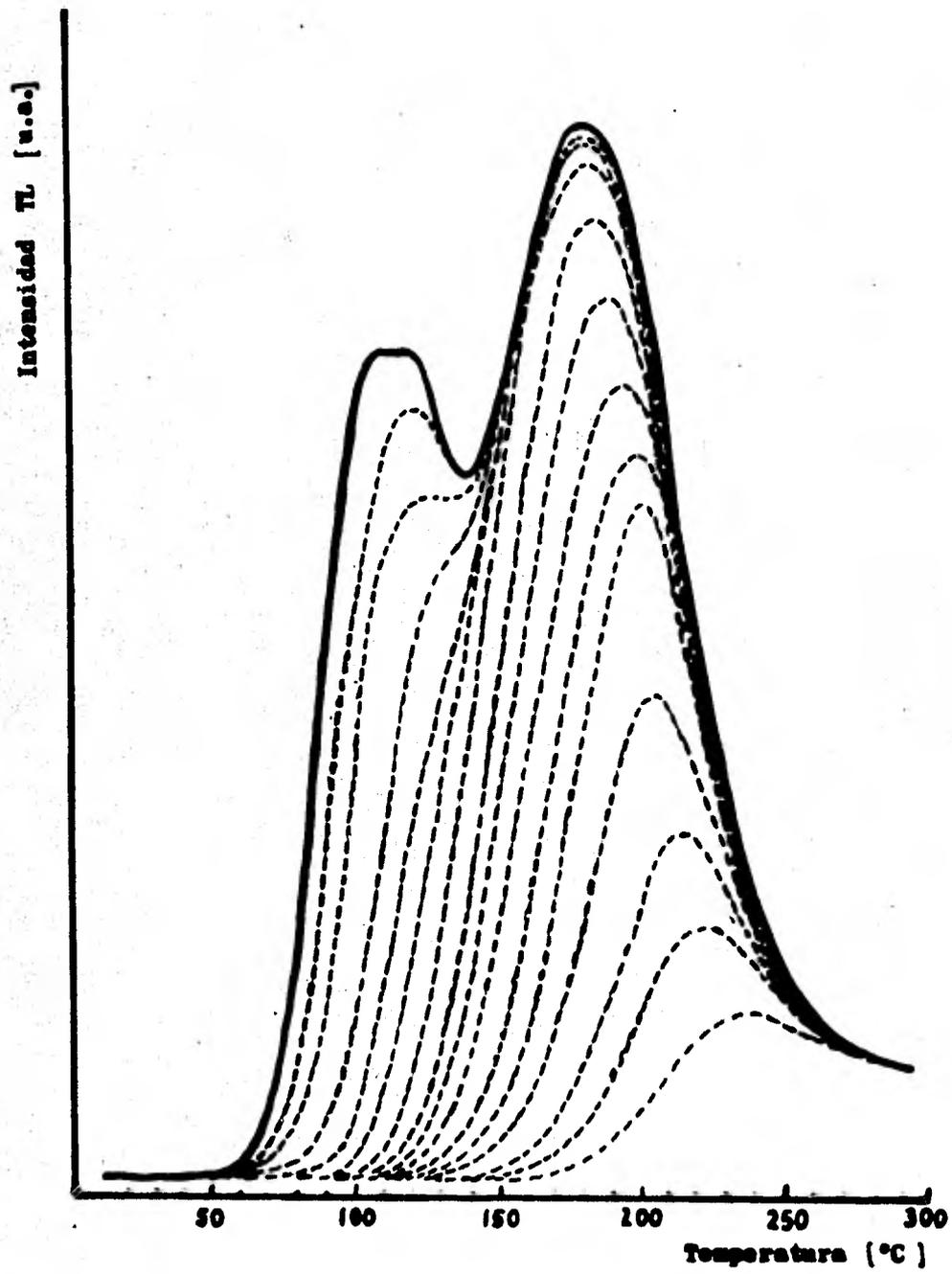


Fig. 27 Borrado térmico de la curva de TLD-900. Los calentamientos se variaron cada 10 °C desde 70 °C hasta 210 °C.

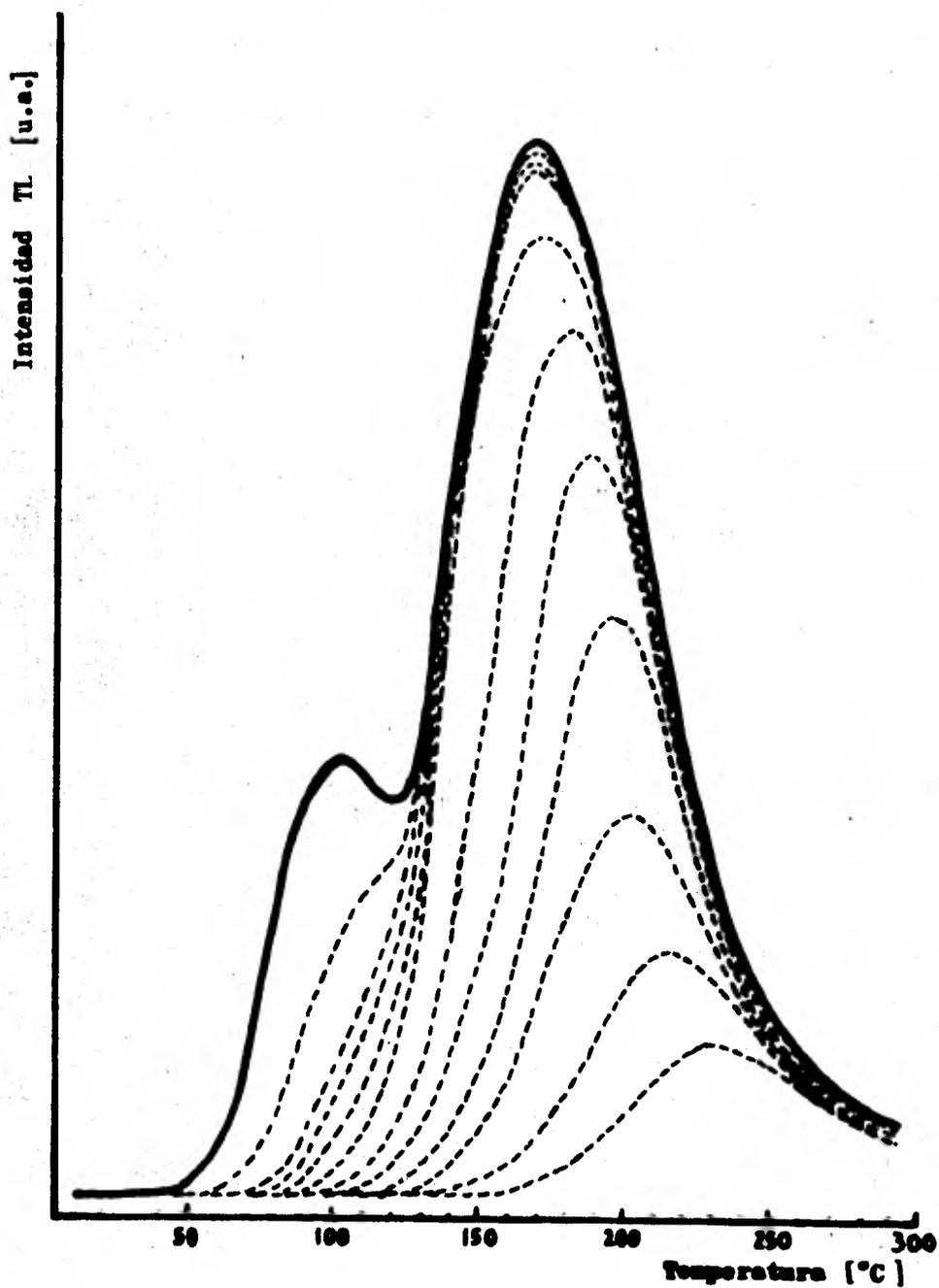


Fig. 28 Berrado térmico de la curva del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo. Los calentamientos se varían cada  $10^\circ\text{C}$  desde  $90^\circ\text{C}$  hasta  $190^\circ\text{C}$ .

Intensidad TL [u.o.]

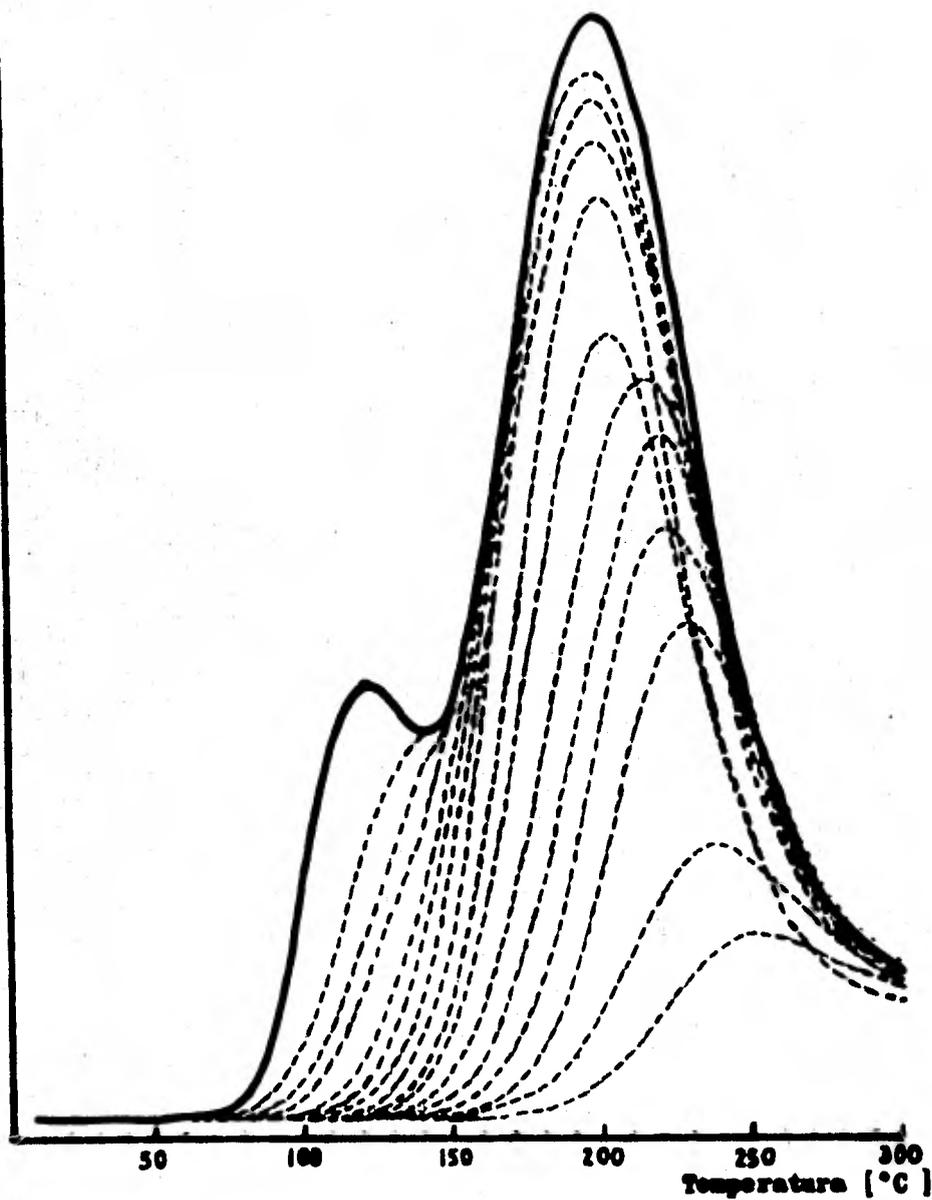


Fig. 29

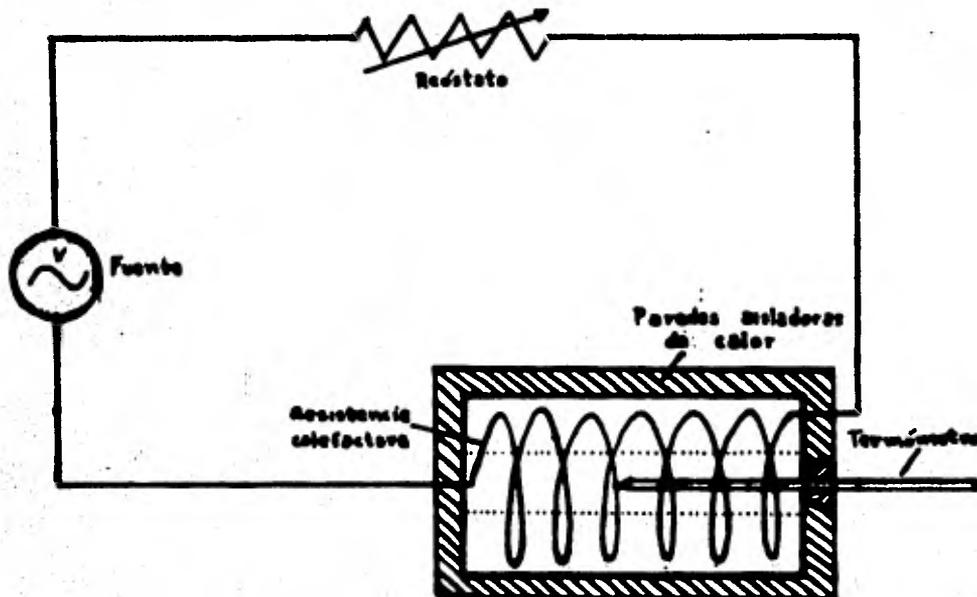
Borrado térmico de la curva de AGS-761.  
Los calentamientos se variaron cada 10 °C  
desde 90 °C hasta 230 °C.

- a) Métodos de decaimiento isotérmico
- b) Métodos de diferentes velocidades de calentamiento
- c) Método del surgimiento inicial de pico
- d) Métodos que emplean parámetros de forma de pico
- e) Métodos de aproximación numérica de curva

En esta clasificación, los tres primeros puntos no requieren del conocimiento explícito de la cinética del proceso, por tal motivo, su desarrollo lo consideramos de interés principal en este trabajo. En el punto cuatro, en donde si se requiere de este conocimiento, consideraremos un breve análisis para obtener dicho valor y así aplicar las ecuaciones apropiadas en cada caso. El último punto no lo desarrollaremos aquí, pero lo tendremos en cuenta para las conclusiones a las que lleguemos.

a) Método de decaimiento isotérmico

Para efectuar el decaimiento isotérmico de las muestras irradiadas, éstas fueron colocadas en un recipiente de paredes aisladoras de calor el cual tiene en su interior una cavidad en donde la temperatura puede controlarse con precisión por medio del paso de corriente eléctrica a través de una resistencia calefactora que rodea a dicha cavidad (ver figura 29). Las muestras fueron retiradas del dispositivo de temperatura controlada en periodos de tiempo previamente elegidos para posteriormente proceder a obtener la emisión TL remanente.



**Fig. 30** Dispositivo para mantener la temperatura constante, utilizado para el decaimiento isotérmico de las muestras TL.

Cada uno de los materiales fue sometido al decaimiento isotérmico de dos temperaturas,  $T = 200^{\circ}\text{C}$  y  $T = 250^{\circ}\text{C}$  con objeto de poder observar la influencia de la temperatura sobre el proceso y el valor de los parámetros TL.

Las curvas de decaimiento isotérmico así como las Tablas de los valores relacionados linealmente en la ecuación 13 y las gráficas correspondientes para cada material, son las siguientes:

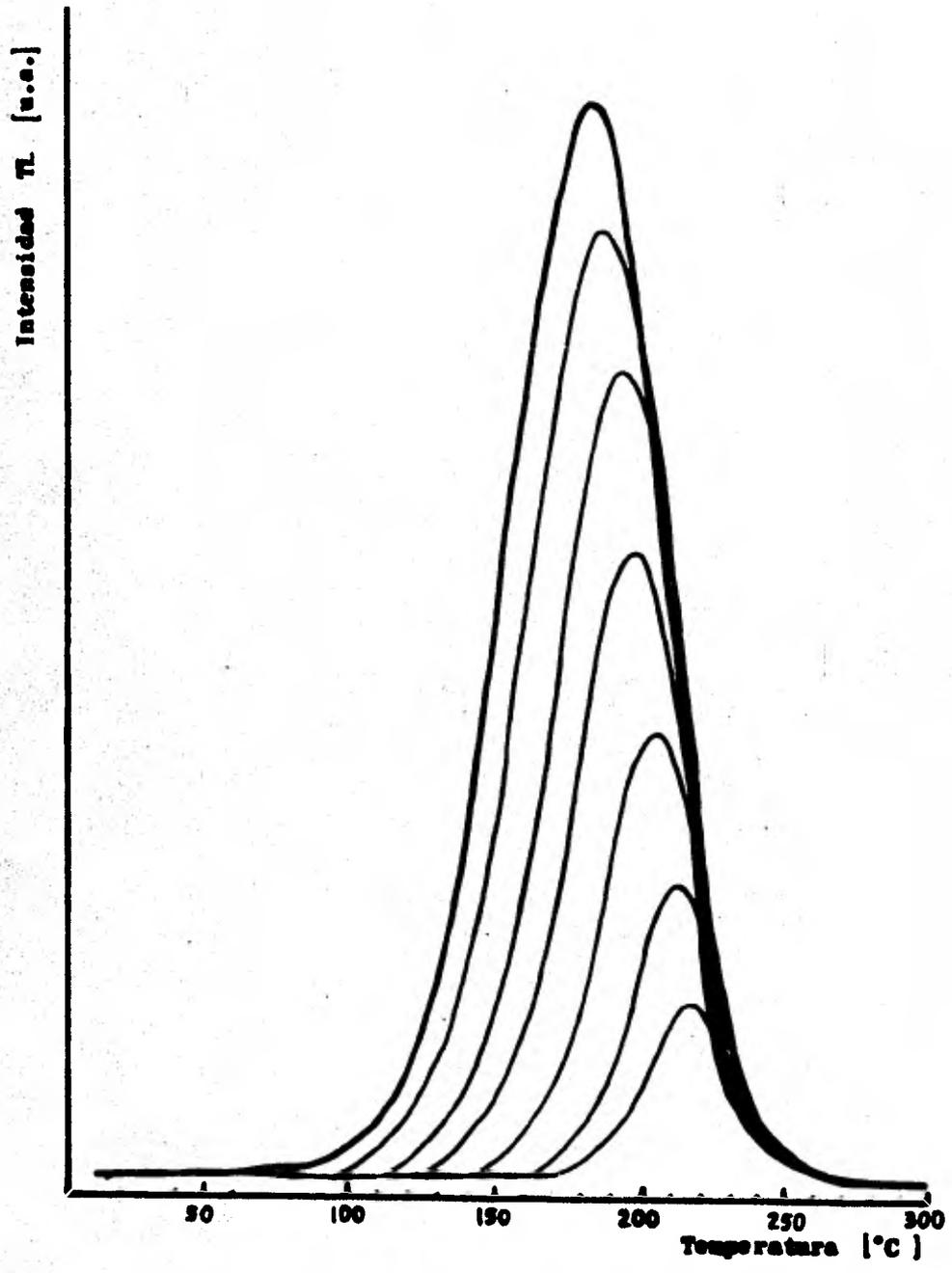


Fig. 31 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del KCl-418 para una temperatura constante a 200 °C.

Tabla III.- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del KCl-418 a 200 °C

| tiempo (t)<br>de dec.<br>( min ) | Ln (t) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°K) | I (μC) |
|----------------------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|
| 0                                | —      | 183                 | 456.16              | 1.45   |
| 1.5                              | 0.405  | 188                 | 465.16              | 1.30   |
| 2.5                              | 0.916  | 204                 | 473.16              | 1.02   |
| 3                                | 1.098  | 208                 | 481.16              | 0.744  |
| 3.5                              | 1.252  | 212                 | 485.16              | 0.612  |
| 4.5                              | 1.386  | 215                 | 488.16              | 0.498  |
| 5.5                              | 1.504  | 218                 | 491.16              | 0.314  |

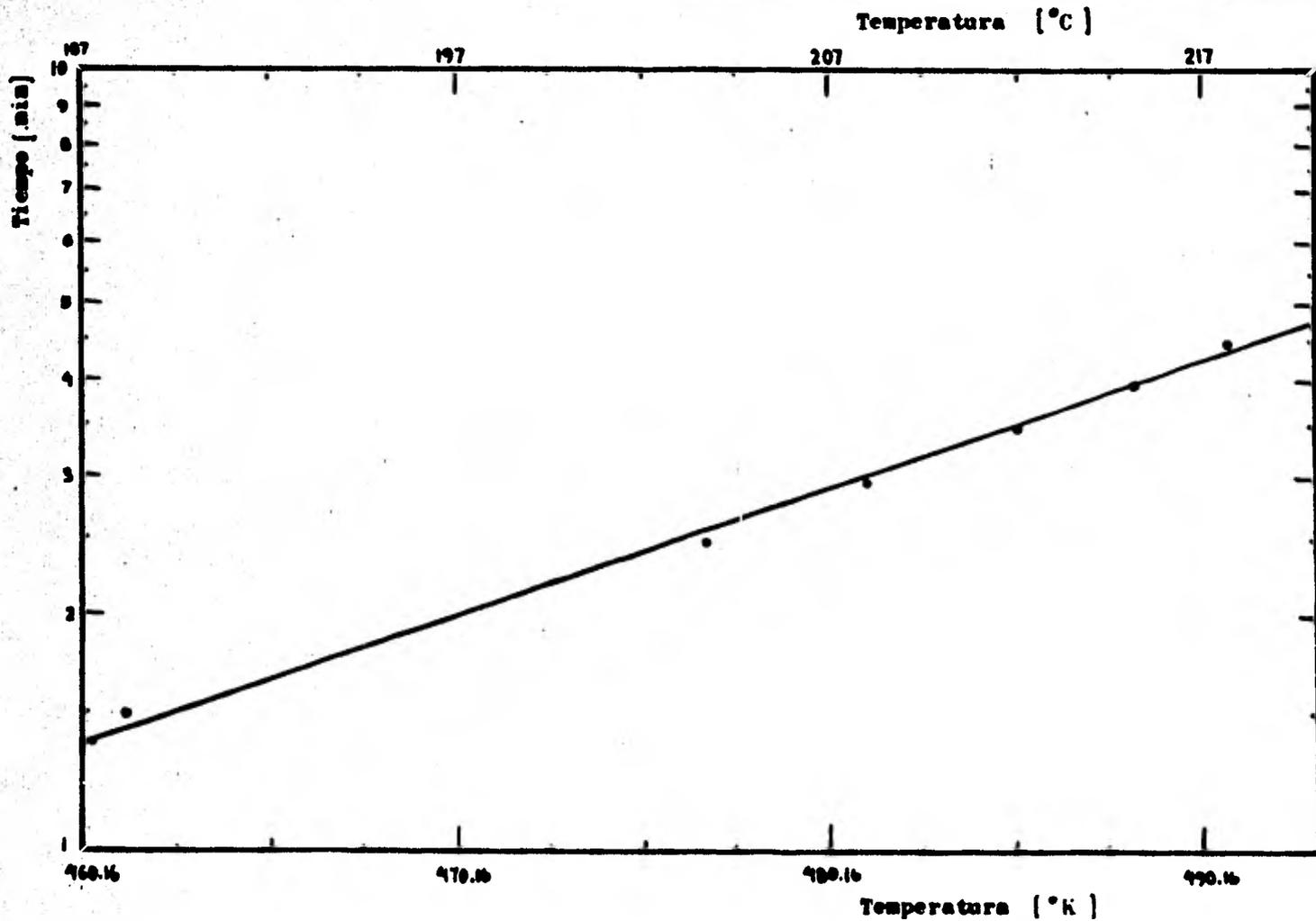
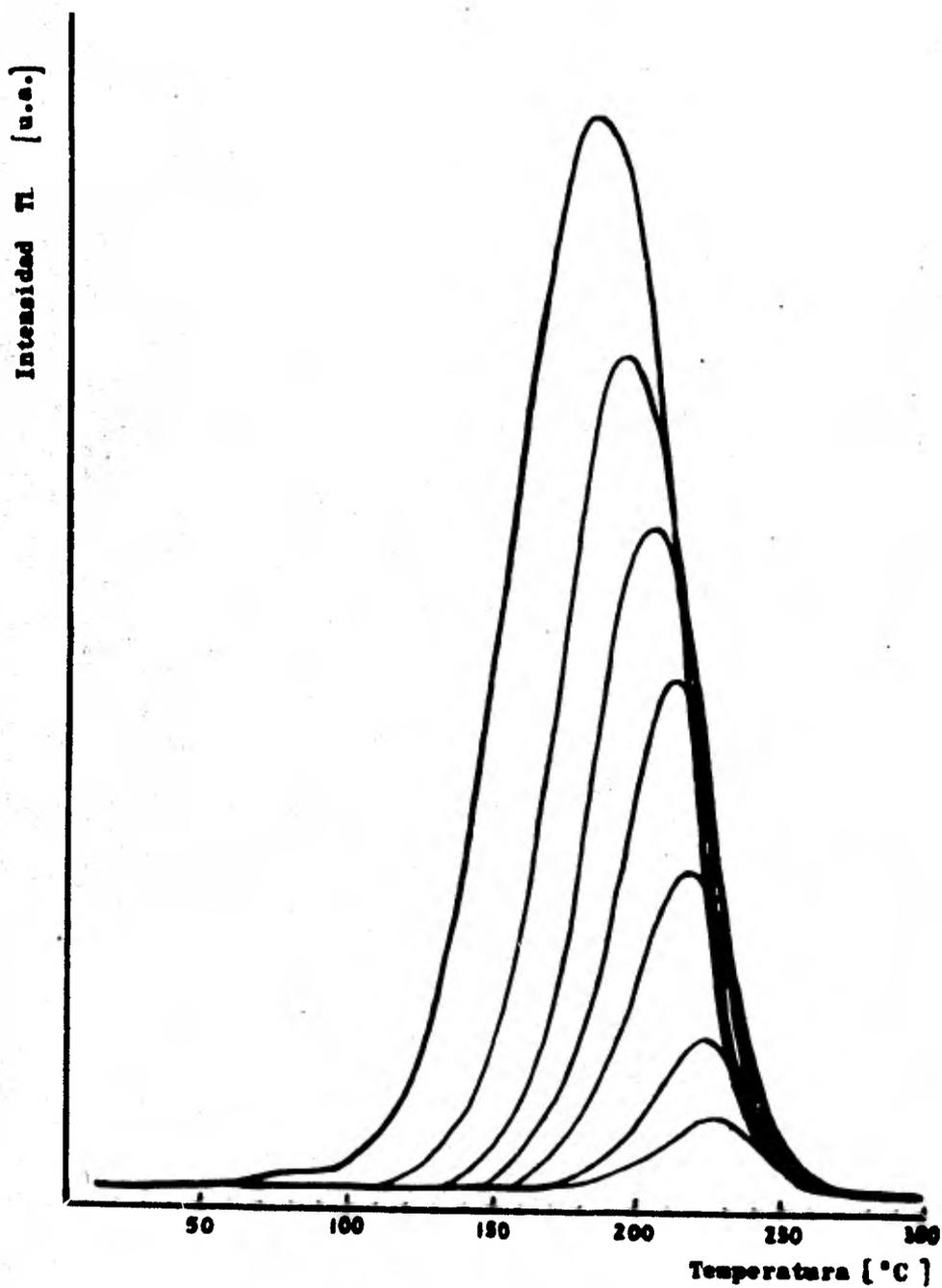


Fig. 32 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 200 °C en la respuesta TL del KCl-418.



**Fig. 33** Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del KCl-418 para una temperatura constante a 250 °C.

Tabla IV.- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del KCl-418 a 250 °C

| tiempo (t)<br>de dec.<br>( min ) | Ln (t) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°K) | I (μC) |
|----------------------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|
| 0                                | —      | 183                 | 456.16              | 1.45   |
| 1.5                              | 0.405  | 195                 | 468.16              | 1.24   |
| 2.5                              | 0.916  | 209                 | 482.16              | 0.981  |
| 3                                | 1.098  | 214                 | 487.16              | 0.727  |
| 3.5                              | 1.252  | 219                 | 492.16              | 0.562  |
| 4                                | 1.386  | 222                 | 495.16              | 0.383  |
| 4.5                              | 1.504  | 226                 | 499.16              | 0.288  |

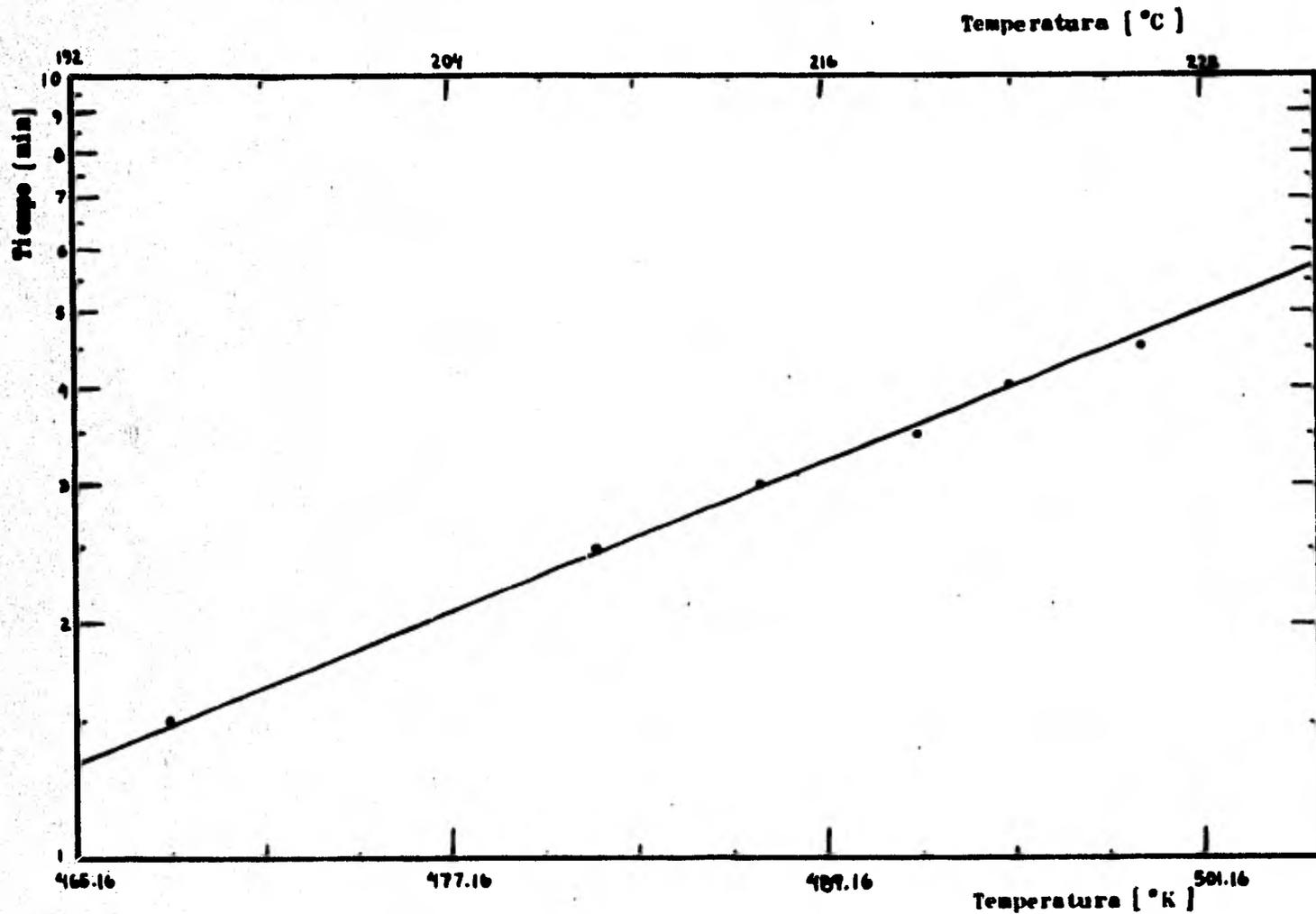
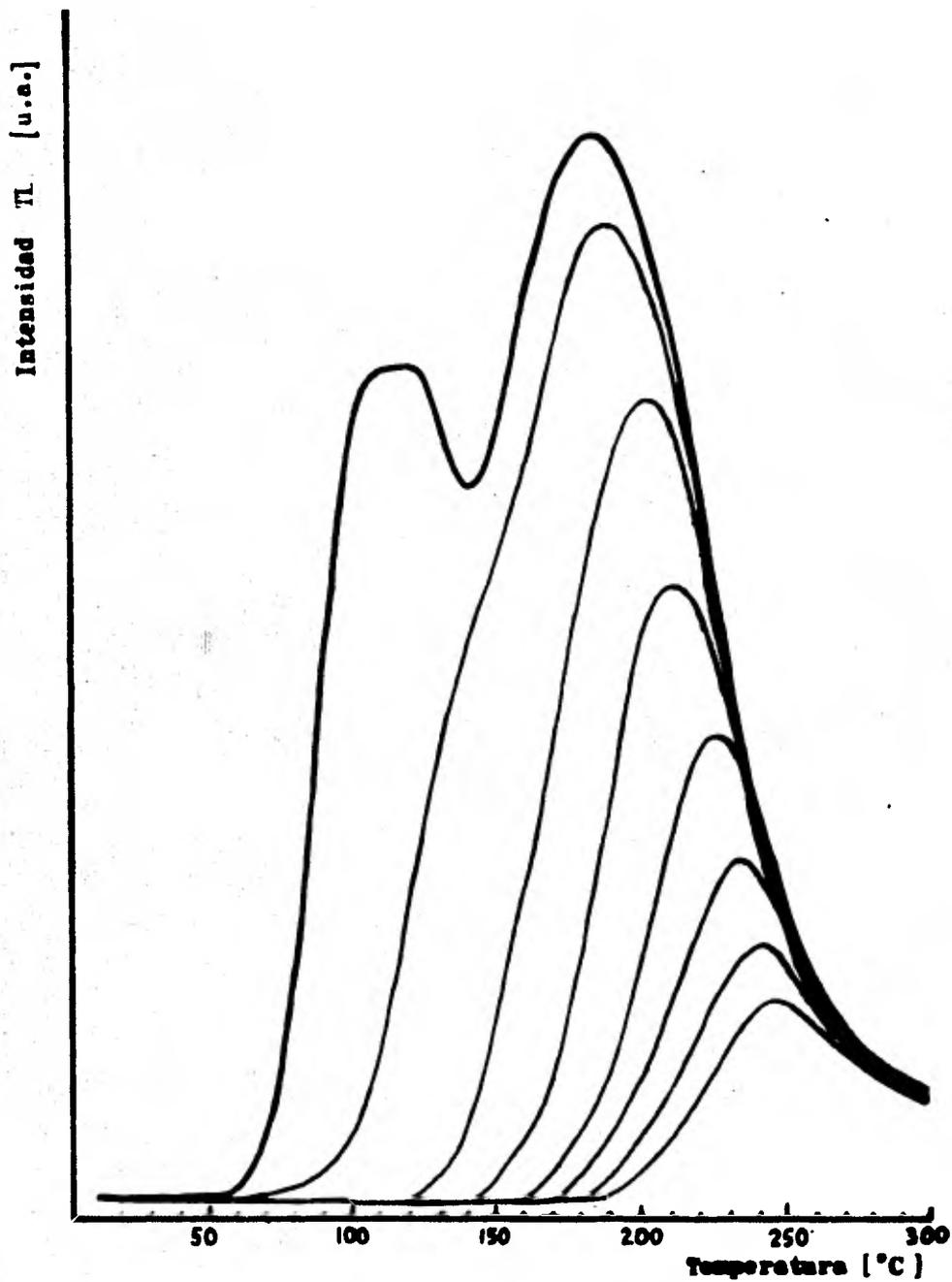


Fig. 34 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 200 °C en la respuesta TL del KCl-418.



**Fig. 35** Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del TLD-900 para una temperatura constante a 200 °C.

Tabla V .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del TLD-900 a 200 °C

| tiempo (t)<br>de dec. | Ln (t) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°K) | I (μC) |
|-----------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|
| 0                     | —      | 183                 | 456.16              | 0.475  |
| 1                     | 0      | 188                 | 461.16              | 0.353  |
| 2                     | 0.693  | 201                 | 474.16              | 0.336  |
| 3                     | 1.098  | 209                 | 482.16              | 0.262  |
| 6                     | 1.791  | 226                 | 498.16              | 0.179  |
| 9                     | 2.197  | 235                 | 508.16              | 0.152  |
| 12                    | 2.484  | 240                 | 513.16              | 0.130  |
| 15                    | 2.708  | 244                 | 521.16              | 0.122  |

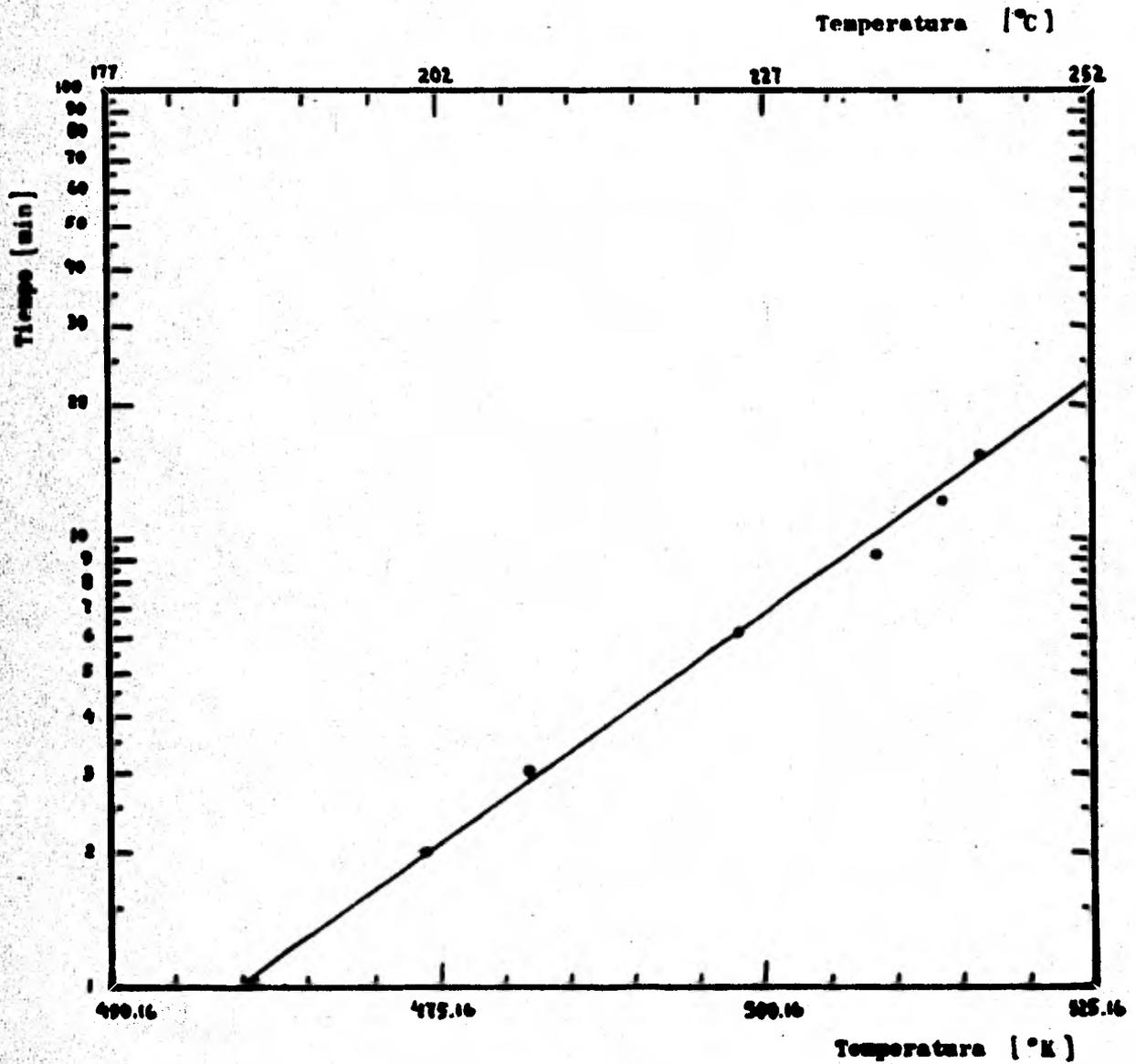


Fig. 36 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 200 °C en la respuesta del TLD-900

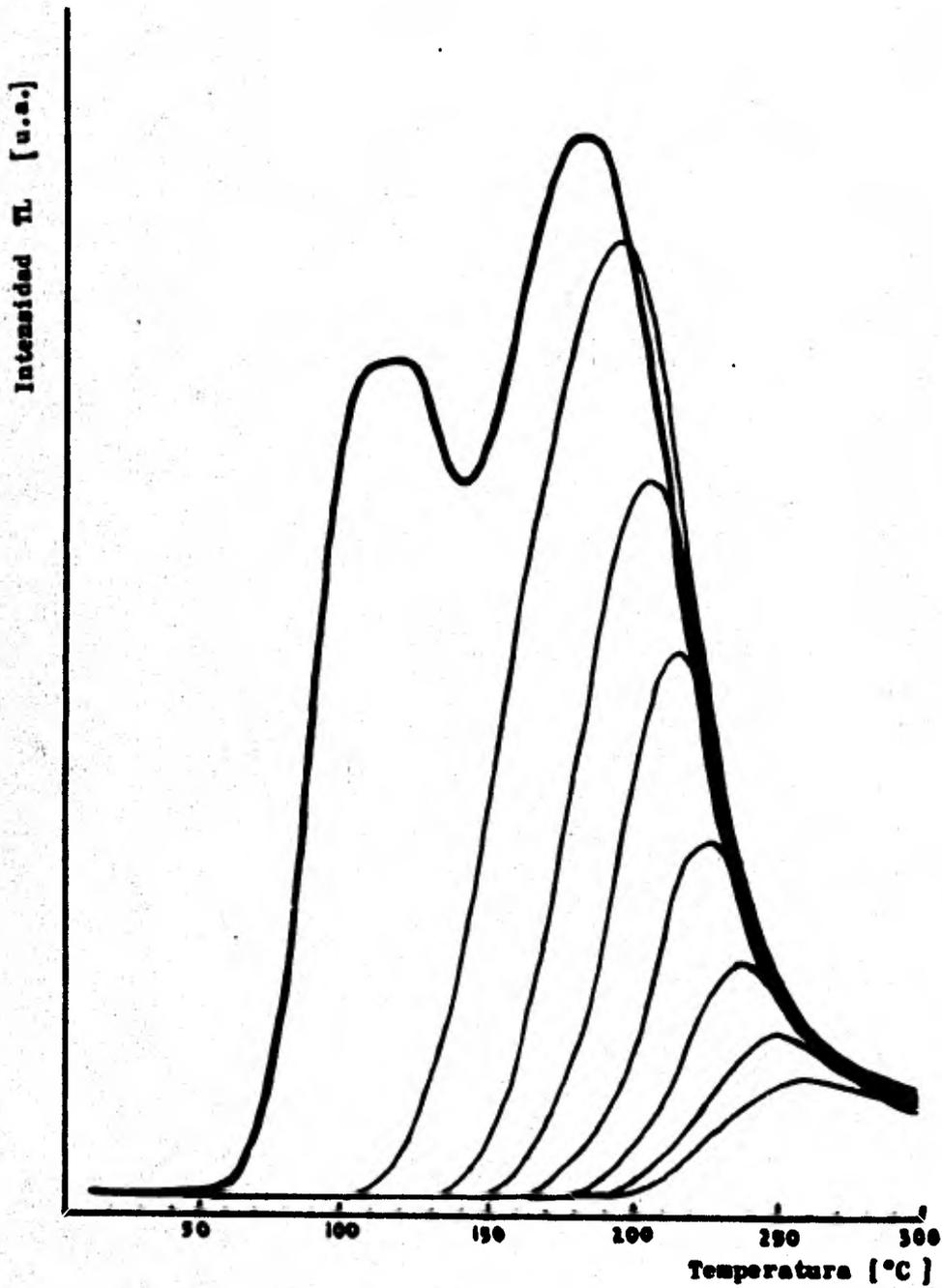


Fig. 37 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del TLD-900 para una temperatura constante de 250 °C.

Tabla VI .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del TLD-900 a 250 °C

| tiempo (t)<br>de dec.<br>( min ) | $I_n (t)$ | $T_m (^{\circ}K)$ | $T_m (^{\circ}K)$ | $I (\mu C)$ |
|----------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------|
| 0                                | —         | 183               | 456.16            | 0.475       |
| 1                                | 0         | 192               | 465.16            | 0.331       |
| 2                                | 0.693     | 204               | 477.16            | 0.254       |
| 3                                | 1.098     | 213               | 486.16            | 0.182       |
| 6                                | 1.791     | 226               | 502.16            | 0.150       |
| 9                                | 2.197     | 239               | 512.16            | 0.131       |
| 12                               | 2.484     | 245               | 518.16            | 0.125       |
| 15                               | 2.708     | 253               | 526.16            | 0.109       |

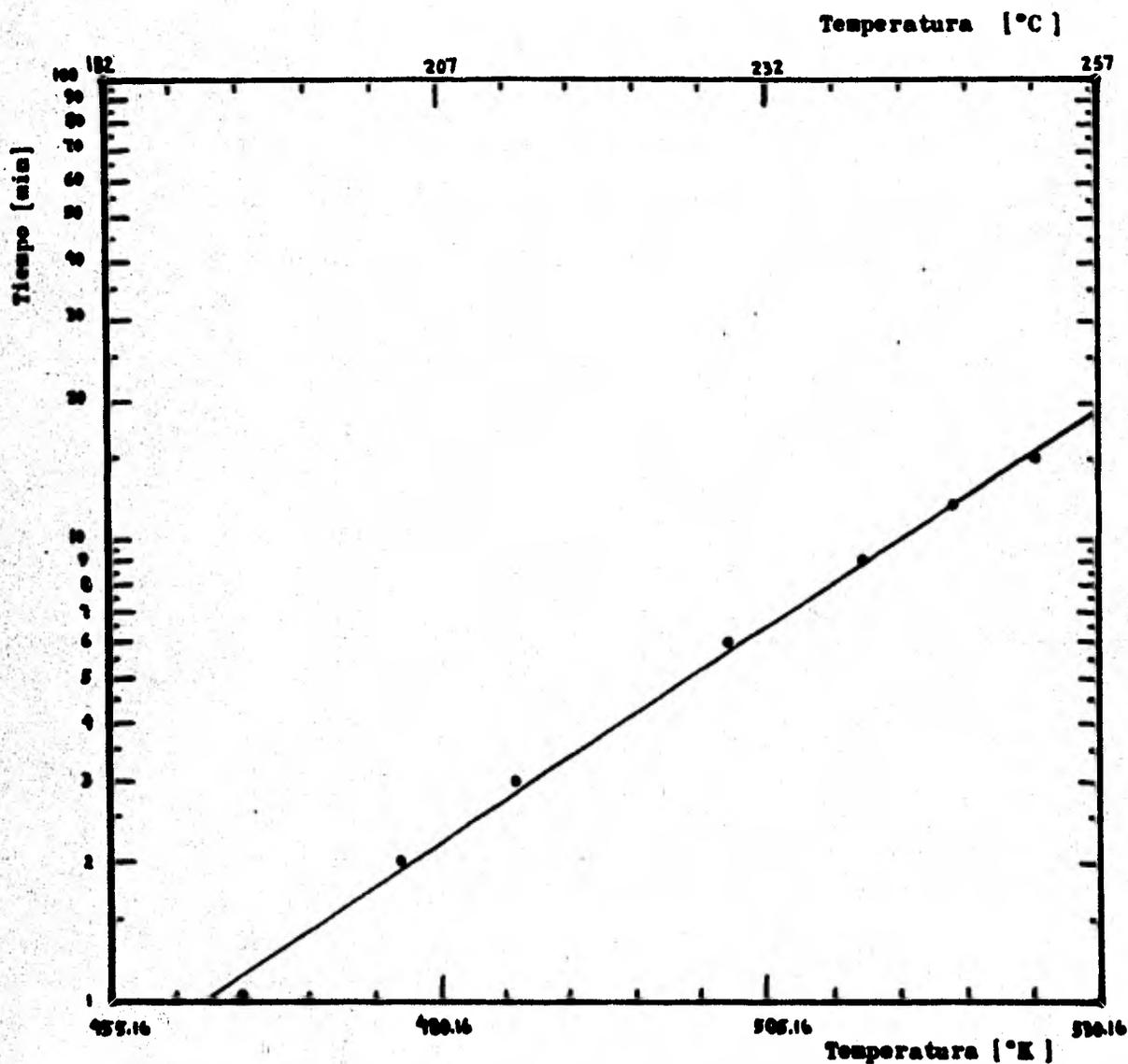


Fig. 38 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 250 °C en la respuesta del TLD-900.

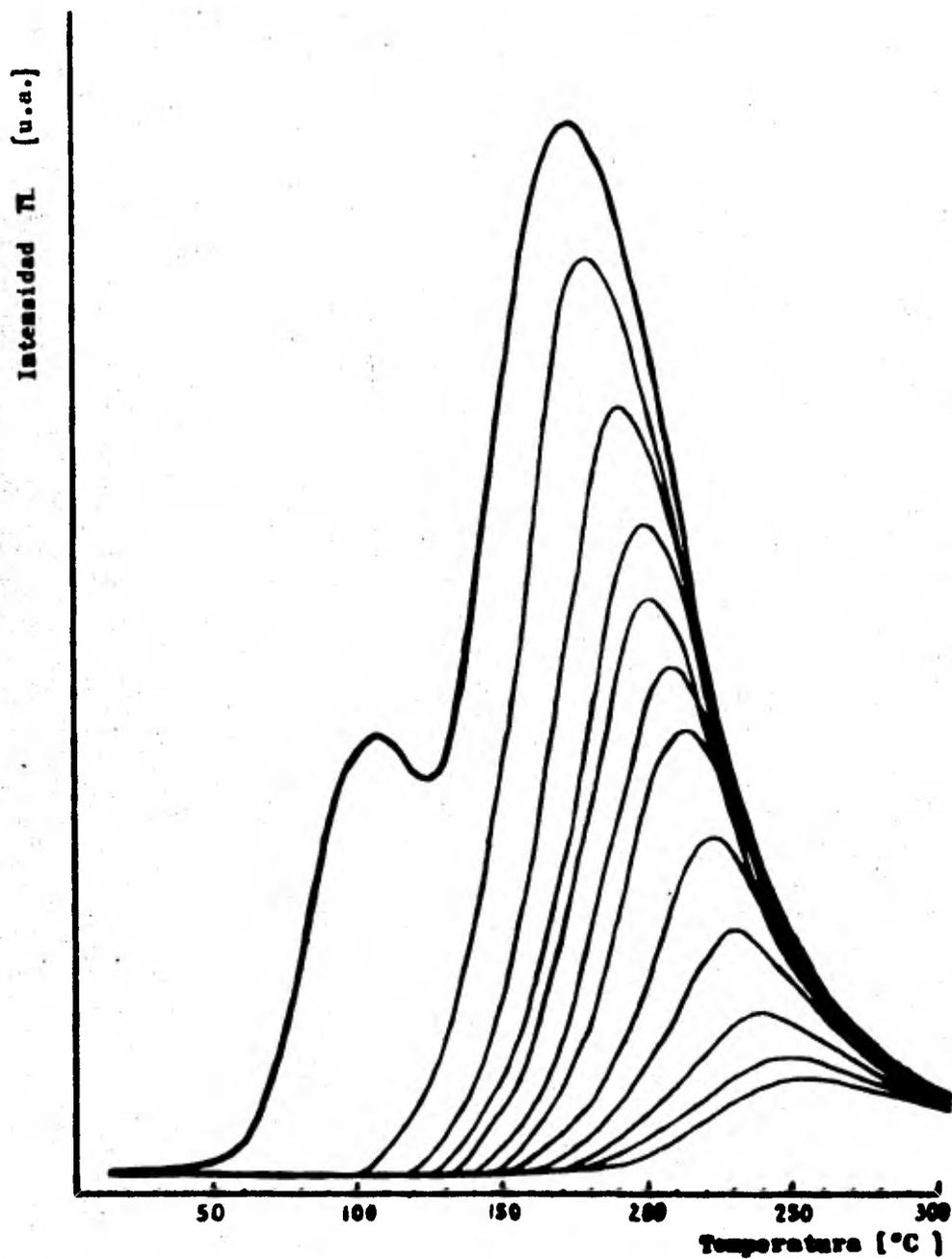


Fig. 39 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo para una temperatura constante a 200 °C

Tabla VII .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  en polvo a  $200^\circ\text{C}$

| tiempo (t)<br>de dec.<br>(min) | $\text{Ln}(t)$ | $T_m (^\circ\text{C})$ | $T_m (^\circ\text{K})$ | I ( $\mu\text{C}$ ) |
|--------------------------------|----------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 0                              | —              | 175                    | 448.16                 | 1.55                |
| 1                              | 0              | 180                    | 453.16                 | 1.31                |
| 2                              | 0.693          | 191                    | 464.16                 | 1.22                |
| 3                              | 1.098          | 199                    | 470.16                 | 1.03                |
| 4                              | 1.386          | 200                    | 473.16                 | 0.982               |
| 5                              | 1.609          | 208                    | 481.16                 | 0.940               |
| 6                              | 1.791          | 213                    | 486.16                 | 0.701               |
| 10                             | 2.302          | 222                    | 495.16                 | 0.561               |
| 15                             | 2.708          | 231                    | 504.16                 | 0.419               |
| 20                             | 2.995          | 239                    | 512.16                 | 0.300               |
| 30                             | 3.401          | 247                    | 520.16                 | 0.240               |
| 40                             | 3.688          | 251                    | 524.16                 | 0.154               |

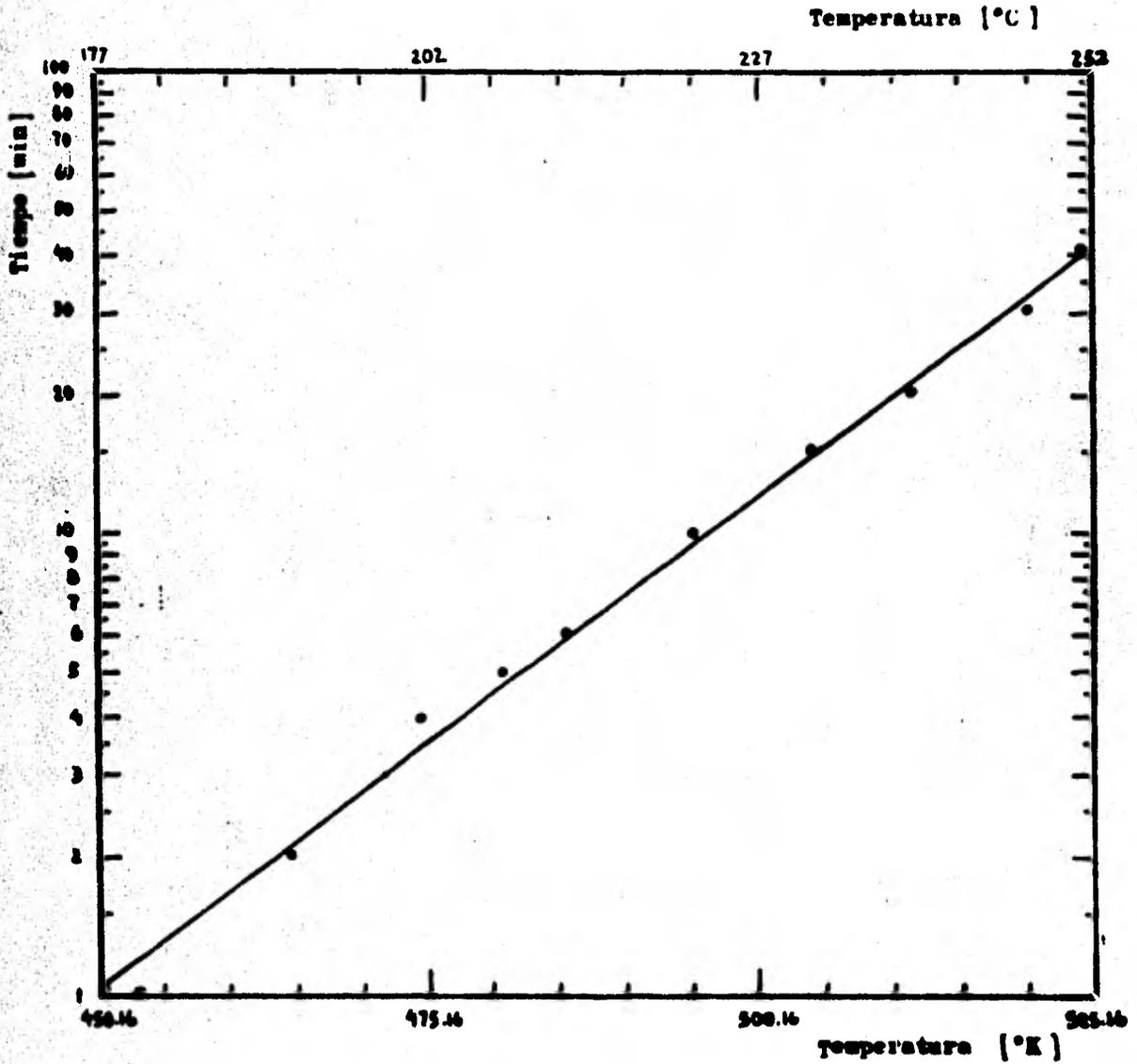


Fig. 40 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 200 °C en la respuesta TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo.

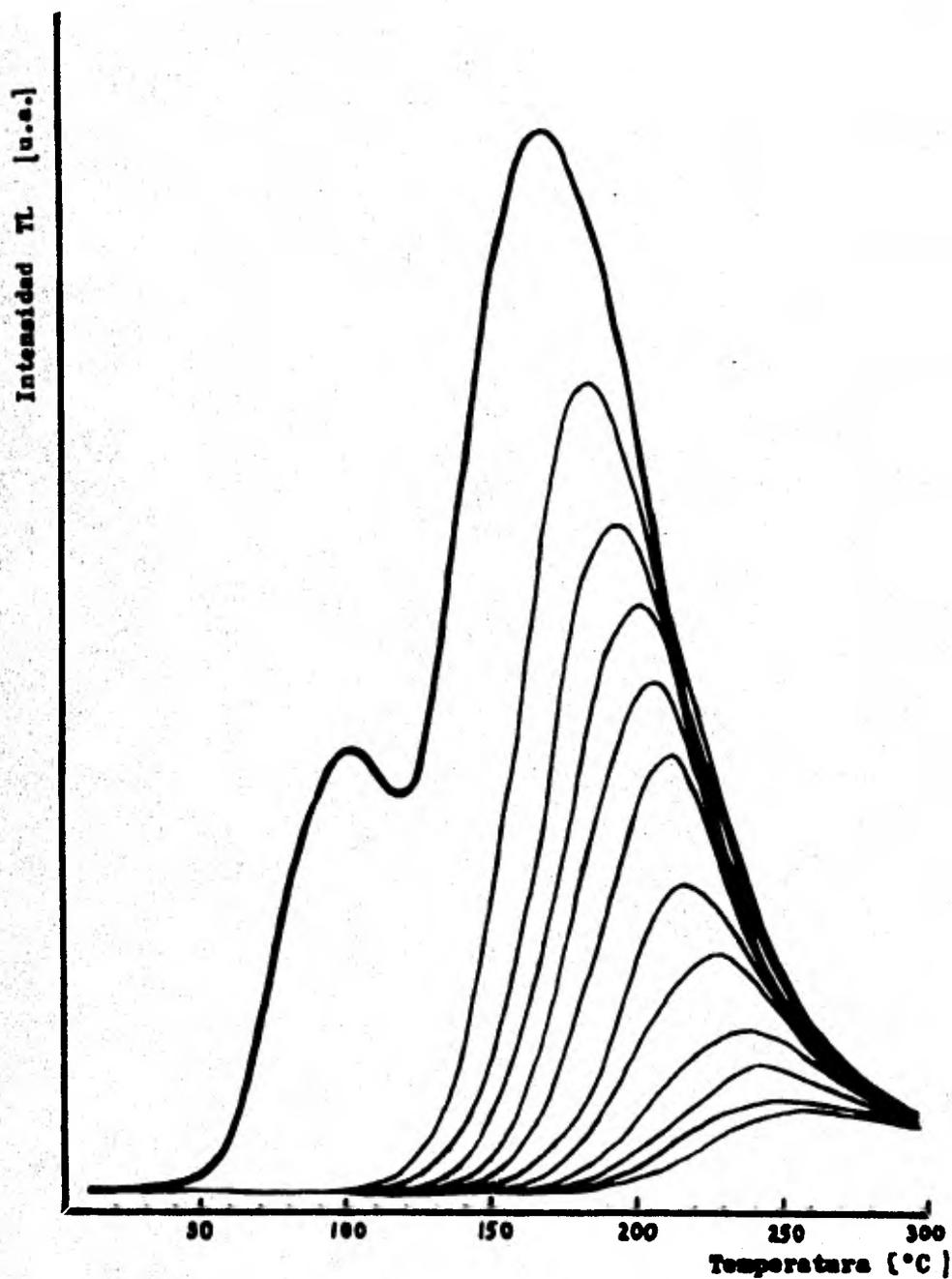


Fig. 41 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo para una temperatura constante a  $250^\circ\text{C}$ .

Tabla VIII.- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del  $\text{CaSO}_4$ ;Dy en polvo a  $250^\circ\text{C}$

| tiempo (t)<br>de dec.<br>(min) | $\text{Ln}(t)$ | $T_m(^{\circ}\text{C})$ | $T_m(^{\circ}\text{K})$ | $I(\mu\text{C})$ |
|--------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| 0                              | —              | 175                     | 448.16                  | 1.55             |
| 1                              | 0              | 182                     | 455.16                  | 1.12             |
| 2                              | 0.693          | 194                     | 468.16                  | 0.779            |
| 3                              | 1.098          | 203                     | 477.16                  | 0.757            |
| 4                              | 1.386          | 206                     | 480.16                  | 0.700            |
| 5                              | 1.609          | 211                     | 483.16                  | 0.599            |
| 6                              | 1.791          | 216                     | 489.16                  | 0.416            |
| 10                             | 2.302          | 227                     | 501.16                  | 0.401            |
| 15                             | 2.708          | 234                     | 508.16                  | 0.215            |
| 20                             | 2.995          | 239                     | 513.16                  | 0.174            |
| 30                             | 3.401          | 248                     | 522.16                  | 0.116            |
| 40                             | 3.688          | 256                     | 530.16                  | 0.100            |

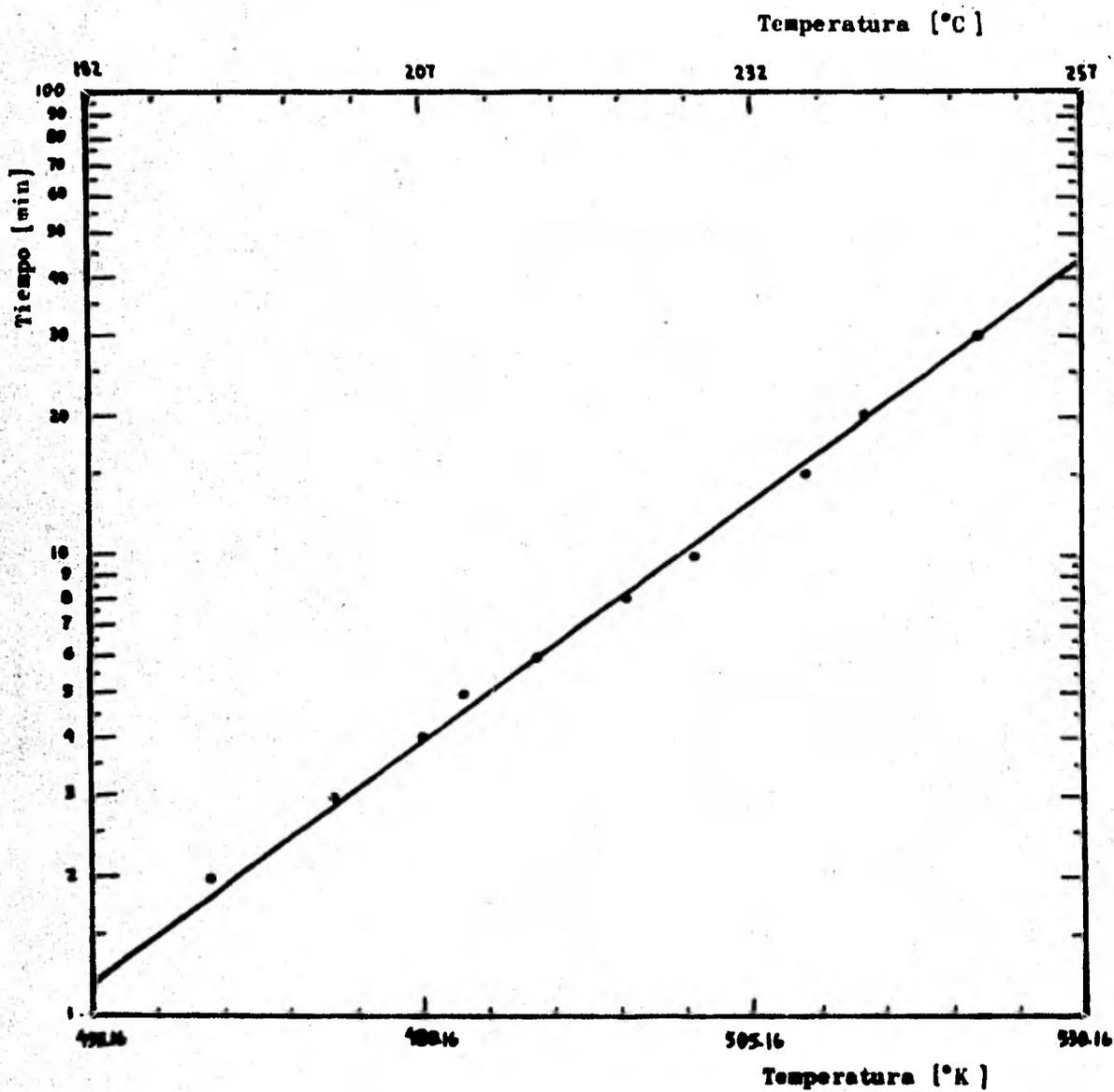


Fig. 42 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 250 °C en la respuesta del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo.

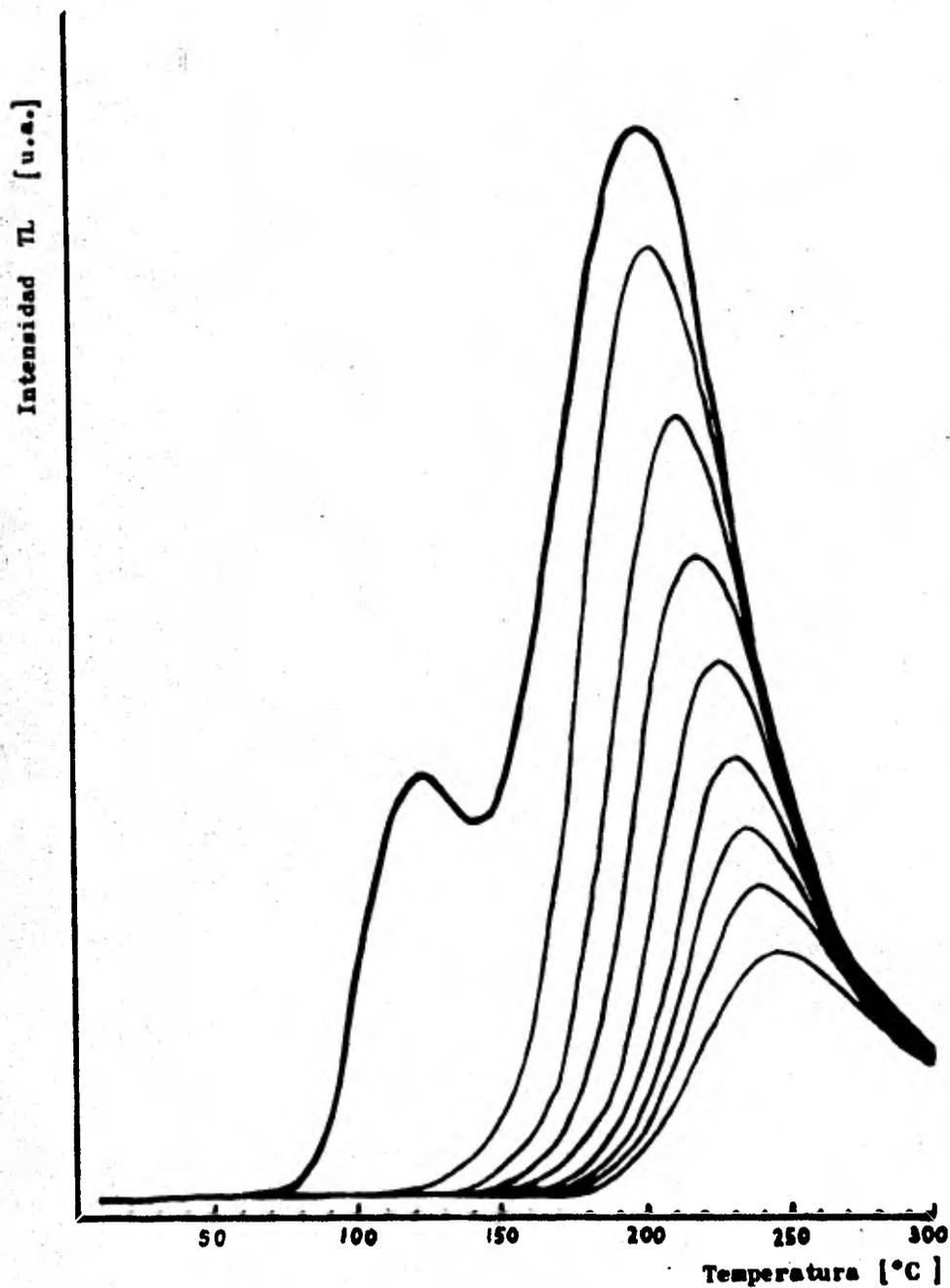


Fig. 43 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del AGS-761 para una temperatura constante a 200 °C.

Tabla IX .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del AGS-761 a 200 °C

| tiempo (t)<br>de dec.<br>(min) | Ln (t) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°K) | I (μC) |
|--------------------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|
| 0                              | —      | 195                 | 468.16              | 0.771  |
| 1                              | 0      | 202                 | 475.16              | 0.671  |
| 2                              | 0.693  | 214                 | 487.16              | 0.579  |
| 3                              | 1.099  | 221                 | 494.16              | 0.577  |
| 4                              | 1.386  | 226                 | 499.16              | 0.351  |
| 5                              | 1.609  | 230                 | 503.16              | 0.322  |
| 6                              | 1.792  | 233                 | 506.16              | 0.293  |
| 7                              | 1.946  | 236                 | 509.16              | 0.278  |
| 10                             | 2.303  | 242                 | 515.16              | 0.204  |

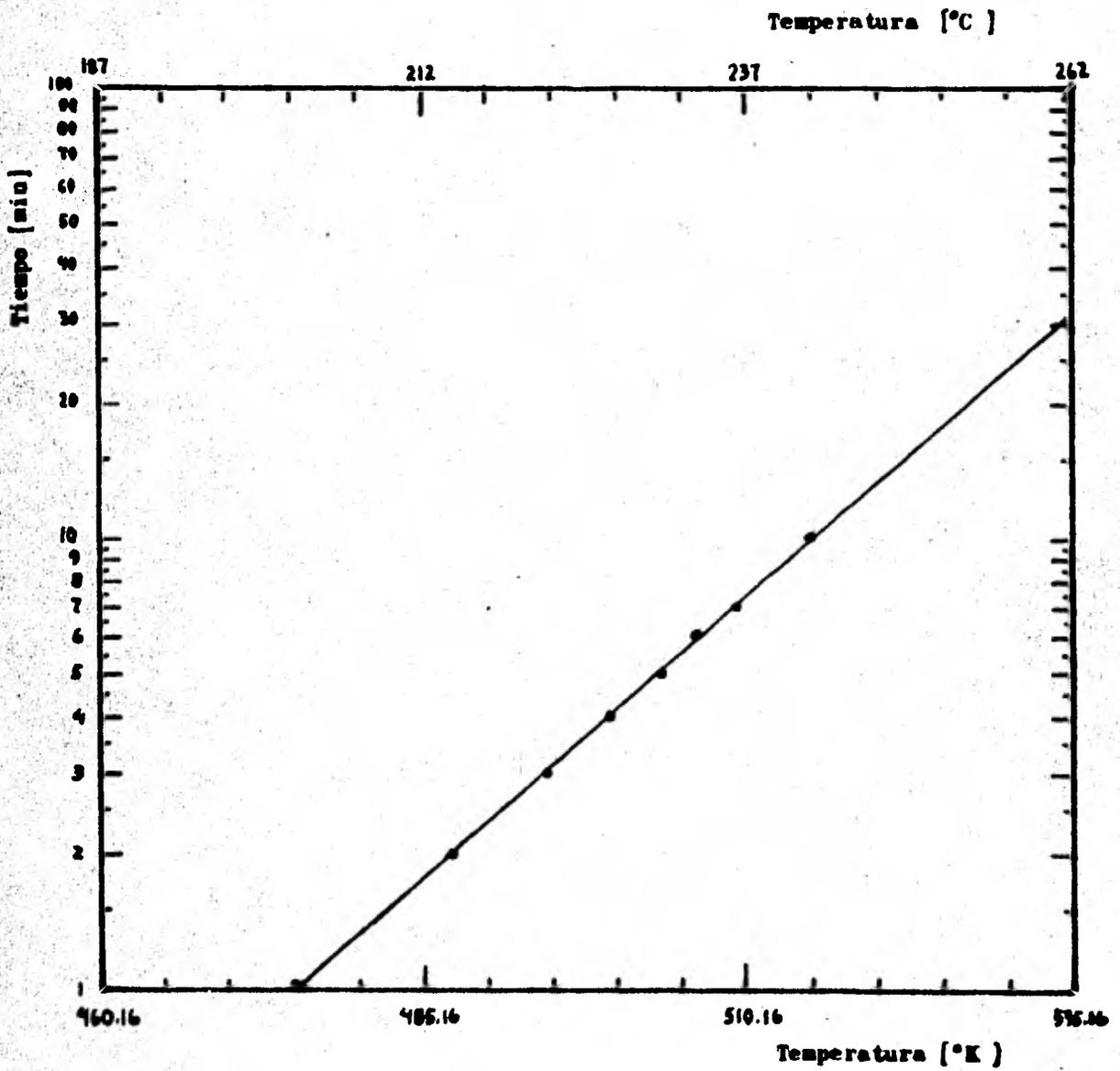


Fig. 44 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 200 °C en la respuesta del AGS-761.

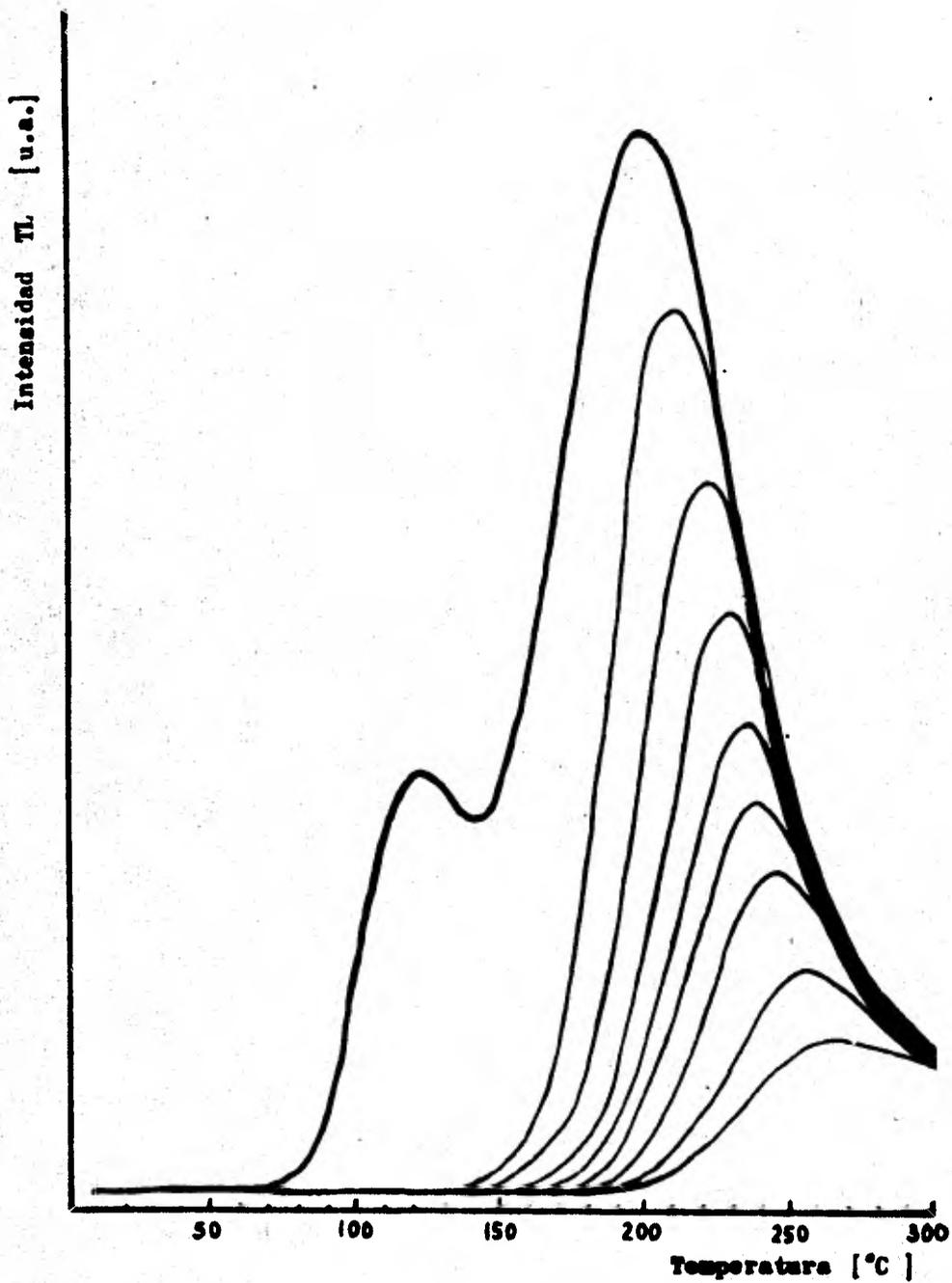


Fig. 45 Decaimiento isotérmico de la respuesta TL del AGS-761 para una temperatura constante a 250 °C.

Tabla X .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en el decaimiento isotérmico del AGS-761 a 250 °C

| tiempo (t)<br>de dec.<br>( min ) | Ln (t) | T <sub>m</sub> ( °C) | T <sub>m</sub> ( °K) | I ( μC) |
|----------------------------------|--------|----------------------|----------------------|---------|
| 0                                | —      | 195                  | 468.16               | 0.771   |
| 1                                | 0      | 213                  | 485.16               | 0.612   |
| 2                                | 0.693  | 224                  | 497.16               | 0.450   |
| 3                                | 1.099  | 232                  | 505.16               | 0.369   |
| 4                                | 1.386  | 235                  | 510.16               | 0.337   |
| 5                                | 1.609  | 240                  | 516.16               | 0.301   |
| 6                                | 1.792  | 245                  | 518.16               | 0.282   |
| 7                                | 1.946  | 255                  | 526.16               | 0.197   |
| 10                               | 2.303  | 261                  | 533.16               | 0.152   |

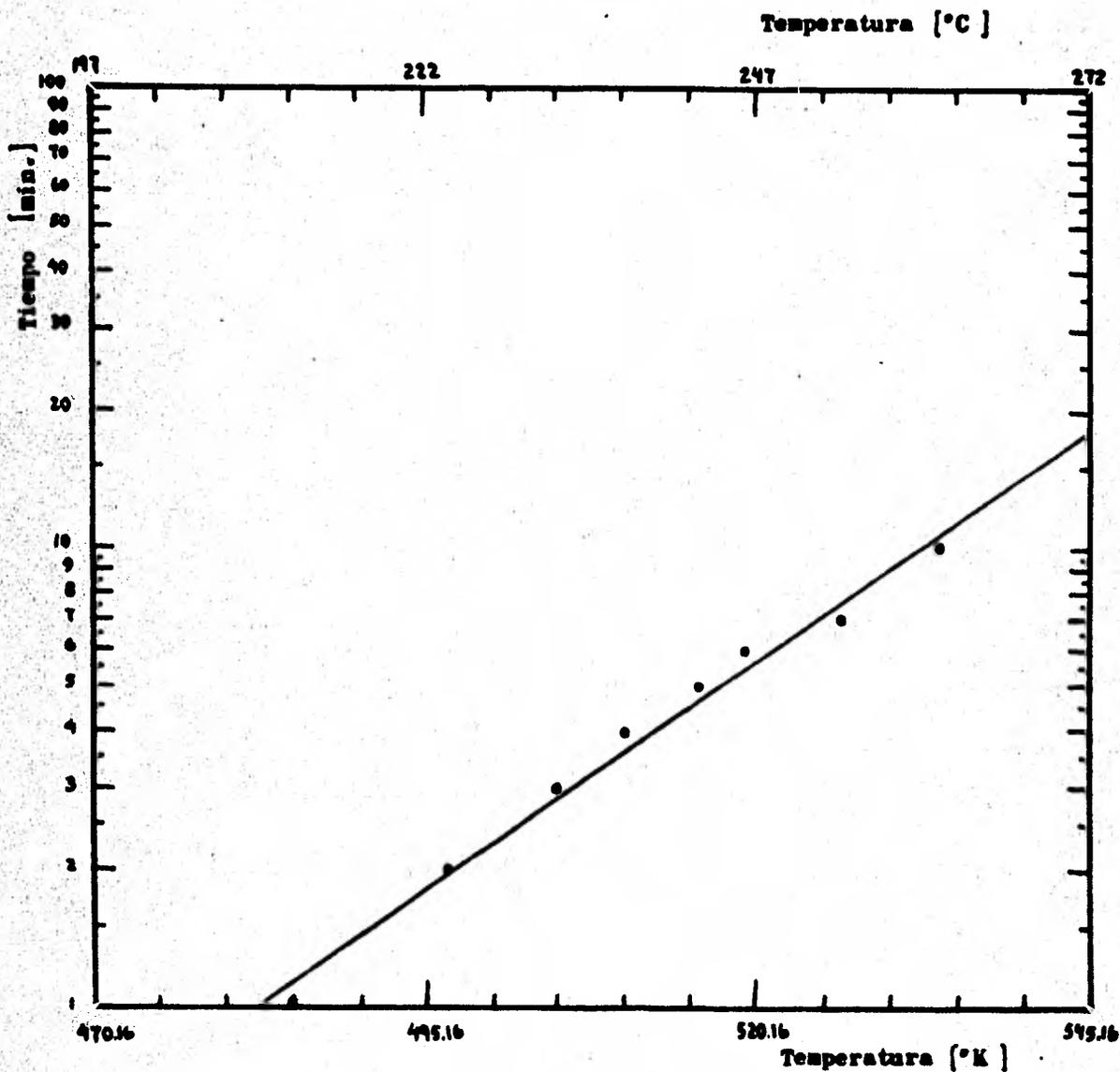


Fig. 46 Gráfica de la relación lineal buscada en el decaimiento isotérmico a 250 °C en la respueta del AGS-761

### b) Métodos de diferentes velocidades de calentamiento

Para llevar a cabo los métodos que hacen uso de este tipo de procedimiento, se efectuaron lecturas termoluminiscentes de las muestras de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  variando la escala de control de la velocidad de calentamiento de la plancheta. La superposición de respuestas, las Tablas de valores relacionados linealmente por medio de la ecuación (20) que utiliza el método de Hoogenstraaten, y las respectivas gráficas de tal relación para cada material, se presentan de la figura 47 a la 52 y de la tabla XI a la XV.

Como el otro método que hace uso de este procedimiento (método de Booth) sólo utiliza dos curvas con diferentes velocidades de calentamiento, se asociaron por parejas las curvas de los lotes obtenidos para cada material, dichas parejas se formaron tomando la primera y la última curva, la segunda y la penúltima, etc. De este modo fue como con cada una de estas parejas se resolvió el sistema de ecuaciones correspondiente.

### c) Método del surgimiento inicial de pico

Como se mencionó anteriormente, éste y la mayor parte de los métodos que utilizan los parámetros de forma, requieren el tener un pico perfectamente aislado en la respuesta TL, en nuestro caso, el pico número 2 del  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  y la curva sin tratamiento alguno del KCl-418. Después de haber realizado el estudio de borrado térmico efectuado sobre la respuesta TL del KCl y las de los  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (figuras 26, 27, 28 y 29) se concluyó que un criterio pertinente para hacer un borrado térmico sin que se afecten los valores de los parámetros -

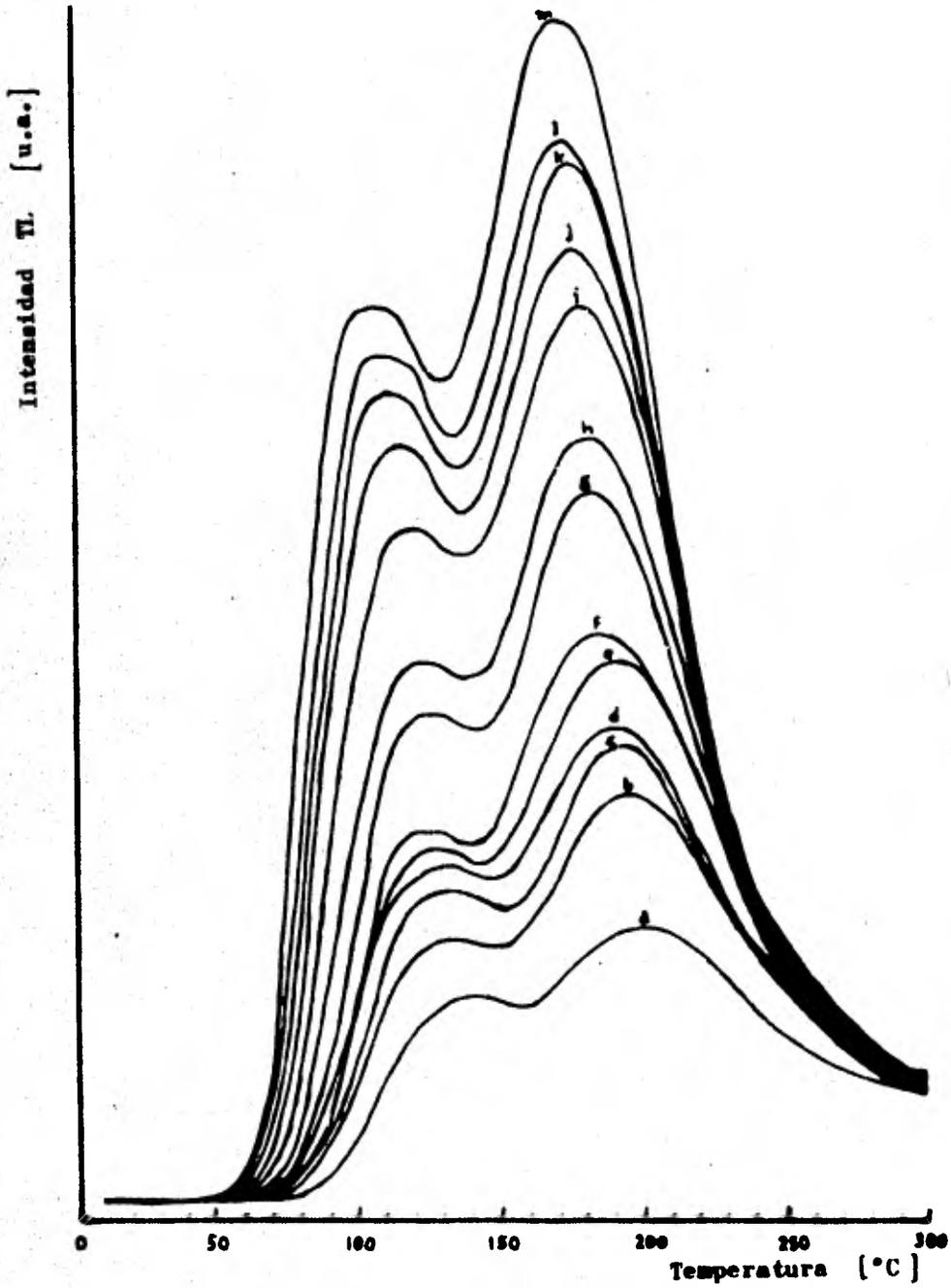


Fig. 47 Superposición de las curvas TL del TLD-900 obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento .

Tabla XI .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en la variación de la velocidad de calentamiento y la forma de la curva TL del TLJ-900

| Curva | $\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ ] | $T_m$ [ $^{\circ}\text{K}$ ] | $\frac{1000}{T_m}$ [ $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ] | $\frac{T_m^2}{\beta} \times 10^{-4}$ | $\text{Ln}(T_m^2/\beta)$ |
|-------|---|------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------|
| a     | 2.8                                       | 476.16                       | 2.100  | 8.097                                | 11.30                    |
| b     | 3.6                                       | 471.16                       | 2.122  | 6.166                                | 11.03                    |
| c     | 4.8                                       | 465.16                       | 2.150  | 4.507                                | 10.72                    |
| d     | 5.5                                       | 462.16                       | 2.163  | 3.883                                | 10.57                    |
| e     | 6.7                                       | 458.16                       | 2.182  | 3.132                                | 10.35                    |
| f     | 7.5                                       | 456.16                       | 2.192  | 2.774                                | 10.23                    |
| g     | 8.5                                       | 453.16                       | 2.206  | 2.415                                | 10.09                    |
| h     | 9.4                                       | 450.16                       | 2.211  | 2.155                                | 9.97                     |
| i     | 9.7                                       | 451.16                       | 2.216  | 2.098                                | 9.95                     |
| j     | 10.5                                      | 449.16                       | 2.226  | 1.921                                | 9.86                     |
| k     | 11.3                                      | 446.16                       | 2.241  | 1.761                                | 9.77                     |
| l     | 12.5                                      | 444.16                       | 2.251  | 1.578                                | 9.66                     |
| m     | 13.4                                      | 443.16                       | 2.256  | 1.465                                | 9.59                     |

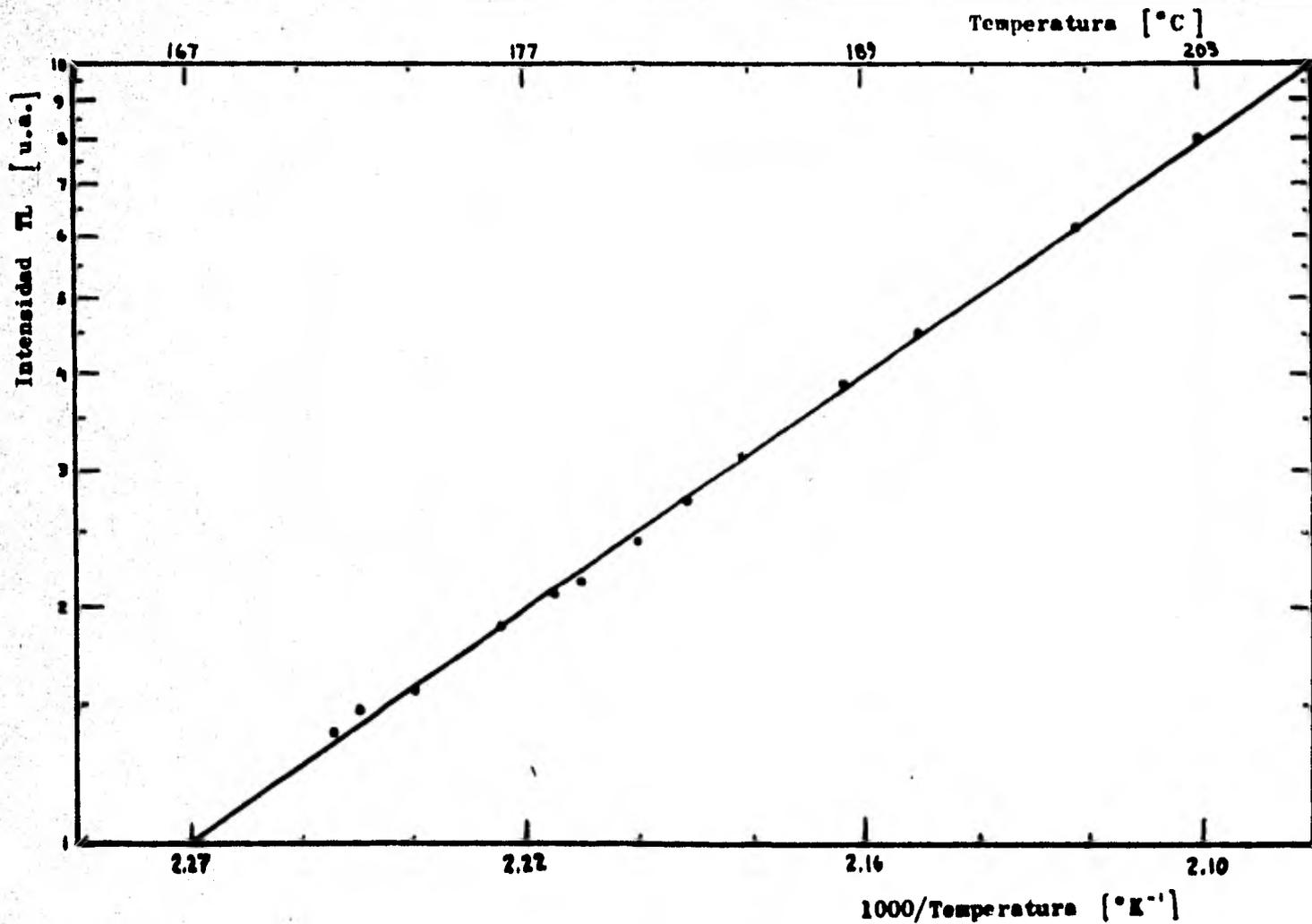


Fig. 48 Gráfica de la relación lineal buscada entre la respuesta TL del TLD-900 y las distintas velocidades de calentamiento.

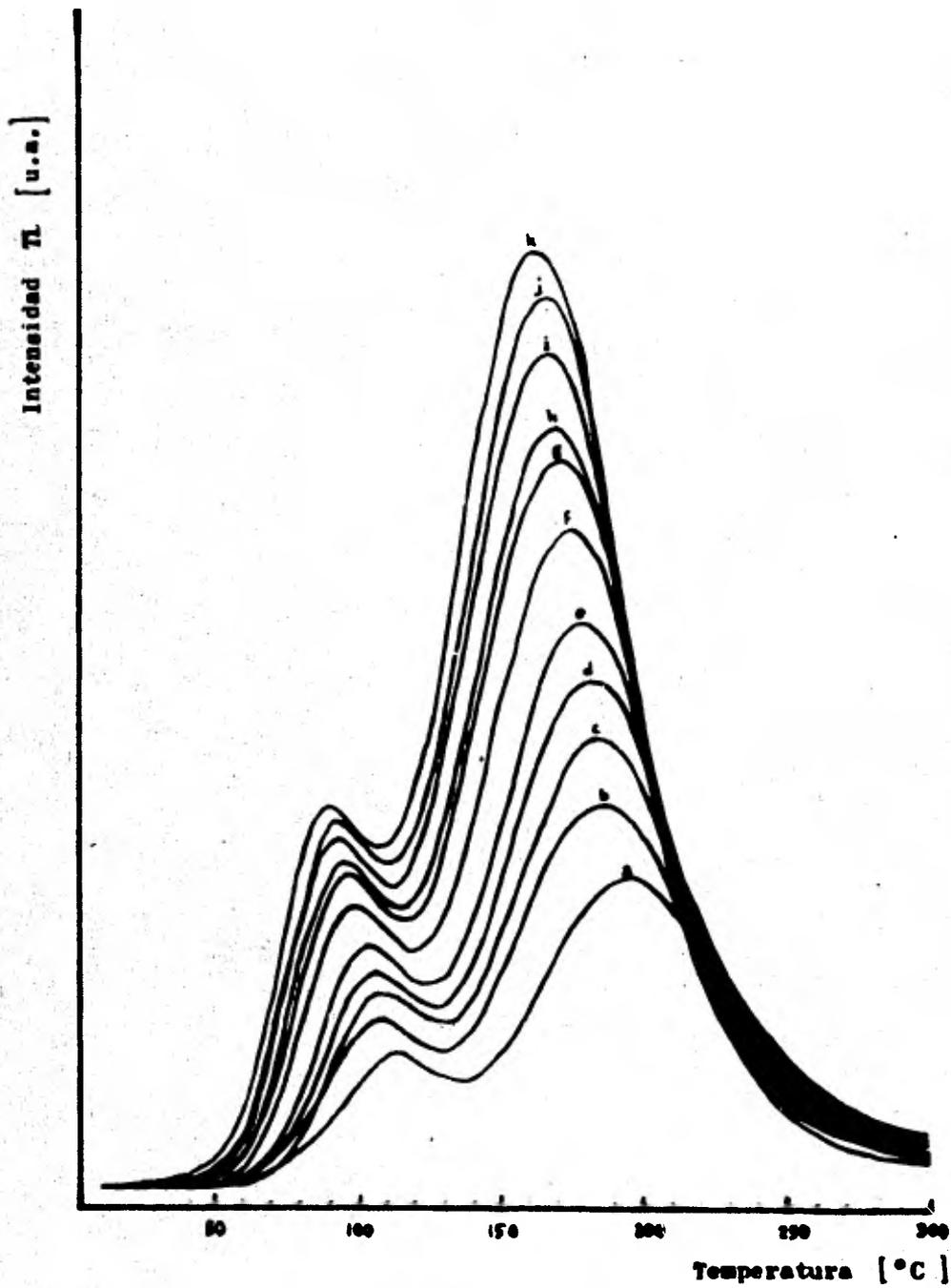


Fig. 49 Superposición de las curvas TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento

Tabla XII .- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en la variación de la velocidad de calentamiento y la forma de la curva TL del TLD-900

| Curva | $\beta$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ ] | $T_m$ [ $^{\circ}\text{K}$ ] | $\frac{1000}{T_m}$ [ $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ] | $\frac{T_m^2}{\beta} \times 10^4$ | $\text{Ln}(T_m^2/\beta)$ |
|-------|---|------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| a     | 2.5                                       | 466.16                       | 2.146  | 8.68                              | 11.37                    |
| b     | 3.2                                       | 459.16                       | 2.178  | 6.58                              | 11.10                    |
| c     | 4.8                                       | 455.16                       | 2.197  | 4.31                              | 10.67                    |
| d     | 5.5                                       | 451.16                       | 2.217  | 3.69                              | 10.52                    |
| e     | 6.3                                       | 448.16                       | 2.231  | 3.18                              | 10.37                    |
| f     | 6.7                                       | 446.16                       | 2.241  | 2.96                              | 10.30                    |
| g     | 7.8                                       | 444.16                       | 2.251  | 2.52                              | 10.14                    |
| h     | 8.5                                       | 441.16                       | 2.267  | 2.28                              | 10.04                    |
| i     | 9.4                                       | 439.16                       | 2.277  | 2.05                              | 9.92                     |
| j     | 10.2                                      | 436.16                       | 2.293  | 1.86                              | 9.83                     |
| k     | 10.9                                      | 433.16                       | 2.309  | 1.62                              | 9.75                     |

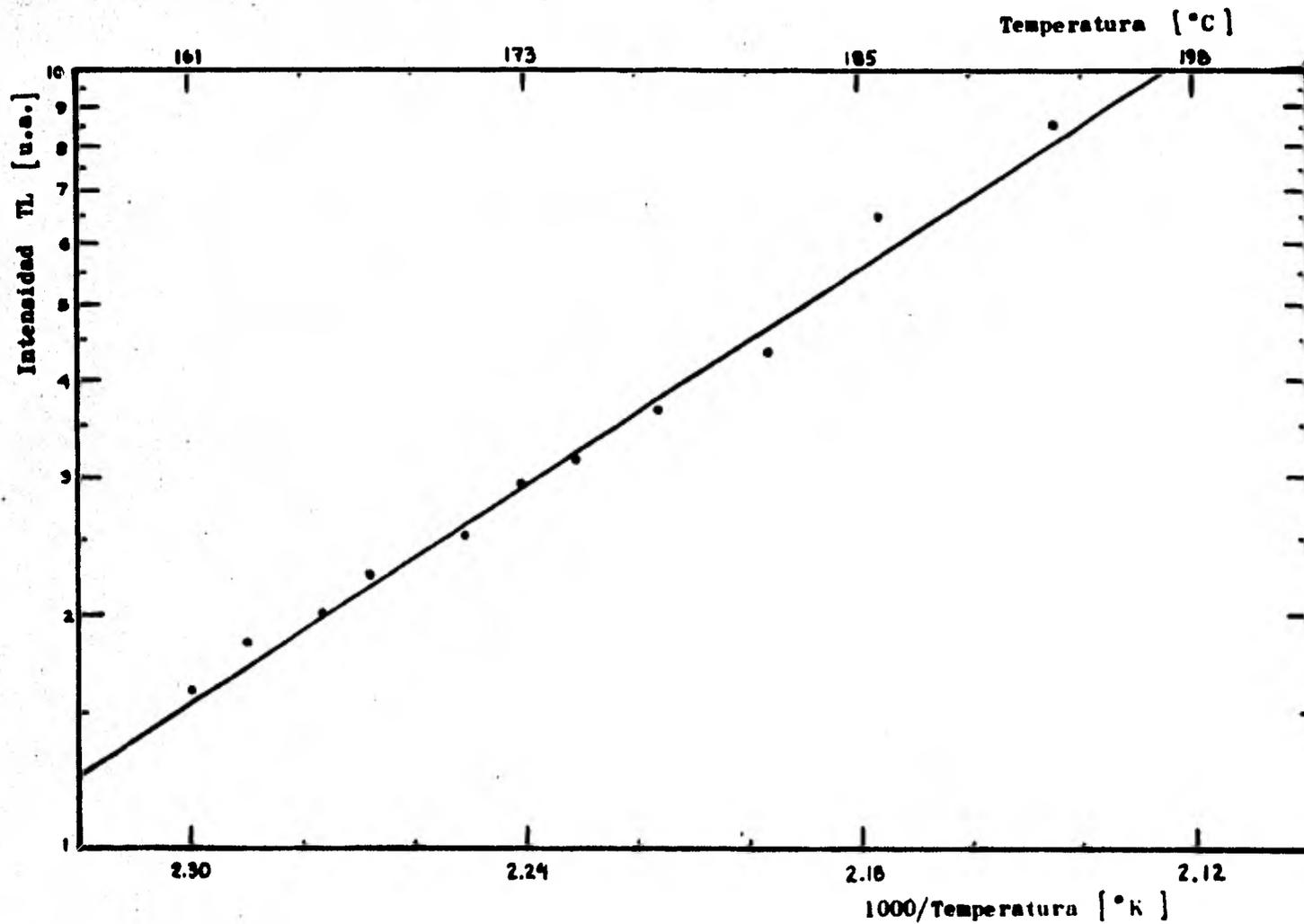


Fig. 50 Gráfica de la relación lineal buscada entre la respuesta TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo y las distintas velocidades de calentamiento.

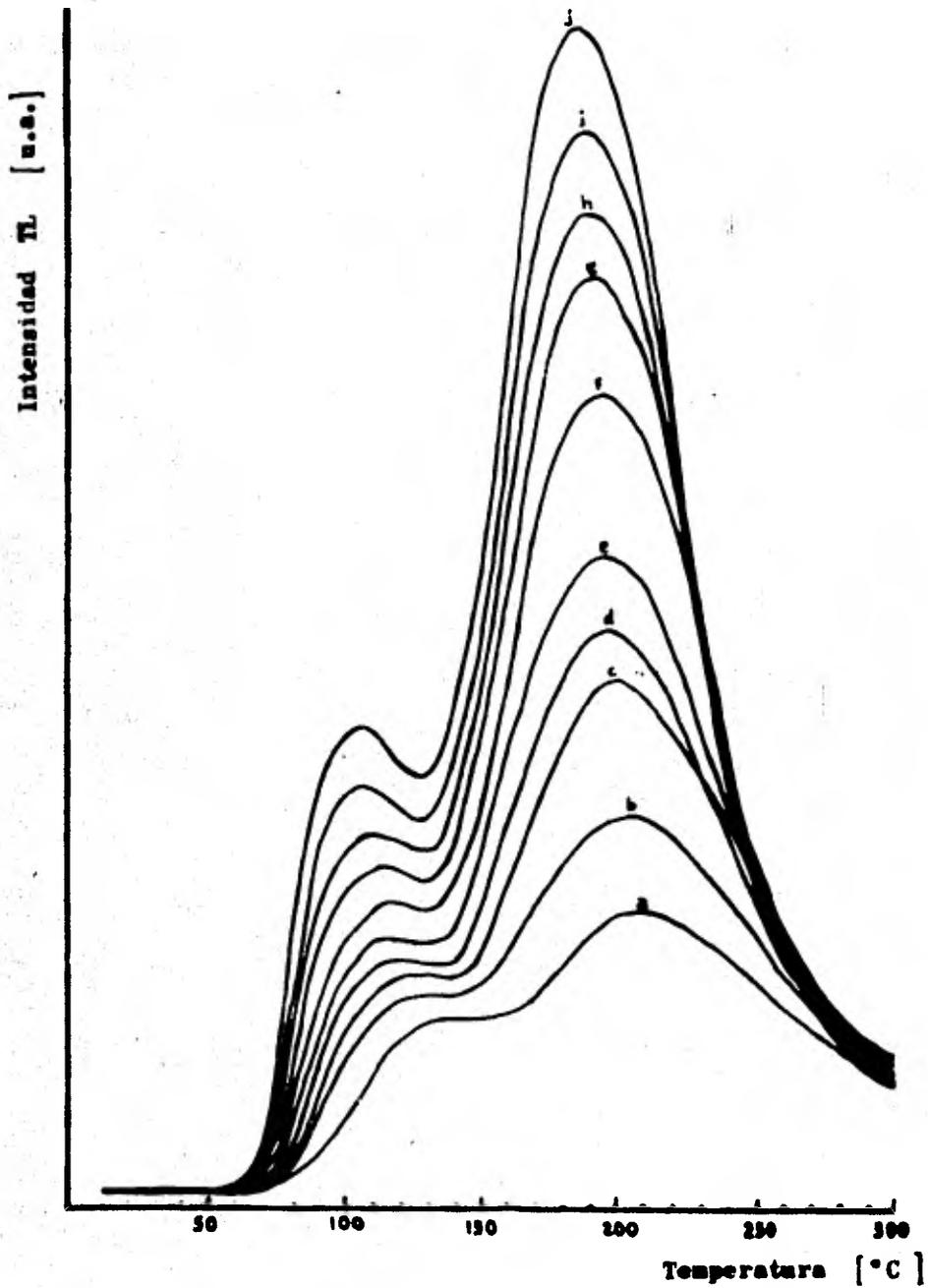


Fig. 51 Superposición de las curvas TL del AGS-761 obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento.

Tabla XV.- Valores obtenidos para los parámetros relacionados linealmente en la variación de la velocidad de calentamiento y la forma de la curva TL del AGS-761

| Curva | $\beta$ [°C/seg] | $T_m$ [°K] | $\frac{1000}{T_m}$ [°K <sup>-1</sup> ] | $\frac{T_m^2}{\rho} \times 10^{-4}$ | $\ln(T_m^2/\rho)$ |
|-------|------------------|------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| a     | 2.8              | 483.16     | 2.069                                  | 8.137                               | 11.33             |
| b     | 3.6              | 479.16     | 2.078                                  | 6.577                               | 11.06             |
| c     | 4.8              | 473.16     | 2.110                                  | 4.664                               | 10.75             |
| d     | 5.5              | 471.16     | 2.121                                  | 4.036                               | 10.61             |
| e     | 6.7              | 468.16     | 2.132                                  | 3.271                               | 10.40             |
| f     | 7.5              | 466.16     | 2.139                                  | 2.897                               | 10.27             |
| g     | 8.5              | 464.16     | 2.152                                  | 2.534                               | 10.14             |
| h     | 9.4              | 462.16     | 2.163                                  | 2.272                               | 10.03             |
| i     | 9.7              | 461.16     | 2.168                                  | 2.121                               | 9.99              |
| j     | 10.5             | 459.16     | 2.173                                  | 2.007                               | 9.91              |

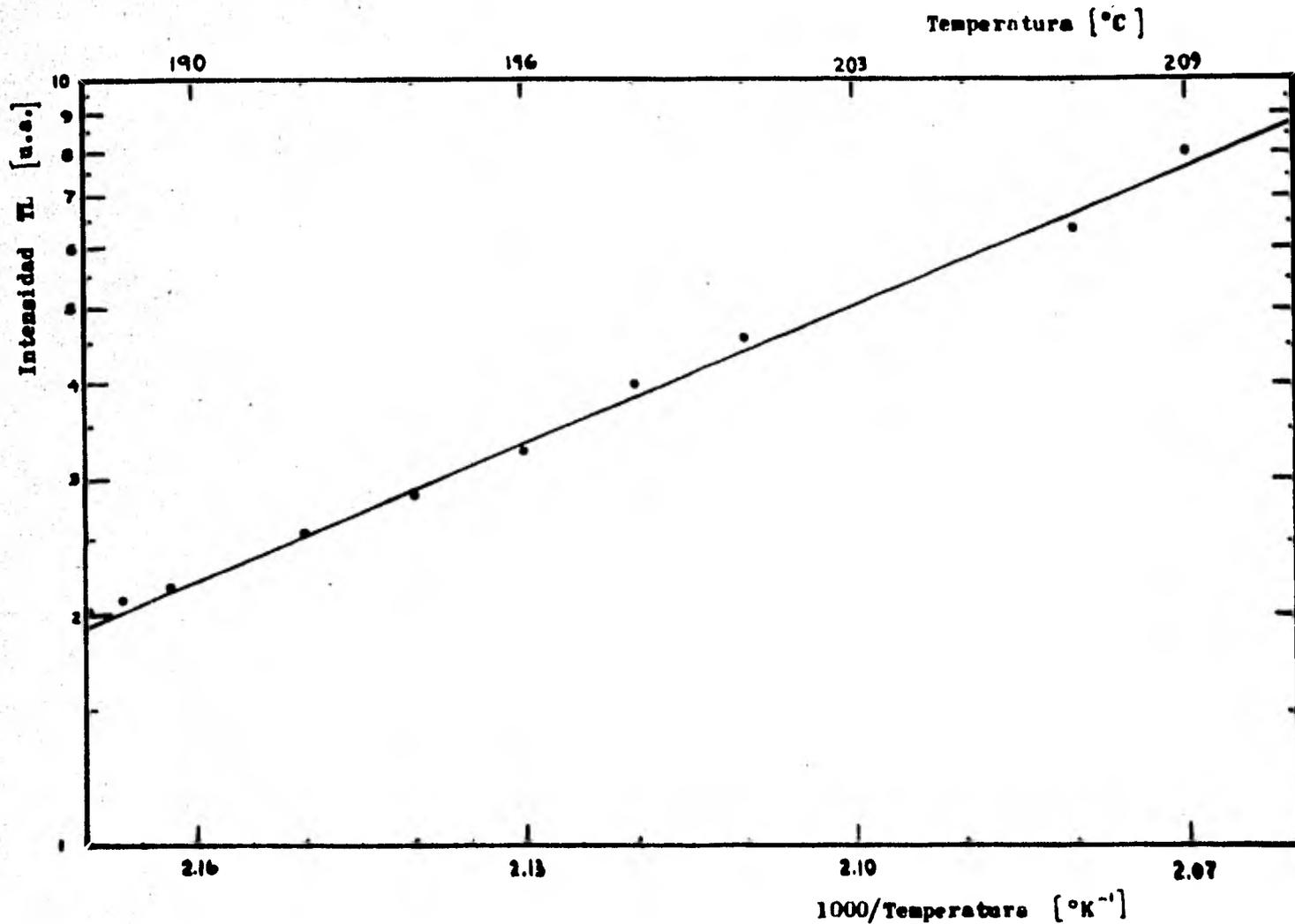


Fig. 52 Gráfica de la relación lineal buscada entre la respuesta TL, del AGS-761 y las distintas velocidades de calentamiento.

de curva y correspondientemente el de los parámetros termoluminiscentes, es el siguiente: si se toma como condición inicial de borrado al tratamiento térmico correspondiente a aquel en el cual deja de manifestarse la influencia del pico número 1 en las curvas obtenidas con el borrado térmico (lo que ilustran las rayas continuas de las figuras 53, 54 y 55), se podrá considerar como un buen aislamiento del pico número 2 a cualquier curva que se encuentre entre la condición inicial de borrado y el 30% por debajo de su información. Para cuantificar esto, se ha tomado como información del pico a la corriente integrada por el lector TL al obtener la curva.

| material                      | Temperaturas límites de borrado térmico |
|-------------------------------|---|
| TLD-900                       | 110 °C — 150 °C                         |
| CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 120 °C — 140 °C                         |
| AGS-761                       | 130 °C — 170 °C                         |

Tabla XVI.- Temperaturas límites elegidas para el borrado térmico de cada material, entre ellas se mantiene menos del - 30% en la pérdida de información del pico número 2 perfectamente aislado. En estos intervalos la variación para calcular los valores de los parámetros termoluminiscentes es mínima.

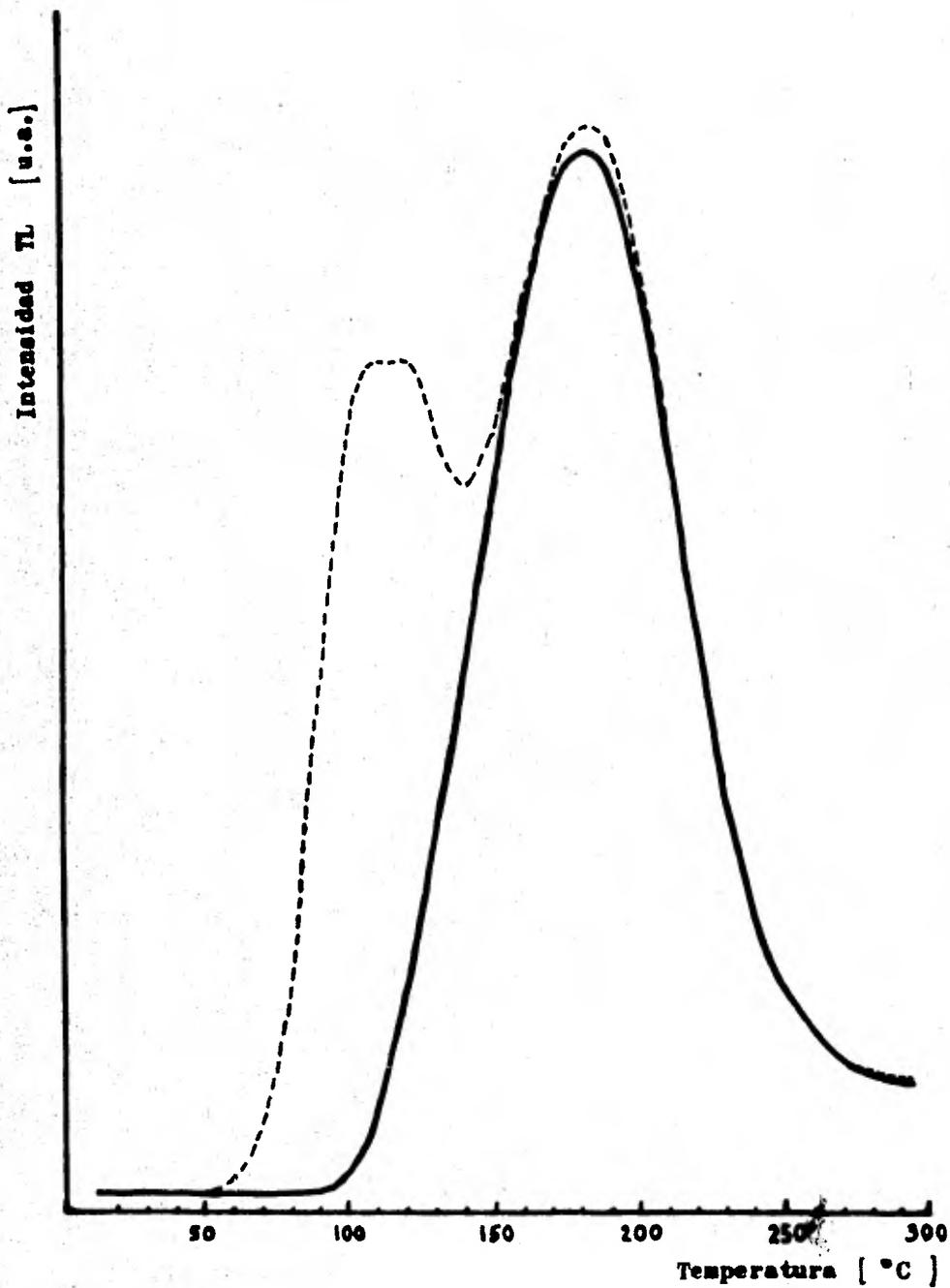


Fig. 53 Aislamiento del pico de segundo nivel del TLD-900. El tratamiento correspondiente es el borrado térmico a 110 °C.

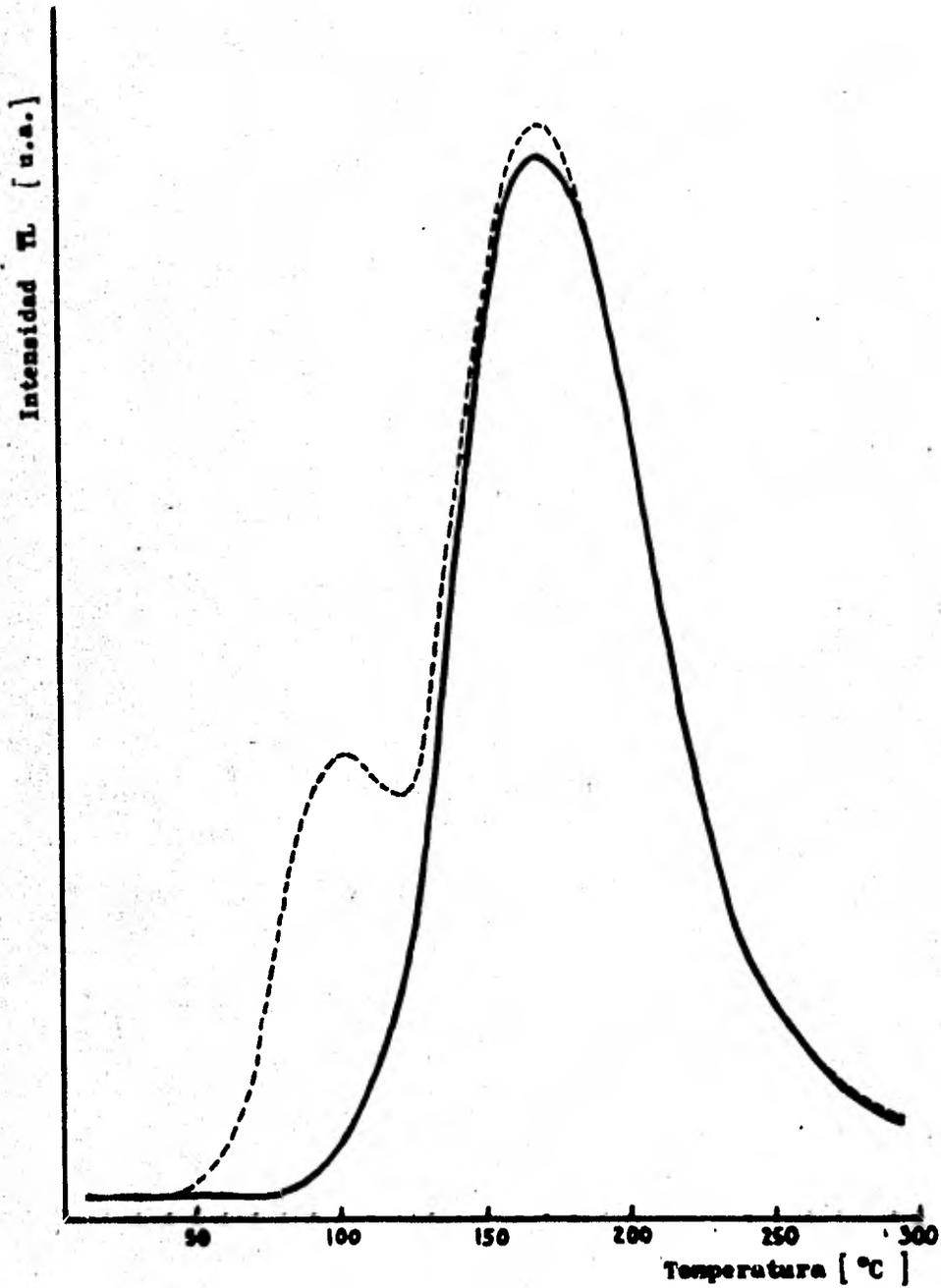


Fig. 54 Aislamiento del pico de segundo nivel del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo. El tratamiento correspondiente es el borrado térmico a  $-120^\circ\text{C}$ .

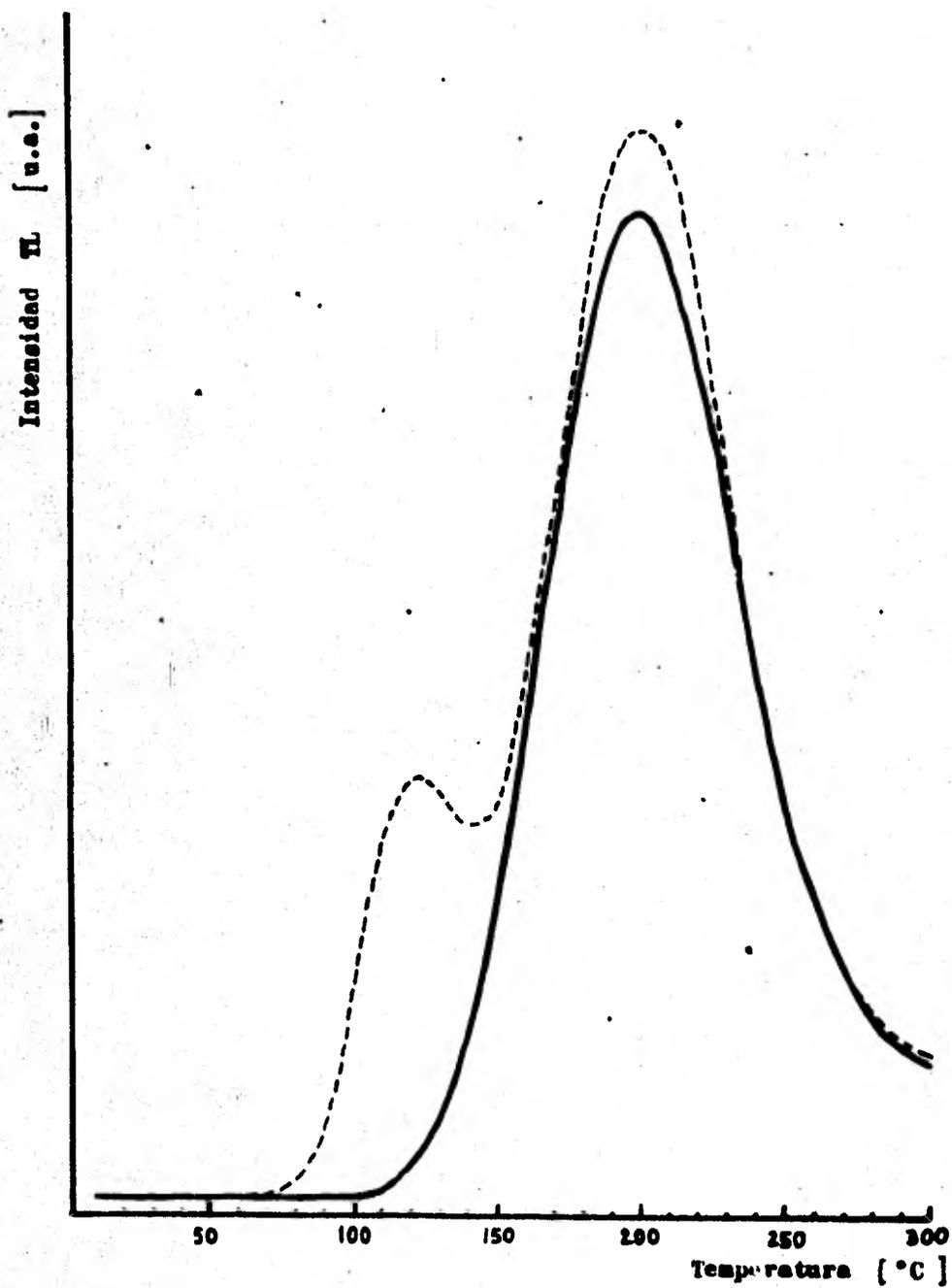


Fig. 55 Aislamiento del pico de segundo nivel del AGS-761. El tratamiento correspondiente es el borrado térmico a 140 °C.

Una vez aislados los picos de interés en cada caso, se procedió a aplicar el método de Garlick-Gibson. Para efectuar el ajuste de la función exponencial a cada curva, se tomó como criterio el coincidir los ejes de las abscisas (tomando para esto que el eje de las abscisas en la curva TL es la extensión de la región horizontal que presenta antes de elevarse) al mismo tiempo que coincida la función exponencial con la región de elevación de la curva TL.

Las unidades arbitrarias de la intensidad en este caso, se manejaron en cm., suponiendo una relación directa entre la intensidad y la altura relativas del pico. Todo el procedimiento se efectuó haciendo una estadística sobre un lote de 10 muestras. En las figuras 56, 58, 60 y 62, se puede observar el ajuste de la exponencial a una muestra particular del lote de cada material, así como la relación de valores y sus respectivas gráficas para hallar la energía de activación.

#### d) Métodos que emplean parámetros de forma de pico

Como mencionamos anteriormente, la mayoría de los métodos que utilizan los parámetros de forma necesitan de la especificación explícita del orden de la cinética para determinar los parámetros TL. Consecuentemente, en cualquier clase de trabajo en el que se proponga hacer uso de este tipo de métodos, es necesario conocer de alguna forma el valor del orden de la cinética. En el presente trabajo, se decidió utilizar de entre los procedimientos propuestos para este objetivo, los cálculos numéricos de Chen<sup>69</sup>, -

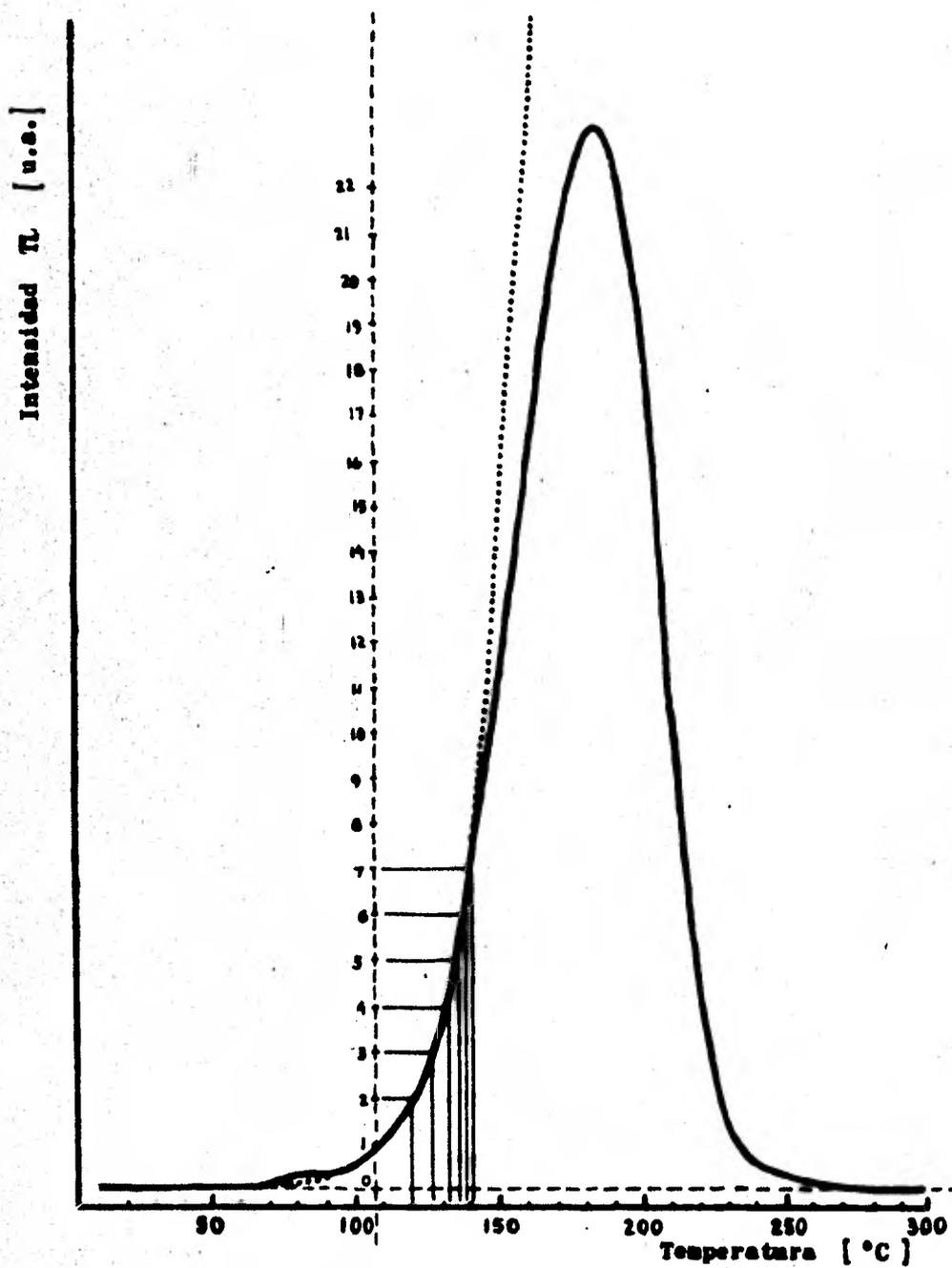


Fig. 56 Ajuste de la función exponencial a la curva TL de una muestra particular del lote de KCl-418.

Tabla XVII.- Valores obtenidos en el ajuste particular de la exponencial al pico de KCl-418

| I [cm] | T [ °C ] | 1000/T [ °K <sup>-1</sup> ] | Ln (I) |
|--------|----------|-----------------------------|--------|
| 1      | 107      | 2.63                        | 0      |
| 2      | 120      | 2.54                        | 0.693  |
| 3      | 127      | 2.49                        | 1.098  |
| 4      | 132      | 2.46                        | 1.386  |
| 5      | 136      | 2.44                        | 1.609  |
| 6      | 139      | 2.42                        | 1.791  |
| 7      | 141      | 2.41                        | 1.945  |

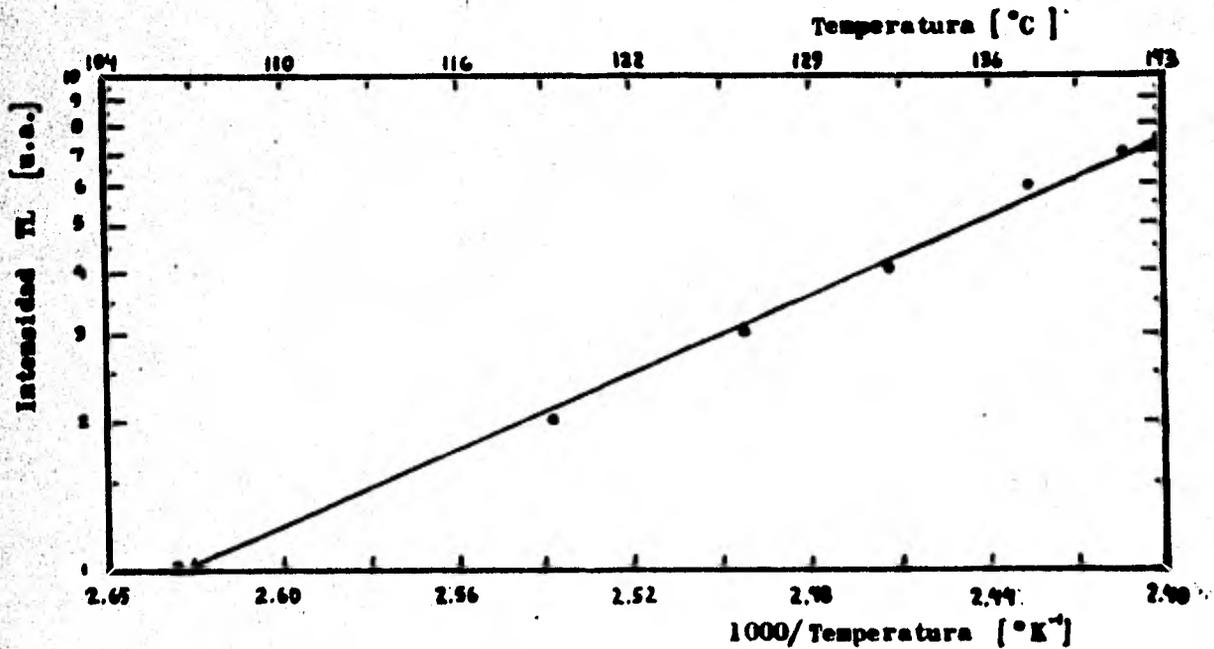


Fig. 57 Gráfica de la relación lineal obtenida del ajuste particular de la exponencial al pico de KCl-418.

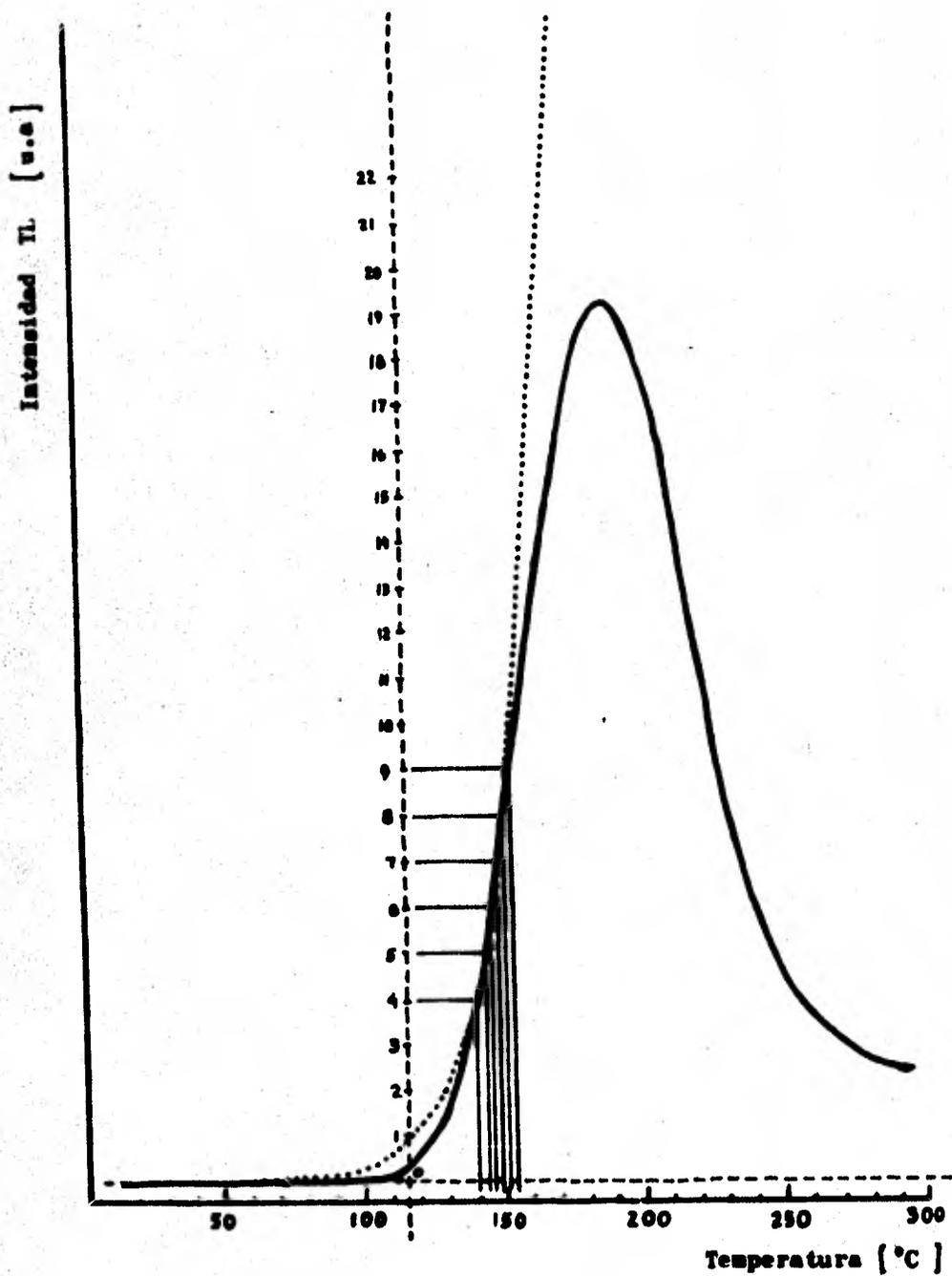


Fig. 58 Ajuste de la función exponencial a la curva TL de una muestra particular del lote de TLD-900 .

Tabla XVIII.- Valores obtenidos en el ajuste particular de la exponencial al pico aislado de TLD-900

| l [cm] | T [°C] | 1000/T [°K <sup>-1</sup> ] | Ln (I) |
|--------|--------|----------------------------|--------|
| 4      | 139    | 2.42                       | 1.386  |
| 5      | 143    | 2.40                       | 1.609  |
| 6      | 145    | 2.39                       | 1.791  |
| 7      | 148    | 2.37                       | 1.945  |
| 8      | 150    | 2.36                       | 2.079  |
| 9      | 153    | 2.34                       | 2.197  |

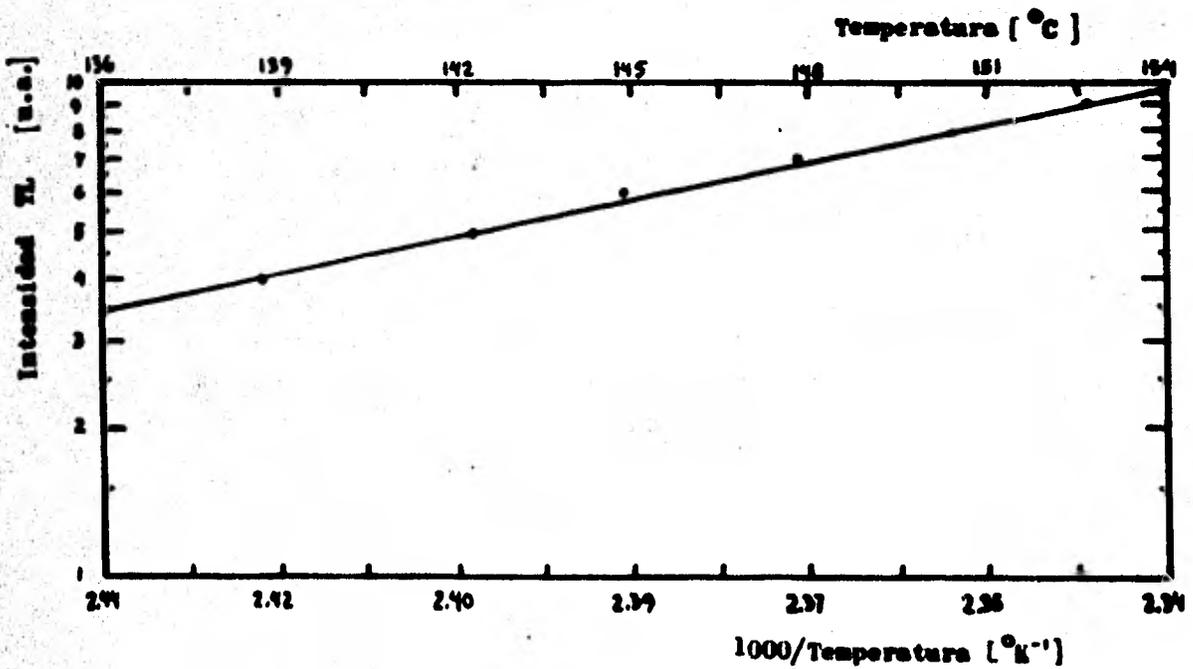


Fig. 59 Gráfica de la relación lineal obtenida del ajuste particular de la exponencial al pico aislado de TLD-900.

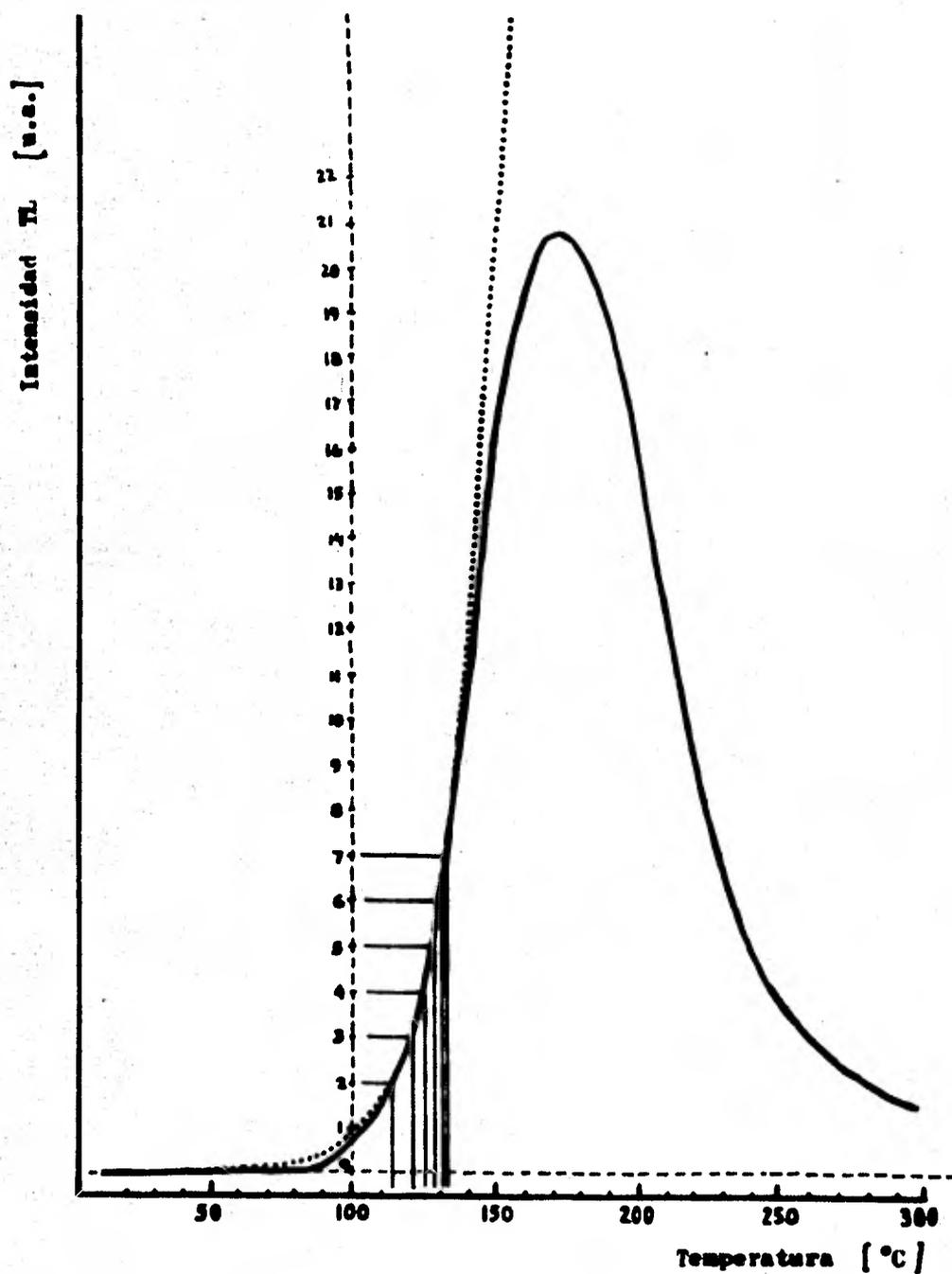


Fig. 60 Ajuste de la función exponencial a la curva TL de una muestra particular de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  - en polvo.

Tabla XIX.- Valores obtenidos en el ajuste particular de la exponencial al pico aislado de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  (polvo)

| I [cm] | T [°C] | 1000/T [°K <sup>-1</sup> ] | Ln(I) |
|--------|--------|----------------------------|-------|
| 2      | 113    | 2.58                       | 0.693 |
| 3      | 121    | 2.53                       | 1.098 |
| 4      | 125    | 2.51                       | 1.386 |
| 5      | 129    | 2.48                       | 1.609 |
| 6      | 131    | 2.47                       | 1.791 |
| 7      | 133    | 2.46                       | 1.945 |

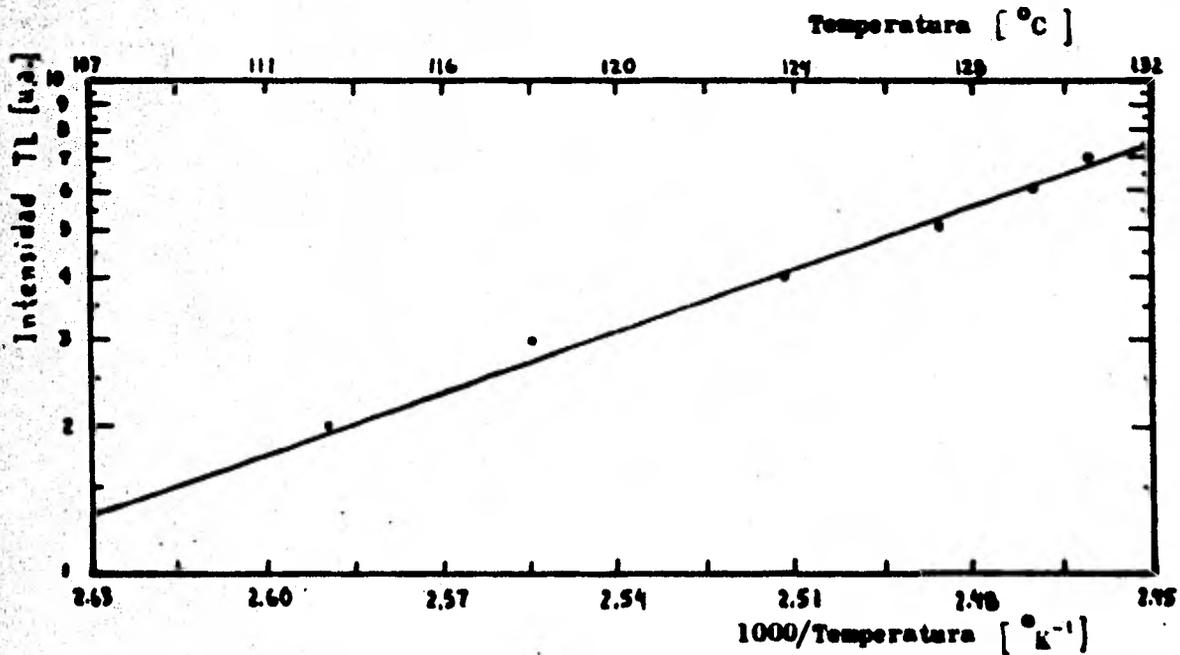


Fig. 61 Gráfica de la relación lineal obtenida del ajuste particular de la exponencial al pico aislado de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  (polvo).

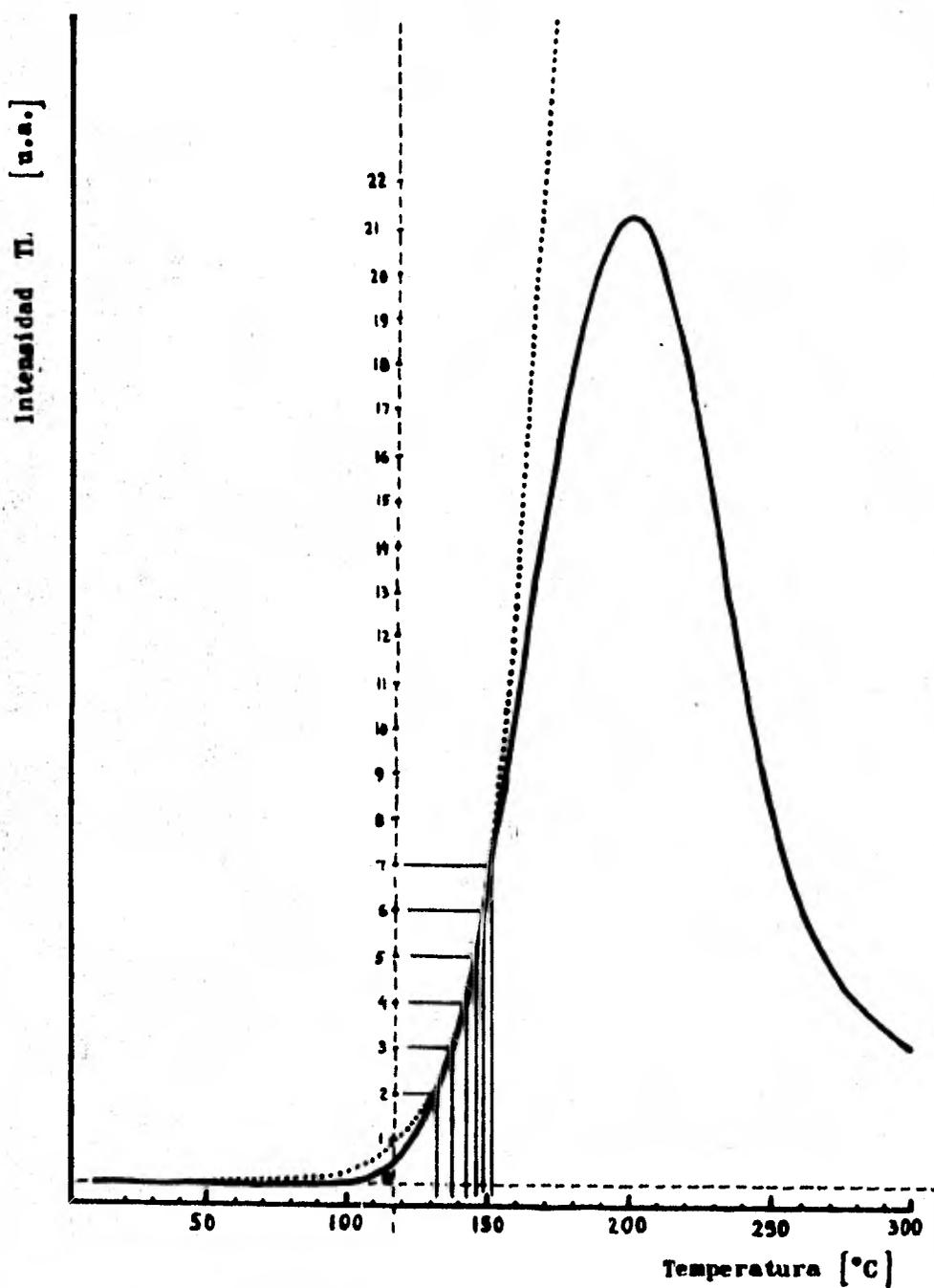


Fig. 62 Ajuste de la función exponencial de la curva TL de una muestra particular del lote de - AGS-761 .

Tabla XX.- Valores obtenidos en el ajuste particular de la exponencial al pico aislado de AGS-761

| I [cm] | T [°C] | 1000/T [°K <sup>-1</sup> ] | Ln (I) |
|--------|--------|----------------------------|--------|
| 2      | 132    | 2.46                       | 0.693  |
| 3      | 139    | 2.42                       | 1.098  |
| 4      | 143    | 2.40                       | 1.386  |
| 5      | 147    | 2.38                       | 1.609  |
| 6      | 149    | 2.36                       | 1.791  |
| 7      | 151    | 2.35                       | 1.945  |

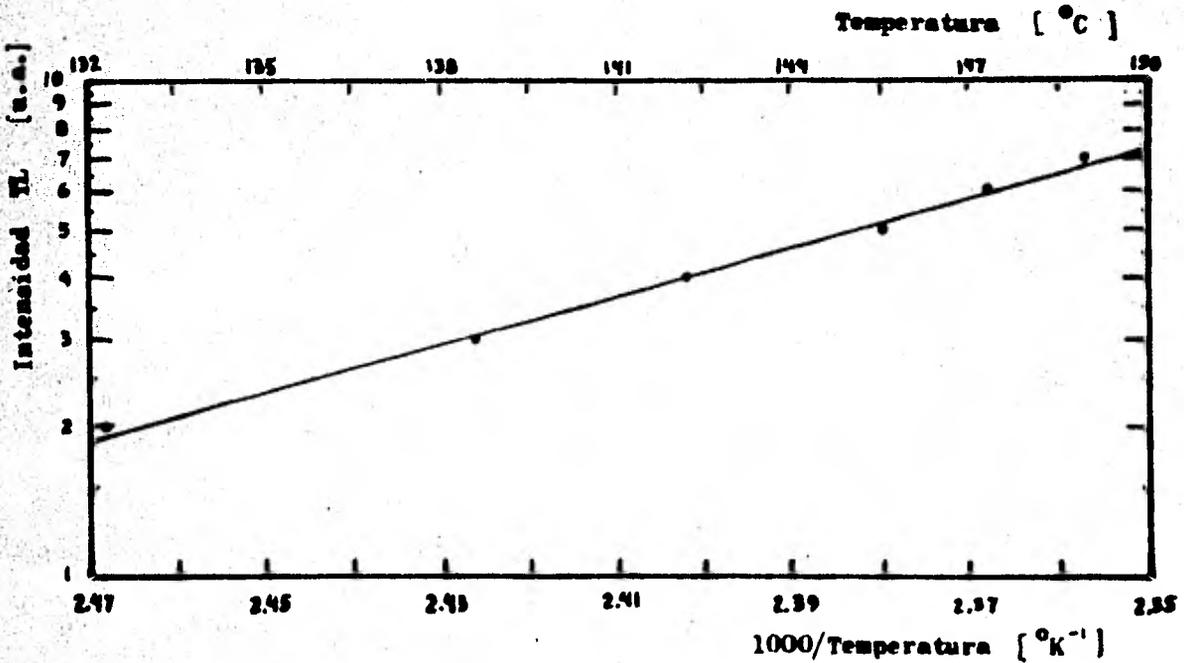


Fig. 63 Gráfica de la relación lineal obtenida del ajuste particular de la exponencial al pico aislado de AGS-761 .

sobre los factores de simetría ( $\mu$ ) del pico TL aislado, los cuales nos pueden dar idea<sup>†</sup> del valor del orden de la cinética que es necesario manejar en cada caso. Los valores para cada material se muestran en la Tabla XXI.

Tabla XXI. Orden de cinética para cada material

| Material                      | Factor de simetría promedio ( $\bar{\mu}$ ) | Orden de Cinética de Chen | Orden de Cinética considerado |
|-------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------|
| KCl-418                       | 0.452                                       | 1.30                      | 1                             |
| TLD-900                       | 0.485                                       | 1.63                      | 2                             |
| CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.577                                       | 2.48                      | 2                             |
| AGS-761                       | 0.558                                       | 2.31                      | 2                             |

A partir de esto se aplicaron a cada material los métodos que utilizan los parámetros de forma según el orden de la cinética considerado. Esto se llevó a cabo haciendo estadística sobre un lote de 10 muestras de cada material con su pico TL debidamente aislado.

<sup>†</sup>Decimos tener idea, por el hecho de que, aunque se encuentre un valor fraccional del orden de la cinética, consideraremos únicamente el valor entero - próximo más cercano, despreocupándonos en esta ocasión de lo que el primer caso significaría físicamente.

**R E S U L T A D O S**

**Y**

**C O N C L U S I O N E S**

## Resultados

Los cálculos para cada uno de los métodos aplicados en los cuatro materiales, nos llevaron a los siguientes resultados:

## a) Método de decaimiento isotérmico

| Decaimiento a 200 °C | Material                      | E [ ev. ]  | s [ seg <sup>-1</sup> ]             |
|----------------------|-------------------------------|------------|-------------------------------------|
|                      | KCl-418                       | 0.73 ± 0.1 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>   |
|                      | TLD-900                       | 0.84 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>  |
|                      | CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.87 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>  |
|                      | AGS-761                       | 1.09 ± 0.1 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>12</sup> |

| Decaimiento a 250 °C | Material                      | E [ ev. ]  | s [ seg <sup>-1</sup> ]            |
|----------------------|-------------------------------|------------|------------------------------------|
|                      | KCl-418                       | 0.73 ± 0.1 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>9</sup>  |
|                      | TLD-900                       | 0.93 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup> |
|                      | CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.91 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup> |
|                      | AGS-761                       | 0.98 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup> |

Para obtener los resultados del método de decaimiento se ajustó la relación lineal entre  $\ln(t)$  y  $T_m$  por medio de mínimos cuadrados. Las incertidumbres mostradas son el resultado de redondear al valor entero superior a la incertidumbre calculada. En el caso del factor de frecuencia, en lugar de proporcionar un valor  $\pm$  su incertidumbre, se dan los intervalos en los cuales se localizaron los valores extremos, lo que resulta de mayor significación en este caso.

## b) Método de diferentes velocidades

| Método de Hoogenstraaten      |            |                                     |
|-------------------------------|------------|-------------------------------------|
| Material                      | E [ ev. ]  | s [ seg <sup>-1</sup> ]             |
| TLD-900                       | 0.87 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>  |
| CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.88 ± 0.1 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>  |
| AGS-761                       | 1.18 ± 0.1 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>12</sup> |

| Método de Booth               |             |                                     |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| Material                      | E [ ev. ]   | s [ seg <sup>-1</sup> ]             |
| TLD-900                       | 0.94 ± 0.06 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>11</sup> |
| CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.90 ± 0.06 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>11</sup> |
| AGS-761                       | 1.18 ± 0.07 | 10 <sup>11</sup> - 10 <sup>12</sup> |

Para obtener los resultados en el método de Hoogenstraaten se ajustó la relación lineal buscada por medio de mínimos cuadrados y se procedió de forma semejante al método anterior para las incertidumbres. En el caso del método de Booth los resultados presentados son los promedios obtenidos de un lote de datos y las incertidumbres son las desviaciones estándar de ese mismo lote, en forma semejante para los resultados de este método se procedió para todos los resultados que a continuación se presentan

## c) Método del surgimiento inicial de pico

| Material                      | E [ ev. ]   | s [ seg <sup>-1</sup> ]             |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| KCl-418                       | 0.78 ± 0.08 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>   |
| TLD-900                       | 0.84 ± 0.06 | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>   |
| CaSO <sub>4</sub> :Dy (polvo) | 0.80 ± 0.07 | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>   |
| AGS-761                       | 1.02 ± 0.07 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>11</sup> |

## d) Métodos que emplean parámetros de forma de pico

Material: KCl-418

Cinética considerada: 1er. orden

| Método          | E [ ev. ]   | s [ seg <sup>-1</sup> ]            |
|-----------------|-------------|------------------------------------|
| Grossweiner     | 0.76 ± 0.05 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>  |
| Luschick        | 0.69 ± 0.05 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>  |
| Halperin-Braner | 0.93 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup> |
| Chen (τ)        | 0.73 ± 0.05 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>  |
| Chen (δ)        | 0.78 ± 0.05 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>  |
| Chen (ω)        | 0.76 ± 0.05 | 10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>  |

Material: TLD-900

Cinética considerada: 2º orden

| Método          | E [ev.]     | s [seg <sup>-1</sup> ]              |
|-----------------|-------------|-------------------------------------|
| Luschick        | 0.93 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |
| Halperin-Braner | 1.13 ± 0.05 | 10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup> |
| Chen (τ)        | 0.87 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |
| Chen (δ)        | 0.89 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |
| Chen (ω)        | 0.89 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |

Material: CaSO<sub>4</sub>:Dy en polvo

Cinética considerada: 2º orden

| Método          | E [ev.]     | s [seg <sup>-1</sup> ]              |
|-----------------|-------------|-------------------------------------|
| Luschick        | 1.03 ± 0.05 | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>11</sup> |
| Halperin-Braner | 1.07 ± 0.05 | 10 <sup>11</sup> - 10 <sup>12</sup> |
| Chen (τ)        | 0.81 ± 0.05 | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>   |
| Chen (δ)        | 0.84 ± 0.05 | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>   |
| Chen (ω)        | 0.82 ± 0.05 | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>   |

Material: AGS-761

Cinética considerada: 2º orden

| Método          | E [ev.]     | s [seg <sup>-1</sup> ]              |
|-----------------|-------------|-------------------------------------|
| Luschick        | 1.12 ± 0.05 | 10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup> |
| Halperin-Braner | 1.19 ± 0.05 | 10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup> |
| Chen (τ)        | 0.90 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |
| Chen (δ)        | 0.93 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |
| Chen (ω)        | 0.92 ± 0.05 | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>  |

#### Conclusiones:

Como podemos observar del contenido de este trabajo, el desarrollo se guido en el propósito de evaluar los parámetros termoluminiscentes como me dio para poder descifrar el fenómeno TL, ha sido bastante extenso. Los métodos propuestos para alcanzar este objetivo, nos llevan a ciertos órdenes característicos para cada material, lo cual nos permite clasificarlos - por sus propiedades termoluminiscentes para su utilización en las aplicaciones de este fenómeno. Sin embargo, es importante hacer notar que tales -

métodos están asociados a conveniencias e inconveniencias experimentales que se deben tener en cuenta para considerar el grado de estimación que se da a cada uno de ellos. Del estudio realizado en este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

a) El método de decaimiento isotérmico, el cual en la mayoría de las investigaciones de los parámetros termoluminiscentes se ha tomado en cuenta con buena consideración, se notó influenciado en gran parte por el grado de correlación que presentan los puntos experimentales al buscar la relación lineal entre  $\ln(t)$  y  $T_m$ , lo que hace que las incertidumbres en los valores encontrados dependan directamente de esto. Por otra parte, la variación en los resultados de este método al aplicar diferentes temperaturas de decaimiento no mostró mayor diferencia que la que se puede encontrar directamente con la incertidumbre.

b) Una situación semejante a la anterior se puede observar en el método de Hoogenstraaten que utiliza diferentes velocidades de calentamiento, además se pudo observar que al igual que el método de Booth, este tipo de procedimientos presentan una gran influencia del espesor de la muestra al obtener su respuesta TL, lo cual posiblemente podría ser causado por efecto del gradiente de temperatura presentado por la muestra.

c) El método del surgimiento inicial de pico, que también ha gozado de gran estimación en este tipo de estudios por su versátil aplicación, ha sido criticado<sup>76,77</sup> en ciertos aspectos en los que se le han resultado deficiencias en relación con el borrado térmico y con el hecho de existir la posibilidad de evaluar únicamente los parámetros de una trampa particular perteneciendo

te a un conjunto que en total de forma al pico TL observado. De nuestra experiencia podemos además afirmar que en base al criterio utilizado para el ajuste entre la función exponencial y la curva TL, existe una influencia muy notoria en la evaluación de parámetros la cual depende de la diferencia entre las magnitudes de las unidades utilizadas en la función exponencial y la altura del pico, lo que implica que se debe tener especial cuidado en la validez de su aplicación.

d) Los métodos que utilizan los parámetros de forma de pico, de entre los cuales algunos muestran gran versatilidad de aplicación, lo que podría ser de gran conveniencia para su utilización, se les asocia el inconveniente de tener, por lo general, una fuerte dependencia del orden de la cinética involucrada y mientras no se haga un estudio lo suficientemente formal en este sentido, sus resultados deberán tomarse sólo como valores comparativos con los métodos que son independientes de esta.

e) En lo que respecta a la clasificación y comparación de los materiales producidos por el ININ con el producido comercialmente por Harshaw - Chemical Co., que fue el objetivo principal de este trabajo, podemos concluir lo siguiente:

El KCl-418 que se utilizó principalmente como auxiliar para encontrar el criterio de aislamiento de picos, mostró una profundidad de trampa de 0.73 ev. y una  $s \sim 10^9 \text{ seg}^{-1}$ . Este material aún cuando mostró una respuesta muy conveniente para este tipo de estudios se presentó como una muestra muy sensible a los tratamientos térmicos haciendo que tanto su respuesta, como su sensibilidad y parámetros, variaran en forma notoria con cada uso radiológico.

El  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  en polvo presentó mucha semejanza con el dosímetro comercial TLD-900 (producción 1980) en la magnitud de sus parámetros termoluminiscentes  $E \approx 0.88 \text{ ev.}$  y  $\tau \sim 10^{-10} \text{ seg.}^{-1}$ , sin embargo, la sensibilidad del polvo se vió - cerca de tres veces mayor que la del TLD-900, esto lo puede clasificar como un buen dosímetro únicamente restringido por su forma física.

El AGS-761 que es en sí el polvo de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  con un aglutinante para formar una pastilla sólida, mostró una profundidad de trampa de cerca de  $1.1 \text{ eV}$ . - con un  $\tau \sim 10^{-10} \text{ seg.}^{-1}$  lo cual lo sitúa como el material más estable de los tres  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  estudiados, aún cuando en este caso la sensibilidad se mostró menor que la del polvo, resultó ser casi el doble del de la pastilla comercial. Esto nos permite afirmar que el uso del AGS-761 como dosímetro resulta tan o - más conveniente que el importado.

f) Para finalizar podemos hacer un breve comentario sobre el significado físico de lo que pudiera representar la energía de activación. Como - podemos concluir de la discusión del capítulo II, no es posible afirmar nada - en concreto acerca de si existe o no un mecanismo universal para la TL y quizás cada material necesite de una cinética particular para describir su participación en el fenómeno, en este sentido lo único que se podría hacer es buscar una correlación entre todos los posibles medios experimentales que nos puedan evaluar las energías involucradas en las diferentes etapas por las que pasan los materiales termoluminiscentes, por ejemplo, se podría utilizar R.P.E. antes y después de irradiarlo, así como filtros ópticos durante la emisión, de este modo, se tendrían datos que podrían compararse con resultados como los encontrados aquí para de esta forma poder concretar algo en este sentido.

## Bibliografía

- 1.- Cameron J. R., Kenney G. N., Suntharalingam H., TLD, The University of Wisconsin Press (1968)
- 2.- Azorín N.J., Tesis de Maestría, Fac. de Ciencias U.N.A.M. (1979)
- 3.- Azorín N.J., Tesis profesional, E.S.F.M. (1971)
- 4.- Curie M., Research on Radioactive Substances (en francés) Gauthier-Villars, Paris (1904)
- 5.- Wick F. G., The effect of x rays in producing and modifyng TL, - Phys Rev. 25, 588 (1925)
- 6.- Lyman T., Transparence of the air, Phys. Rev. 48, 149 (1935)
- 7.- Urbach F., Luminiscencia de los halogenuros alcalinos, Wiener Ber 139 IIa , 363 (1930)
- 8.- Randall J. T., Wilkins M.N., Phosporescence and electron traps. - Proc. Roy. Soc. A 184, 366, 390 (1945)
- 9.- Gerlick G.F.J., Gibson A.F., A mathematical model of TL, Proc. - Phys. Soc. 60, 574 (1948)
- 10.- Daniels F., TL and properties of crystals, Symp. of Chem. and Phys. of Radiat. Dosimetry, Maryland. U.S.A. (1950)
- 11.- 1<sup>st</sup> Int. Conf. Luminiscence Dosimetry, Stanford (1965)

- 12.- 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Gatlinburg (1968)
- 13.- 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Riso (1971)
- 14.- 4<sup>th</sup> Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Cracovie (1974)
- 15.- 5<sup>th</sup> Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Sao-Paulo (1977)
- 16.- 6<sup>th</sup> Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Maryland (1980)
- 17.- Schulman J.H., New TLD, Rev. Sci. Inst. 31, 1263 (1960)
- 18.- Hirata J., Harve S., Crawford J.H., Effect of Impurities on the annealing behavior of irradiated silicon, J. Appl. Phys. 38, -- 2433 (1977)
- 19.- Miller L.D., Babe R.H., Trapping and F centers in LiF Crystals, *ibid.*, 41, 3697 (1970)
- 20.- Patridge J.A., May C. E., EPR Study of Isothermal Annealing Kinetics of F centers in KCl, Phys. Lett. 30A, 652 (1969)
- 21.- Hill J.J., Schwed P.J., TL of Pure and Impurity doped KBr Crystals, J. Chem. Phys. 23, 652 (1955)
- 22.- Jain S.C., Mehendru P.C., TL in LiF, Phys. Status Solidi, 257, 54 (1979)
- 23.- Hageseth G.T., TL and Color Center in LiF, Phys. Rev. D1, 4060 (1972)

- 24.- Murti Y.V., Murthy K.R., Ramasastry C., TL of x ray irradiated KBr y KBr:Cu crystals, J. Phys. C: Solid st. Phys. 12, 1606 (1978)
- 25.- T'Kint de R., Amaury D.E., TL Study of traps in monocrystalline CdI, *ibid*, 11, 819 (1978)
- 26.- Jain V.K., Kathuria, S.P., TL and Color Centers in LiF, Phys - Status Solidi 50, 329 (1978)
- 27.- Murti Y.V., Murthy K.R., TL of NaCl:Cu crystals, J. Phys C: So lid Stat. Phys. 2, 2827 (1972)
- 28.- Ausin V., Alvarez Rivas J.L., TL and F Center Thermal annealing in heavily irradiated KCl and NaCl crystals, *ibid*, 2, 2255 (1974)
- 29.- Azerín N.J., Salvi R.C., Moreno M.A., Improvement in preparation of CaSO<sub>4</sub>:Dy as TL dosimeter, Nuc. Inst. Methods, 175 81 (1980)
- 30.- Azerín N.J., Salvi R.C., Gutiérrez C.A., Some minerals as TL - dosimeters, Health Phys. (per publicarse)
- 31.- Muñoz P.E., Tesis doctoral, Fac. Ciencias U.N.A.M. (1970)
- 32.- Kittel C., Introduction to Solid State Physics, (5<sup>th</sup> ed.), J. Wiley (1976)
- 33.- Mott N.F., Gurney R. W., Electronic processes in ionic crystals, Oxford at the Clarendon Press (1940)

- 34.- De Boer J.H., *Receuil Trav. Chim Pays-Bas*, 56, 301 (1937)
- 35.- Leverenz H.W., *An introduction to the luminescence of solids*, J. Wiley (1950)
- 36.- Schulman J.H., Compton W.D. *Color Centers in solids*, Pergamon Press (1959)
- 37.- Klick C. F., Claffy W.E., Gorbicks S.G., Attix F.H., *J. Appl. Phys* 38, 3867 (1967)
- 38.- Christy R. W., Johnson M.N., Wilberg R., *TL and Color Centers in LiF.*, *ibid*, 38, 2099 (1967)
- 39.- Brosser I., Bräunlich P., *TL and TSC tools for determination of trapping parameters*, Academic Press, N.Y. (1968)
- 40.- Nicholas K.H., Woods J., *Brit. J. Appl. Phys*, 15 783 (1964)
- 41.- Chen R.J., Winer A.A., *Effect of various heating rates on glow curves*, *J. Appl. Phys.* 41, 5227 (1970)
- 42.- Keating P.N., *TSE and conductivity peaks in the case of temperature dependent*, *Proc. Roy. Soc.* 78, 1408 (1961)
- 43.- Babe R. H., Dassel G. A., Miller L.D., *J. Appl. Phys.* 37, 21 (1966)
- 44.- Saunders I.J., *Brit. J. Appl. Phys.* 18, 1219 (1967)
- 45.- Chen R.J., *Chem. Phys Letters*, 6, 125 (1970)
- 46.- Chen R.J., *J. Appl. Phys.* 42, 5899 (1971)

- 47.- Halperin A., Braner A., Evaluation of thermal activation energies from glow Curves, Phys. Rev. 117, 408 (1960)
- 48.- Iden, Thermal activation energies in NaCl and KCl crystals, *ibid*, 117, 416 (1960)
- 49.- Rasdan K.N., Wiatrowski W.G., Brennan W.D. Calculation of TL - curves by an analog computer, J. Appl. Phys. 44, 5483 (1973)
- 50.- Cameron J.R., Zimmerman D.W., TL vs. R. in LiF: A proposed model mathematical model, Rept. COO-1105-102, USAEC. (1964)
- 51.- Cameron J.R., Zimmerman D.W., Modifications of the mathematical model reported in COO-1105-102, (COO-1105-113) (1966)
- 52.- De Mier D., Physica 48, 1 (1970)
- 53.- Kelly P., Dränlich P., Phys. Rev. B1, 1587 (1970)
- 54.- Taylor G. C., Lilley E., J. Phys. E: Appl. Phys 11, 567 (1978)
- 55.- Heegenstraaten W., Electron Traps in ZnS phosphors, Phillips Res. Rept. 13, 515 (1958)
- 56.- Grossweiner L.I., J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953)
- 57.- Dassel G. A., Babe R. H., Activation energy in the NaCl TL, Phys. Rev. 165, 764 (1967)
- 58.- Booth A. H., Canad. J. Chem. 32, 214 (1954)
- 59.- Luschick C. B., Sov. Phys. JETP: 3, 390 (1956)

- 60.- Shalgaonkar C. S., Narlickar A.V., J. Mat. Sci. 7, 1465 (1972)
- 61.- Chen R.J., J. Mat. Sci. 11, 1521 (1976)
- 62.- Chen R.J., J. Appl. Phys. 40, 570 (1969)
- 63.- Chen R.J., J. Mat. Sci. 2, 345 (1974)
- 64.- Chen R.J., Mohan N.S., J. Appl. Phys. 3, 243 (1970)
- 65.- Chen R.J., Habers G.A., Chem. Phys. Let. 2, 483 (1968)
- 66.- Chen R.J., J. Compt. Phys. 4, 415 (1969)
- 67.- Chen R.J., J. Compt. Phys. 8, 156 (1971)
- 68.- Chen R.J., Shenker D., J. Compt. Phys. 10, 272 (1972)
- 69.- Chen R.J., J. Electrochem. Soc.: Solid State Sc. 116, 1254 (1969)
- 70.- Richey J. B., The Harshaw Model 2000 TL analyzer, The Harshaw - Chemical Co., Cleveland, Ohio (1978)
- 71.- Azorín N.J., González M.G., Gutiérrez C.A., Salvi R.C., Preparation and dosimetric properties of a highly sensitive  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ , (per publicarse).
- 72.- González M.G., Tesis profesional, Fac. de Química U.N.A.M., (1980)
- 73.- Azorín N.J., Gutiérrez C.A., Salvi R.C., Desarrollo de  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  mezclado con KBr (AGS-761) para dosimetría, (per publicarse).
- 74.- Azorín N.J., Moreno T.J., Gutiérrez C.A., Influencia de Tamaño de partícula y la energía en la respuesta TL del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ , (per publicarse).

- 75.- Buckley, Harold Eugene 1897 , Crystal Growth N.Y. J. Willey (1951)
- 76.- Haake C.H., Critical Comment on a method for determining electron - traps depths , J. Opt. Soc. Am. 47, 649 (1957)
- 77.- Bränlich P., Comment on the Initial-Rise, Method for determining - traps depths. J. Appl. Phys. 38, 2516 (1967)

## Agradecimientos

Agradezco al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares las facilidades otorgadas para el desarrollo de este trabajo.

Deseo hacer presente mi más sincero agradecimiento al Sr. en C. Juan Azorín Nieto por la sugerencia del tema así como por su atinada y valiosa dirección de esta tesis.

También agradezco al Dr. Jhon H. Cameron sus valiosas discusiones, sugerencias y consejos otorgados durante su estancia con el grupo de termoluminiscencia del I.N.I.N.

Agradezco al Fís. Javier Reyes Luján su interés y gran apoyo para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al Dr. J.L. Boldú del Instituto de Física de la U.N.A.M., el habernos donado el KCl-418 y permitirnos utilizarlo en este trabajo.

Así mismo agradezco la orientación y colaboración desinteresada en el desarrollo de esta tesis a los físicos Alicia Gutiérrez C. y Roberto Salvi C. así como a mis compañeros Jorge Moreno T. y Marco A. Medrano L.

Por último deseo agradecer a la Srta. Esther Moreno T. su dedicación, esfuerzo y cuidados en su labor mecanográfica.