

12  
ZEJ



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"DEFECTOS LUMINISCENTES PRODUCIDOS POR IRRADIACION X  
EN MONOCRISTALES DE LiF:Mg,Ti Y SU DEPENDENCIA  
CON LA DOSIS"

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:

JOSE ALBERTO CASTRO FRITZ



MEXICO, D. F. FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "DEFECTOS LUMINISCENTES  
PRODUCIDOS POR IRRADIACION X EN MONOCRISTALES DE LiF:Mg,Ti Y SU DEPENDENCIA  
CON LA DOSIS"

realizado por JOSE ALBERTO CASTRO FRITZ

con número de cuenta 8955159-8 , pasante de la carrera de FISICO

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

*JMG*

Propietario DRA. MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTREJON

*Ma. Elena Villafuerte*

Propietario DR. VICTOR MANUEL CASTARO MENESES

*Castaro*

Suplente DRA. MARIA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES

*Ma. de los Angeles Ortiz Flores*

Suplente DR. MARCELO DEL CASTILLO MUSSOT

*Marcelo del Castillo Mussot*

Consejo Departamental de Física

*Ruelas*

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYDRGA  
Coordinador de Licenciatura

*gracias :*

*madre (mi valiente guerrera),*

*pelos (amigo, padre y niño),*

*yerom (amigo y consejero), sharon (hermoza y cabrona), enana (mi hermanito querido), papatito (te extraño), abuelitos (sí "abuelitos", ejemplo de "dos", siendo "uno"), karima (la carrera es tuya), dr. macedo (el consejo), amigos, compañeros de la facultad (por su ayuda), skidivers, tovias (ex-compañero mio), martha y simón (siempre solidarias), y a todos los que les venga el saco.*

*en especial a ti JOSEPH (que aunque no sepas leer ni tampoco por que, a ti, Gracias)*

*gracias a Dios ..... ya terminé.*

*"La ciencia es el misticismo de los hechos; la verdad es que nadie sabe nada."*

*Leónidas N. Andreiev  
(1871-1919) escritor ruso.*

## INDICE.

### **Prólogo**

#### **Ch. 1.- Introducción.**

1.1.- Defectos.	1
1.2.- Daños por la radiación ionizante.	6
1.3.- Dosimetría de la radiación.	13

#### **Ch.2.- Luminiscencia.**

2.1.- Antecedentes Históricos .	16
2.2.- Características Generales .	22
2.3.- Termoluminiscencia.	31

#### **Ch.3.- Experimentos, Resultados y Análisis.**

3.1.- Diseño y Construcción de Porta-muestra.	38
3.2.- Procedimiento Experimental.	42
3.3.- Conclusiones.	54

<b>Referencias.</b>	55
---------------------	----

#### **Apéndice.**

## **Presentación.-**

Esta tesis ha sido escrita tomando en cuenta a la gente que no conoce mucho sobre el tema, procurando presentar con claridad los conceptos, pero sin ocultar la dificultad de algunos temas. Buscando crear un trabajo que pueda servir como material didáctico. Despertando así quizás el interés del inexperto lector, no solo por la luminiscencia, sino por la física experimental.

El LiF es un halogenuro alcalino, estos materiales son normalmente transparentes, pero cuando son expuestos a rayos X o rayos  $\gamma$  se colorean. Realmente lo que sucede es que la radiación altera los átomos dentro del cristal formando defectos en él, los cuales se conoce como centros de color, por razones obvias. Uno de los defectos más elementales es el Centro-F, y uno de los no tan elementales pero que no es más que dos Centros-F juntos es el Centro-M. Es precisamente este último el estudiado en este trabajo.

Los "Centros-M", han sido ampliamente estudiados debido a la importancia de estos en la física aplicada. Estudios sobre su absorción óptica y sobre su luminiscencia se han hecho desde principios de los 70's por lo menos. Este trabajo es parte de uno más de esos estudios sobre estas propiedades ópticas, en particular de su luminiscencia. La mayoría de las investigaciones sobre la luminiscencia de los "Centros-M" ha girado sobre su termoluminiscencia, solo que en el presente trabajo el estudio es acerca de su respuesta fotoluminiscente. Aparentemente no existe gran diferencia, pero las ventajas que la fotoluminiscencia ofrece sobre la termoluminiscencia son considerables y se comentarán más adelante.

Este trabajo consta de tres capítulos los dos primeros son teoría que nos habla de algunos temas relacionados con el experimento descrito y reportado en el tercer capítulo. En la introducción se tocarán temas como "daños producidos por radiación ionizante". le he dedicado todo un capítulo al tema de la luminiscencia debido a su obvia importancia. Concluyo la tesis con un tercer capítulo en el que reporto el procedimiento experimental y los resultados del trabajo.

## **CH.1.- INTRODUCCION**

### **1.1.- DEFECTOS**

Un sólido cristalino está formado por un arreglo ordenado de átomos. Este arreglo o red cristalina puede generarse repitiendo indefinidamente en todas direcciones un arreglo elemental llamado celda unidad. De esta forma se obtiene una estructura periódica que permanece invariante frente a translaciones. La estructura cristalina específica que ha de tomar el sólido depende de varios factores, siendo uno de ellos el tipo de fuerza que mantiene a los átomos unidos. Es precisamente el tipo de fuerza lo que clasifica a los sólidos cristalinos en metálicos, covalentes e iónicos, dependiendo del enlace que da la fuerza.

Los cristales metálicos se dan cuando los átomos que los forman tienen electrones muy poco amarrados y con poca energía se liberan de su ión. Estos electrones deambulan casi libres por todo el cristal.

En los cristales covalentes los electrones se comparten entre dos iones. La nube electrónica se dispone de manera tal que los iones positivos son atraídos hacia los sitios donde aquella se localiza principalmente. Estos sitios no son cualesquiera, por lo que el enlace covalente se da sólo en ciertas direcciones. Estos cristales surgen de elementos como el germanio, el silicio y el carbono.

A diferencia de los cristales covalentes, en los que los electrones se comparten, en los cristales iónicos uno de los participantes cede electrones al otro elemento el cual los captura. Las fuerzas de enlace interatómicas son de tipo Coulomb. Cuando un átomo con un electrón fuera de una capa cerrada se encuentra con otro que requiere de uno para completar la capa, uno lo cede y el otro lo atrapa. Se forman así dos iones, uno positivo porque cedió un electrón y el otro negativo porque ganó un electrón adicional. Por lo tanto, se atraen eléctricamente con una fuerza unidimensional. Esta descripción se aplica a la unión de átomos alcalinos con átomos halógenos. De hecho los cristales iónicos por excelencia son los halogenuros alcalinos, como lo es el cloruro de sodio NaCl y el fluoruro de litio LiF.

Los defectos que se presentan en un cristal pueden clasificarse de acuerdo a su dimensión topológica en cuatro grupos [1]:

- a) Dimensión cero, defectos puntuales
- b) En una dimensión, defectos de línea
- c) En dos dimensiones, defectos de superficie
- d) En tres dimensiones, defectos de bulto.

El grupo de defectos de relevancia en el presente trabajo es el de defectos puntuales. Estos son alteraciones del cristal en algún punto. Y éstos se pueden a su vez clasificar en defectos intrínsecos y en defectos extrínsecos.

i) Defectos intrínsecos son alteraciones de los átomos o iones que constituyen el cristal. Básicamente hay dos tipos, ya sea que exista un átomo o ión extra, es decir donde no debía de haber, conocido como defecto intersticial

o defecto Frenkel, o bien que falte uno de los átomos o iones dentro del cristal y es conocido como defecto Schottky. Una vacancia de ión negativo representa una carga positiva para el cristal.

En cristales iónicos, como los halogenuros alcalinos, los defectos deben de producirse de manera que se mantenga la estequiometría (balance químico de los elementos involucrados) y la neutralidad eléctrica. Por ello, un defecto Schottky en un cristal iónico consiste en un par de vacancias: una de anión y otra de catión. El defecto Frenkel consiste de un ión intersticial y su vacancia respectiva.

ii) Defectos extrínsecos son aquellos constituidos por átomos o iones distintos a los que forman el cristal y se conocen en general como impurezas. La impureza es conocida como sustitucional cuando ocupa el lugar de un átomo o ión, mientras que si ésta ocupa un sitio donde normalmente no hay nada, es decir entre átomos o iones, se conoce como impureza intersticial.

En un sólido iónico, una vacancia de ion negativo se llama centro  $\alpha$  y se representa por  $\emptyset$ . Un electrón atrapado en un centro  $\alpha$  forma un centro F. Asociaciones de tres o cuatro centros F se llaman centros R o N respectivamente. Cualquier centro con un electrón extra se denota con un apóstrofe e.g. M', R' y F' (nomenclatura utilizada en libros como *Thermoluminescence in Solids and its Applications* de Mahesh, Weng y Furetta entre otros). En caso de que sean huecos los atrapados por iones negativos la notación es del tipo  $V_F$ ,  $V_3$ , etc. Siendo el centro  $V_F$  un hueco atrapado en una vacancia de ion positivo y centro  $V_3$  una vacancia de ion positivo con dos huecos atrapados.

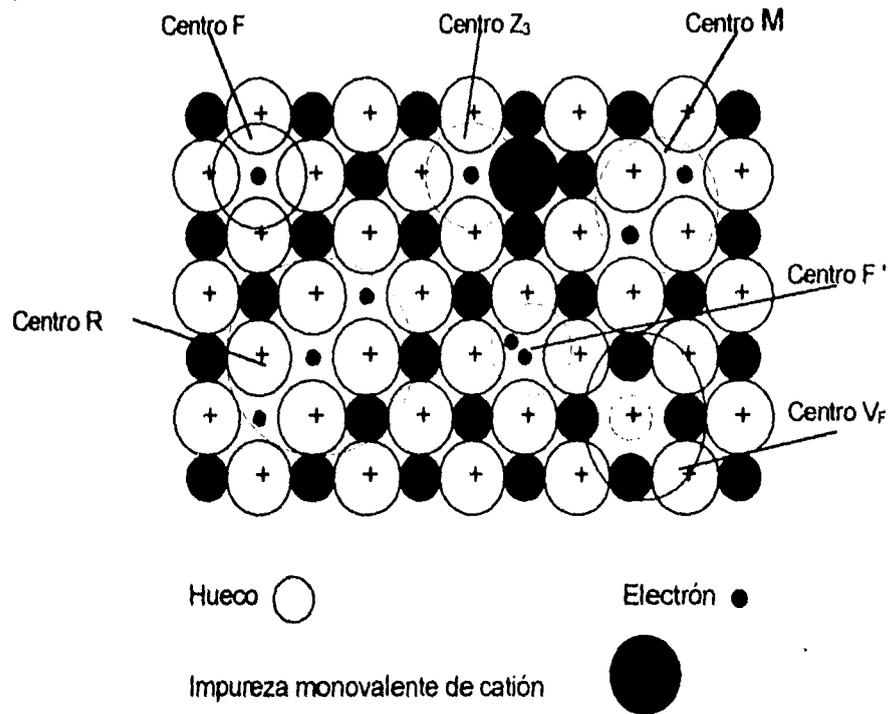
Existen modelos de fósforos como el  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (modelos de Nink y Kos [2,3]) en los cuales se han definido otros centros por ejemplo un ión de Mg más un centro  $\alpha$  ( $\text{Mg}:\alpha$ ) conocido como centro  $Z_0$  ó el ion de Mg más un centro  $F'$  ( $\text{Mg}:F'$ ) que es, evidentemente un centro eléctricamente neutral, llamado centro  $Z_1$ . Un centro  $Z_3$  es ( $\text{Mg}:F$ ).

Los defectos e impurezas crean estados dentro de la banda de energía prohibida del material anfitrión, estos estados pueden ser para electrones o para huecos. Cuando la energía requerida para las transiciones a estos nuevos estados corresponde a la de fotones de luz visible, entonces los cristales se ven coloreados, por lo que estos defectos se conocen como centros de color, los centros R, N, M, y F son algunos ejemplos, como se ilustran en la figura 1.1.1. Cuando una vacante de ión negativo ha capturado el número necesario de electrones para neutralizarse, uno de estos centros de color aparece y se conoce como centro F. La asociación de dos centros F se le conoce como centro  $F_2$  ó centro M. Son precisamente éstos los defectos estudiados en el presente trabajo.

### **Centros-M.**

El Centro-M como se mencionó antes, está constituido por dos vacancias de ion negativo con dos electrones atrapados. Es decir dos Centros-F juntos como se observa en la FIG.-1.1.1. Este centro tiene un comportamiento extraño en NaF y en LiF con respecto a otros halogenuros alcalinos. Esto lo observaron Bosi et al. [4]. Nahum [5 a 7] mostró que primero se forman Centros-M' (dos vacancias de ion negativo con tres electrones) y luego Centros-M, tanto en NaF

como en LiF, contrario a lo que sucede en otros halogenuros alcalinos. Esto no tiene efecto aparente ni en la forma de la banda ni en la emisión [4].



**FIG. 1.1.1.-** Algunos de los centros de color en halogenuros alcalinos.

## **1.2.- DAÑOS PRODUCIDOS POR LA RADIACIÓN IONIZANTE**

La radiación ionizante es aquella capaz de formar iones dentro de un material, esto es, radiación que puede sacar electrones de los átomos o iones que constituyen el material. Como ejemplos están los rayos X y  $\gamma$ , y el bombardeo con partículas cargadas o neutras (rayos  $\alpha$ , neutrones, protones, electrones). Normalmente los halogenuros alcalinos cristalinos son transparentes a la luz visible. Esto se debe a que la región de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es del orden de 9 a 10 electrónvolts, y los fotones de la luz visible tienen energías comprendidas entre 1.2 y 1.3 eV, por lo que no son absorbidos.

Cuando los cristales de halogenuros alcalinos se someten a radiación X, se generan algunos de los defectos señalados anteriormente. Varios de estos defectos tienen niveles de energía localizados dentro de la región prohibida, como se ilustra en la figura 1.2.1. Estos defectos pueden ser excitados por la luz visible; la absorción de luz visible hará que los cristales se vean coloreados por eso estos defectos son conocidos como centros de color, como ya se mencionó.

Los daños que produce la radiación ionizante pueden clasificarse en tres grupos:

- a) defectos electrónicos
- b) defectos iónicos
- c) defectos de gran extensión

A su vez estos defectos pueden ser formados por tres tipos de procesos:

a) procesos electrónicos:

Consisten en la absorción de la energía radiante, produciéndose ionización en átomos o impurezas del cristal.

Un electrón excitado a la banda de conducción deja un sitio vacío en la banda de valencia y con carga opuesta, ésto es, un hueco. Después de la excitación el electrón o el hueco deben moverse y ser capturados por algún defecto de la red, pues de lo contrario se recombinarán, restableciéndose la condición original y emitiendo un fotón. En los halogenuros alcalinos los electrones excitados a la banda de conducción pueden moverse con mayor facilidad que los huecos en la banda de valencia. El movimiento de estos últimos se observa a temperaturas altas (en KCl del orden de los 200 K).

b) procesos de radiólisis:

Este mecanismo involucra dos tipos de procesos: i) el proceso primario, por medio del cual la radiación forma centros F y H estables, e ii) los procesos secundarios que consisten en la estabilización de los defectos intersticiales (H) por defectos.

c) colisiones elásticas:

La irradiación con partículas produce movimiento de los átomos o iones del material, debido a la transferencia de momento y energía.

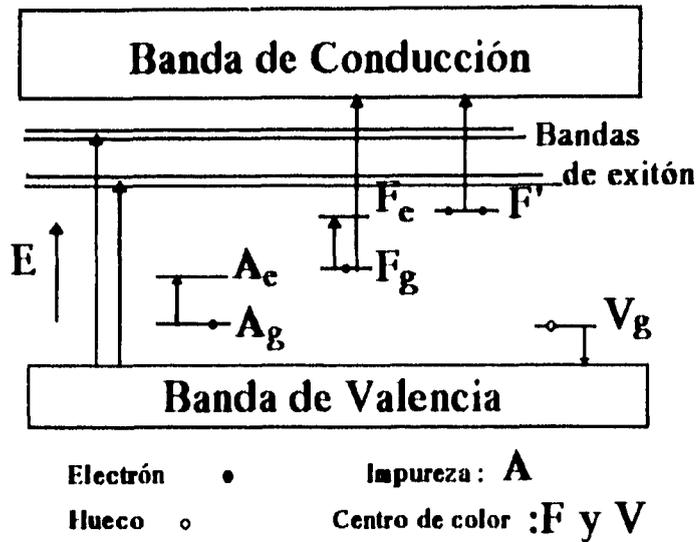


FIG. 1.2.1 Representación esquemática de la estructura de bandas de cristales de halogenuros alcalinos, ilustrándose las transiciones asociadas a niveles de energía de defectos dentro de la región prohibida. El subíndice  $g$  se emplea para el estado base y el  $e$  para el estado excitado.

#### a) Defectos Electrónicos

Son los defectos que se forman al capturar o ceder cargas, e incluyen a los cambios de valencia de defectos previos de la red y de las impurezas. Como ejemplo de defectos formados al capturar cargas están el centro  $X_2$ , el centro  $F$ , el centro  $Z_3$ , el centro  $F_z$ . Como ejemplo de cambio de valencia de los defectos están los centros  $F'$  y  $F''$ . Como ejemplo de cambio de valencia de

las impurezas están la oxidación ( $Z^{2+} \rightarrow Z^{3+}$ ) y la reducción de ellas ( $Z^{2+} \rightarrow Z^+$ ,  $A^+ \rightarrow A^0$ ).

La sección eficaz para la captura de electrones o huecos depende del tipo de impureza y/o de la naturaleza de la red.

En 1937 De Boer [8] propuso un modelo para el centro F. El modelo consiste en un electrón capturado por una vacancia de ión negativo. La banda de absorción óptica de este centro (banda F), se debe a la excitación del electrón del centro F, desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado. Stockmann [9], consideró válido el modelo de De Boer y reemplazó la vacancia por una caja cúbica de paredes impenetrables de lado  $a$ , siendo  $a$  el parámetro de la red del cristal. El potencial por lo tanto está dado por:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 0, r \geq a \\ 0 & 0 \leq r \leq a \end{cases}$$

La solución de la ecuación de Schrodinger estacionaria (independiente del tiempo) con este potencial da las funciones propias:

$$\Psi_{lmn} = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{1/2} \cdot \text{sen}\left(\frac{\pi lx}{a}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{\pi my}{a}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{\pi nz}{a}\right)$$

y las energías propias:

$$E_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (l^2 + m^2 + n^2)}{2ma^2} \quad l, m, n = 1, 2, \dots$$

La energía del estado base es  $E_{(11)} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$  y la del primer estado excitado (triplemente degenerado) es  $E_{(112)} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$  con (112) las permutaciones de estos tres números, por lo que la energía de transición del estado base al primer estado excitado está dada por :

$$E_F = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Este modelo simple indica que la dependencia de la energía de la absorción del centro F varía como  $a^{-2}$ . Mollow e Ivey [10] habían encontrado previamente, a partir de datos experimentales, que  $E_F = 17.7a^{-1.84}eV$ , por lo que el modelo da una buena aproximación.

Modelos mas realistas consideran a la vacancia como un pozo de potencial finito y añaden un término coulombiano al potencial que depende como  $e^2/r$ . Con esto la ecuación de Schrodinger da como resultado que  $E_F$  varíe como  $a^{-n}$  con  $n < 2$ . Dawson y Pooley [11] han revisado la dependencia de  $E_F$  con el parámetro de la red y han concluido que  $E_F = 57.36a^{-1.772}eV$  lo cual se ajusta mejor a los datos experimentales, como muestra la figura FIG. 1.2.2.

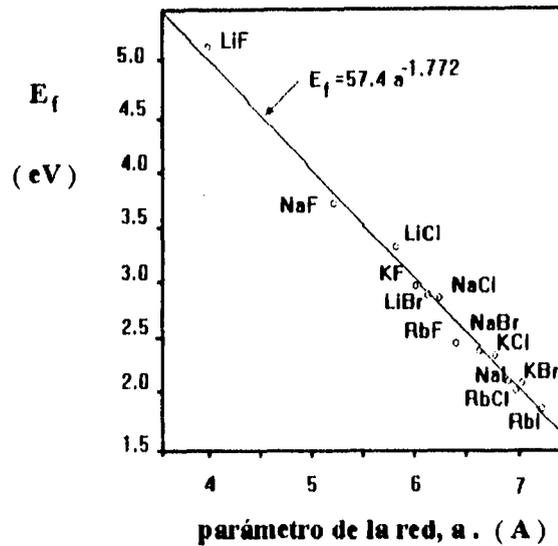


FIG. 1.2.2.- Dependencia de la energía de absorción del centro F,  $E_f$ , como función del parámetro de la red en los halenuros alcalinos.

#### b) Defectos Iónicos

Son los defectos originados por desplazamientos de los iones o átomos de la red. Por ejemplo están la formación de vacaneias (defectos Schottky), la agregación de vacaneias y los defectos intersticiales I y H. Un átomo intersticial de halógeno (ión halógeno que ha cedido un electrón y que se encuentra en una posición intersticial) ligado a un ión halógeno con el que comparte un sitio de la red es conocido como centro H ó  $X^\circ$ . Este centro es un ejemplo de cambio simultáneo de valencia y de posición del ión, producido por

la radiación. La radiación puede promover también la formación de agregados de defectos, como por ejemplo, agregados de impurezas.

**c) Defectos de gran extensión**

Son defectos producidos al irradiar con dosis altas y/o altas temperaturas. Ejemplos de ellos son las dislocaciones y las cavidades generadas por irradiación.

### 1.3.- DOSIMETRIA DE RADIACIÓN

La aplicación más directa que pueden tener los resultados de este trabajo es precisamente, construir un dosímetro de radiación. Por lo que he decidido incluir esta sección en la introducción.

#### Monitoréo personal.

La principal preocupación del monitoréo de radiación es el control sobre la dosis que recibe el personal que trabaja en reactores y aceleradores nucleares al igual que los que trabajan en laboratorios radiológicos usando distintas fuentes radioactivas. A través de los años los dosímetros termoluminiscentes (DTL) han casi reemplazado las placas de película, ya que estas tienen una serie de limitaciones inherentes, como son el desvanecimiento por temperatura y humedad, poca reproducibilidad, intervalo dinámico de dosis y sensibilidad limitados y la necesidad de tener acceso a un cuarto oscuro. El aspecto de protección y control de radiación involucrando la dosimetría termoluminiscente, surge de la necesidad de llenar los requerimientos de seguridad reglamentarios con respecto a riesgos de radiación del personal que trabaja con fuentes radioactivas.

Con el propósito de proporcionar la seguridad necesaria al personal asociado con la industria e investigación nuclear o con el manejo y uso de una compleja variedad de fuentes radioactivas, se han planteado claros objetivos por medio de esfuerzos conjuntos de algunos organismos como lo son la Comisión Internacional para la Protección de Radiación (Internacional Commission for Radiation Protection, ICRP) [12] o la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization, WHO) y la Agencia Internacional de

Energía Atómica (International Atomic Energy Agency, IAEA), en Viena, con la expectativa de ofrecer una guía para ejercer reglas oficiales a este respecto. Los objetivos, además del monitoreo de rutina de áreas con radiación, incluyen el aviso oportuno de cualquier exposición imprevista al personal de áreas de acceso controlado. Para poder cumplir con estos requerimientos en áreas de dosis muy altas debe cumplirse con los siguientes requisitos [13]:

- i) determinación diaria de la dosis recibida por el personal y una aproximación de la dosis recibida en todo el cuerpo;
- ii) monitorear la dosis recibida por el personal al momento de dejar el área de acceso controlado;
- iii) tener acceso a un sistema de computo que sume la dosis de cada empleado recibida en una semana, en un mes, en un año; y
- iv) restringir el acceso por razones de seguridad y en caso de accidentes.

Para cumplir con los objetivos mencionados al respecto de la protección del personal contra la exposición anormal de radiación son necesarios tanto el monitoreo de (a) la contaminación del área de trabajo, de la ropa y piel, como de (b) la incorporación activa a través de la inhalación u otros medios de sustancias o gases radioactivos.

#### Industria.

Algunas de las técnicas termoluminiscentes que pueden ser explotadas por la industria se describen a continuación.

De acuerdo con el manual de la IAEA la dosis de rayos X a 5 cm. de la superficie de los monitores de TV tienen como límite  $5\mu\text{Gy}$ . Un estudio TL que

hizo Weng [14] mostró que la dosis fue de  $2.5\mu\text{Gy}$ . Esta información le es muy útil a los fabricantes.

Un dosímetro de polvo de  $\text{CaSO:Dy}$  ha sido usado para medir la contaminación radiactiva de líquidos. Para ello se sumerge un volumen dado durante un tiempo dado, una muestra de polvo de  $\text{CaSO:Dy}$  encapsulada en plástico negro.

Fósforos como el TLD-700 ha sido usado para el monitoreo de dosis recibidas en dedos y manos de trabajadores de industrias que hacen partes de uso en dispositivos luminiscentes, ya sea para relojes u otros aparatos que emplean fuentes radioactivas en las soluciones empleadas para la impresión.

Otras aplicaciones de la dosimetría termoluminiscente se encuentran en minas de uranio, en la industria y la medicina como dosímetros de UV., y en todo tipo de fechamientos, desde vasijas arqueológicas hasta meteoritos.

Las dosis usadas en este trabajo fueron demasiado altas para que los resultados sean aplicables a dosimetría personal. Pero no así a la dosimetría en la industria. Por lo que la aplicación de los resultados de este trabajo está claramente dirigida a ésta última.

## CH.2.- LUMINISCENCIA

### 2.1.- ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Los materiales y sustancias capaces de emitir luz, en particular en el intervalo de la luz visible, se llaman luminiscentes. La habilidad de estos materiales de luminiscer se llama luminiscencia. Existe una gran variedad de estas sustancias: minerales, cristales, sustancias químicas, biomateriales de origen animal y vegetal; que pueden crearse en el laboratorio o en forma natural. No todos estos materiales tienen una eficiencia alta por lo que su uso práctico es limitado. Los materiales más eficientes son aquellos preparados en laboratorios con componentes químicos específicos, y son los de mayor aplicación práctica.

#### **Evolución Histórica.**

El fenómeno de luminiscencia se conoce desde la época antigua [15]. La existencia de organismos luminosos como bacterias en el mar, luciérnagas etc. ha sorprendido al hombre desde tiempos inmemorables.

En 1603 un químico italiano B. Cascardiolo de Bolonia encontró la legendaria piedra boloñesa (ahora conocido este mineral como sulfato de bario) en el que sería el primer intento por profundizar en el misterio de la luz emitida de noche. G.C. Lagalla de Italia escribió acerca de esta piedra y de sus emisiones en su libro *De phaenomenis in Orbe Lunae* (Venecia, 1612). A esta

piedra se le dieron muchos nombres hasta que se le asignó el nombre moderno de *fósforo* y con éste se ha identificado subsecuentemente a todos los materiales sólidos o líquidos luminiscentes.

Un estudio mas sistemático del tema de la luminiscencia es de origen mas reciente; de aproximadamente de mediados del siglo XIX. La aplicación de la luminiscencia, en especial de la termoluminiscencia (luminiscencia termicamente estimulada) es de origen aún más próximo. La parte fundamental de las investigaciones en termoluminiscencia han sido realizadas en los últimos 30 años.

En 1852 el fisico inglés G.G. Stokes identificó este fenómeno y formuló su ley de la luminiscencia (ahora conocida como la ley de Stokes) que dice que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la radiación excitante. Fue el fisico alemán E. Weidemann quien en 1888 introdujo el término *luminiscencia* para la observación de emisión de luz extra por encima de la emisión térmica. Las técnicas experimentales para el estudio del espectro de emisión, eficacia de excitación y duración del brillo luminiscente, fueron iniciadas por A.E. Becquerel.

### Fosforescencia

Los primeros experimentos con fósforos dependían de la luz del sol como fuente de radiación excitante y la calidad del fósforo era juzgada por la habilidad del material para luminiscer considerablemente después de haber sido retirada la muestra del sol y puesta en la oscuridad. Esta persistente propiedad

del material fue llamada fosforescencia. La antigua creencia de que los fósforos absorbían la luz del sol y luego la re-emitían de la misma manera que una esponja absorbe agua y luego se deshace de ella al exprimirla fue probada falsa por N. Zucchi cuando en 1652 él mostró que el color de la emisión luminiscente era la misma sin importar si era excitada con luz blanca o luz de cualquier otro color.

#### Fluorescencia y Luminiscencia

Durante algunos estudios del francés R.J. Haüy, del astrónomo inglés J. Herschel, del físico escocés D. Brewster y del físico-matemático G.G. Stokes el uso y definición de los términos fluorescencia y luminiscencia fueron adoptados. Es ahora aceptado el uso del término de fluorescencia para luminiscencia breve, típica de una emisión que dura alrededor de  $10^{-8}$  s después de que la excitación se suspendió. Si la emisión dura por un largo periodo inclusive alcanzando horas el efecto se llama fosforescencia. El fenómeno de luminiscencia cubre tanto la radiación ultravioleta como la infrarroja además de la luz visible.

#### Fotoluminiscencia

El proceso en el cual la luminiscencia se produce excitando con luz un fósforo, se conoce como *fotoluminiscencia*. Alrededor de 1800 J. W. von Goeth y T.J. Seebeck observaron una gran emisión cuando el fósforo boloniano fue excitado por radiación invisible que caía muy cercana del violeta visible, al pasar luz blanca a través de un prisma. Este experimento anunció la existencia de radiación ultravioleta invisible, al igual que radiación infrarroja y sus efectos

en fósforos luminiscentes. La fotoexcitación por radiación ultravioleta es común para los estudios de luminiscencia y las características asociadas en los materiales luminiscentes.

### Termoluminiscencia

Cuando la excitación se produce aumentando la temperatura del fósforo, es decir que el fósforo emite luz al ser calentado, se tiene la termoluminiscencia (TL).

El fenómeno de la TL se produce cuando la energía almacenada en el fósforo se libera en forma de luz, al calentar el material. En otras palabras, el fósforo TL ha sido excitado previamente por medio de alguna radiación (ultravioleta , rayos cósmicos, nuclear) y la energía es retenida en la muestra; cuando el fósforo se calienta lo suficiente, esta energía se libera en forma de luz visible. La luz emitida puede ser fácilmente detectada por un fotomultiplicador. Parece ser que Roberto Boyle observó esta emisión en diamantes en el año de 1663. Tomó mas de dos siglos de investigación experimental el lograr un verdadero entendimiento del fenómeno de la TL. En los métodos TL, se aumenta en forma lineal la temperatura del solido fosforescente previamente excitado, y se mide la intensidad de luz emitida. Pareciera que la energía se mantuviese 'congelada' en el material termoluminiscente hasta que ésta se liberase en forma de luz al calentarse lo suficiente el material. Los procesos y los modelos básicos utilizados para explicar la TL se describirán más adelante en la sección 2.4 .

Varias aplicaciones útiles de la termoluminiscencia (TL) son de origen relativamente reciente. El primer trabajo importante de fechaje

termoluminiscente comenzó hace unos 30 años cuando la observación de TL en cerámica antigua fue reportada en 1960 por Grogler, Houtermans y Stauffer de Berna, Suiza, y por Kennedy y Quoeff de Los Angeles, Estados Unidos. La TL de materiales lunares fue reportada a principio de los años 70. Se debe mencionar que la dosimetría TL ha progresado mucho recientemente.

### Lioluminiscencia

En 1895 E. Wiedman y G. C. Schmidt fueron los primeros en observar la emisión de luz de un cloruro alcalino irradiado, al disolverse este en agua. A este fenómeno se le llamó "Lioluminiscencia".

El mismo efecto fue observado por T. Westermark y B. Grapengieser en 1960 [16] en la mayoría de los halógenos alcalinos y en algunos compuestos orgánicos. Un estudio más detallado fue hecho por Ahnström en 1962 [17], que propuso un mecanismo para la emisión de luz en NaCl irradiado disuelto en agua. Con la disolución se forma un ión cloro y la emisión de luz sucede en el solvente o en la interfase solvente-sólido. Un estudio más detallado de lioluminiscencia ha sido hecho por N.A. Atari [18] con muestras de NaCl, KCl y KBr, irradiados por rayos gama de  $^{60}\text{Co}$  con dosis de hasta 6 KGy. Él ha encontrado que para que el fenómeno de lioluminiscencia aparezca, es necesario que estén presentes tanto centros F como centros V<sub>2</sub>. Ninguno produce lioluminiscencia sólo.

La fotoluminiscencia se debe principalmente a la liberación de electrones atrapados (centros F) por el proceso de hidratación formando electrones hidratados ( $e_{aq}^-$ ) seguido por la recombinación con centros  $V_2$  en la interfase sólido-agua [19]. El proceso puede expresarse de la siguiente manera:



## 2.2.- CARACTERÍSTICAS GENERALES

En general, los sólidos emiten luz cuando son calentados hasta incandescer, esto es un fenómeno diferente y no está considerado como luminiscencia ni termoluminiscencia. La luminiscencia puede ser causada principalmente por radiación ultravioleta, electrones energéticos, nucleones o piones, radiación  $\gamma$  o  $X$  y también por un campo eléctrico. Algunos sólidos emiten luz debido a algunos procesos químicos o biológicos, esta emisión depende de los rasgos característicos del átomo impureza que actúa como activador.

Los focos (de mercurio) de luz blanca tipo tubo funcionan con una descarga eléctrica que produce que el mercurio emita luz ultravioleta la cual hace que la capa de halo-fosfato de calcio que cubre el tubo por dentro emita luz blanca. Los cinescopios de TV u osciloscopios tiene una capa de fósforos, de sulfato y de silicato, que convierten la energía cinética de los electrones en luz.

### Clasificación de la Luminiscencia

Los procesos por los que se produce la luminiscencia se mencionan en la siguiente tabla:

Proceso	Modo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz (ultravioleta, visible )

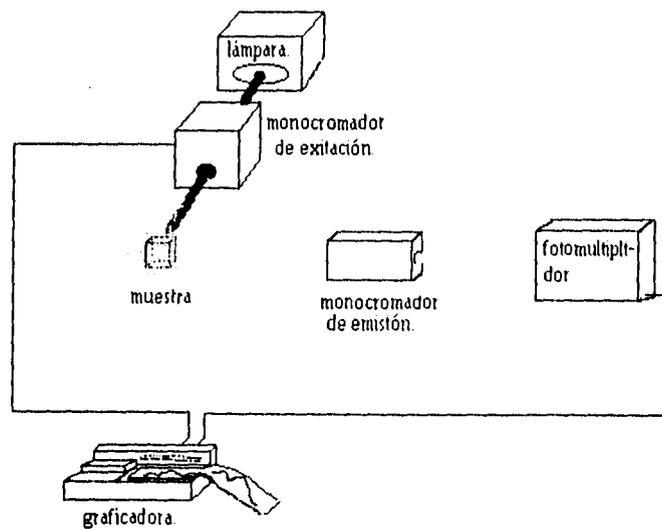
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, rayos $\gamma$ ; partículas $\alpha$ y $\beta$ , protones, neutrones, piones, fragmentos de fisión, etc.
Electroluminiscencia	Aplicación de un campo eléctrico.
Triboluminiscencia	Fuerzas mecánicas y de fricción ( e.g. moler azúcar causa luminiscencia ) .
Bioluminiscencia	Acción bioquímica; e.g. luciérnagas etc. luz producida por una sustancia llamada luciferina.
Termoluminiscencia	Calentamiento, no siendo este el modo de excitación, sino el de estimulación. Una manera más apropiada, ahora ya usada en la literatura, de llamar a este proceso es la de luminiscencia térmicamente estimulada.
Lioluminiscencia	Reacciones químicas de disolución.

#### Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia fue la técnica que se usó en los experimentos de los que trata la presente tesis. Con la técnica de la fotoluminiscencia (FIG.- 2.2.1) se puede obtener espectros de emisión o bien de excitación.

Describiremos brevemente la técnica. La lámpara produce la luz, con el monocromador de excitación selecciona un haz de luz monocromático de excitación con longitud de onda  $\lambda_{ex}$  fija. Este haz excita la muestra provocando la fotoluminiscencia. La muestra emite en diferentes longitudes de

onda; con el monocromador de emisión se escoge una  $\lambda_{em}$  y con el fotomultiplicador mide su intensidad. La gráfica de  $I_{\lambda_{em}}(\lambda_{ex.})$ , con  $\lambda_{ex.}$  fija, constituye el espectro de emisión.



**FIG. 2.2.1 .- Técnica de fotoluminiscencia.**

Para los espectros de excitación, el monocromador de emisión está fijo en un valor  $\lambda_{em}$ . El monocromador de excitación en cambio va seleccionando diversas  $\lambda_{ex.}$  y para cada una se va registrando en la graficadora la intensidad de  $\lambda_{em}$ . La gráfica de  $I_{\lambda_{em}}(\lambda_{ex.})$ , con  $\lambda_{em}$  fija, es el espectro de excitación.

La luz visible en un halogenuro alcalino sólo interactúa con los defectos del mismo. Por lo tanto la luminiscencia es debida a las impurezas y defectos del cristal. Podemos entender esto mejor si lo vemos esquemáticamente (FIG.-2.2.2). Los estados que se encuentran cerca de la banda de conducción tienen mayor probabilidad de capturar electrones, mientras que los estados justo por

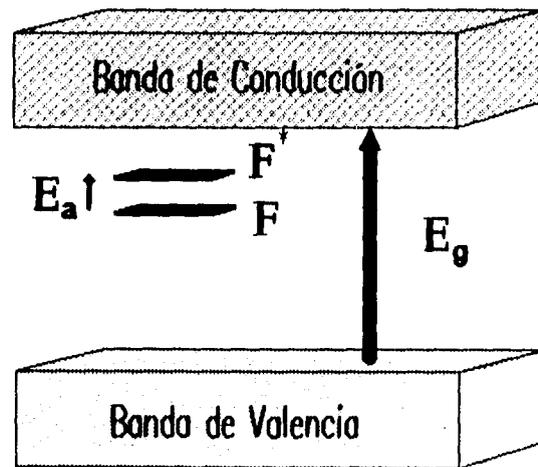


FIG. 2.2.2.- Centro F ubicado cerca de la banda de conducción.  $E_a$ , energía para excitar al electrón del centro F, pero sin ser suficiente para que alcance la B.C.  $E_g$ , energía mucho mayor a la correspondiente a la longitud de onda de la luz incidente.

encima de la banda de valencia capturan huecos con mayor facilidad. El centro F puede llamarse trampa ocupada ( porque la vacancia de ion negativo ha

atrapado a un electrón ). En términos generales, se habla de trampas como los sitios donde son capturados los defectos intersticiales H, complementarios de los centros F. Esta vacancia se puede desocupar al excitar lo suficiente al electrón atrapado para que salte alcanzando la parte baja de la banda de conducción. Si esta excitación se produce por medio de calor, la probabilidad por unidad de tiempo de que el electrón escape está gobernada por el factor Boltzmann,  $p \propto e^{-E_a/T}$ .

Una forma de crear centros F es al irradiar la muestra con radiación ionizante. Si el cristal inicialmente no tiene vacancias ocupadas, es decir no hay centros F. Cuando se crean, duran así formados mucho tiempo, y si suponemos que los centros son térmicamente estables, entonces el número de centros F es proporcional al periodo de irradiación de la muestra. Es por esto que estos cristales se pueden usar en dosimetría y fechaje.

Al calentar la muestra, se provee a los centros de energía de activación térmica, los electrones se liberan por lo que la probabilidad de recombinación con sus defectos complementarios aumenta, cuando esto llega a suceder se crea la emisión de fotones. A esta emisión se le llama termoluminiscencia. Más adelante se hablará con mas detalle de este fenómeno.

### Modelo de Coordenadas Configuracionales

Para entender mejor la diferencia entre la energía de excitación y la de emisión, consideremos, como defecto del cristal a una impureza. Cuando el electrón de la impureza se excita dentro del potencial creado por la propia impureza y los iones vecinos de la red, el estado del ión impureza se ve afectado, por lo que tiene que reacomodarse dentro de la red, i.e. el ión impureza tiene una posición de equilibrio distinta en el estado base que en el estado excitado. En cuanto el ión impureza excitado se encuentra en el punto de equilibrio, el electrón excitado (ahora dentro de un potencial nuevo) decae al estado base del mismo potencial, emitiendo **fonones** (ondas vibracionales). Cuando el electrón regresa a su estado base, se emiten fotones y finalmente el electrón cede energía a la red en forma de fonones hasta llegar al estado base del potencial original.

En la FIG.2.2.3 se representan esquemáticamente las curvas en coordenadas configuracionales de los estados excitado y base de una impureza. El punto A representa la posición del ión impureza en el estado base. Al absorber luz, se realiza la transición  $E_a$  al estado excitado en el punto B. La transición es vertical porque de acuerdo con el principio de Franck-Condon, la transición electrónica es tan rápida que los iones no se mueven apreciablemente. En B el electrón cede energía a la red en forma de fonones llegando a C (estado de equilibrio en el estado excitado del centro). La

transición de C a D se produce emitiendo fotones, ésta es la emisión de luminiscencia  $E_e$ ; llegando a D. Aquí el electrón emite fonones nuevamente hasta llegar al punto de equilibrio del estado base A.

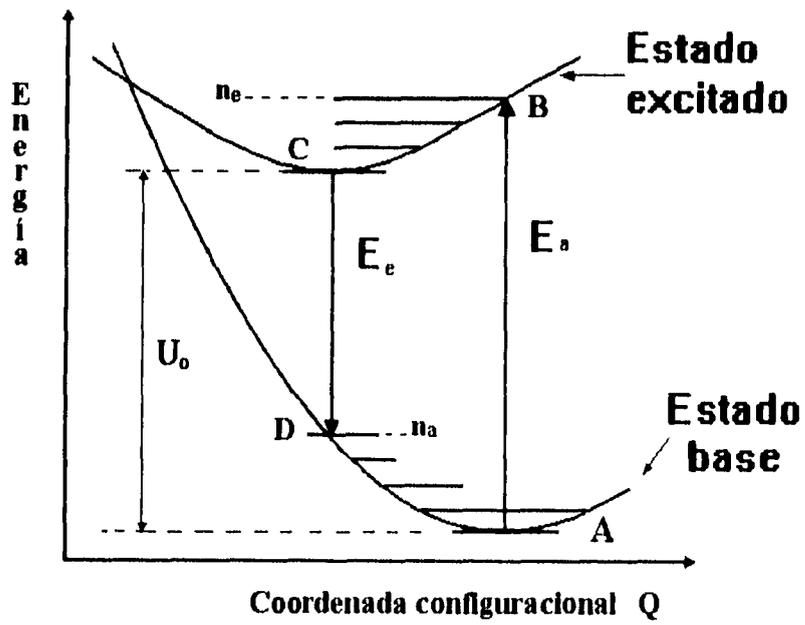


FIG. 2.2.3.- Curvas de energía potencial en coordenadas configuracionales del estado base y estado excitado de una impureza hipotética.

Si  $U_0 = \hbar\omega_0$  con  $U_0$  la energía de diferencia entre las posiciones de equilibrio del estado excitado y el estado base.

$$\begin{array}{ll} \text{Para absorción} & E_a = U_0 + U_{vb} \\ & E_a = U_0 + n\hbar\Omega_e \end{array}$$

$$\text{emisión} \quad E_e = U_0 - n\hbar\Omega_e$$

Para amplitudes pequeñas, podemos suponer que las curvas de energía potencial son parabólicas entonces podemos tomar a las frecuencias de los fonones como  $\Omega_e \approx \Omega_v = \Omega$ , entonces.

$$E_a - E_e = \hbar\Omega(n_a + n_e) \approx 2n\hbar\Omega = S \text{ (corrimiento de Stokes).}$$

Con consideraciones más detalladas se determina que la forma de la banda de emisión es gaussiana.

Para determinar el diagrama configuracional de alguna impureza se necesitan conocer los siguientes parámetros:

Las constantes de fuerza de los potenciales del estado excitado y del estado base.

El corrimiento de Stokes.

La diferencia de energías, entre los estados vibracionales correspondientes a

$$n_a = n_e = 0.$$

es  $U_0$  como se indica en la figura 2.2.3. Por supuesto hay que considerar al diagrama teórico de niveles de energía del ión impureza libre. Además hay que

considerar los posibles desdoblamientos de los niveles de energía ocasionados por las interacciones del campo cristalino del cristal huésped sobre la impureza. Hay que aplicar reglas de selección para predecir la probabilidad de transición y por lo tanto las interacciones del espectro de emisión. Por último, hay que hacer comparaciones entre los resultados teóricos y los experimentales.

### 2.3.- TERMOLUMINISCENCIA.

La TL ha sido estudiada de forma sistemática desde los años 50's, no obstante que el fenómeno se conoce desde 1663, e investigaciones sobre materiales TL activados artificialmente tienen fecha de 1895.

Cuando un material dieléctico es expuesto a radiación ionizante o ultravioleta, o es sometido a alguna reacción química, o algún esfuerzo mecánico, algunos de los electrones liberados son atrapados por imperfecciones en la red, conocidos como trampas de electrones. Estos electrones pueden quedar atrapados por cientos o miles de años si la temperatura es baja o las trampas son profundas, hasta que exista la estimulación térmica suficiente para que éstos salgan de la trampa.

En caso de tener dicha estimulación los electrones y los huecos correrían libres dentro del material aumentando la probabilidad de recombinarse, si esto sucede la energía liberada es absorbida por algunos electrones de las impurezas vecinas excitándose. Estos electrones al desexcitarse dan como resultado una emisión de luz visible o ultravioleta que se observa como un brillo. A este efecto se le llama Termoluminiscencia.

Como existen trampas de diferente profundidad, los electrones son liberados a diferentes temperaturas, por lo que la gráfica de luz emitida como función de la temperatura da como resultado una curva de brillo con varios picos.

El LiF destacó como fósforo termoluminiscente a finales de los años 40's y principios de 50's con los trabajos de Daniels y sus estudiantes en la Universidad de Wisconsin, sobre la Termoluminiscencia de halogenuros alcalinos. [20,21]. Luego fue abandonado a favor de  $Al_2O_3$ , que no mostraba el estorboso pico de baja temperatura que tiene el LiF.

La investigación sobre la Termoluminiscencia se discontinuó entre 1956 y 1960, siendo revivida por Cameron et al. [22], con nuevas muestras de Harshaw que resultaba tener mejores propiedades dosimétricas al contener impurezas activadoras. El fluoruro de litio activado con impurezas de magnesio y titanio llamadas TLD-100 fué lo que dominó el mercado de detectores de baja dosis durante los siguientes años y es aún el mas usado de los fósforos termoluminiscentes.

El campo de la dosimetría termoluminiscente (TLD) evolucionó rápidamente desde el primer sistema de dosimetría personal TL, basado en un detector de  $CaF_2:Mn$  sellado, desarrollado en 1963 por Schulman et al. [23].

Se ha publicado un gran volumen de información sobre la termoluminiscencia en general y en aplicaciones específicas incluyendo dosimetría, en revistas científicas especializadas i.e. *Radiation Patron Dosimetry* y *Nuclear Tracks* entre otras. El número total de publicaciones sobre TLD es ya casi 2000 y aumenta en casi 200 por año. De estos casi la mitad son sobre LiF [24].

Aún no se ha entendido completamente la teoría de la termoluminiscencia y de fenómenos similares, aunque se han hecho esfuerzos considerables al respecto. Por lo general, se consideran transiciones entre niveles de energía discretos y se asumen algunas transiciones; los parámetros son ajustados para que coincidan con las curvas de brillo y con el ritmo de desvanecimiento. Sin embargo aún no es posible determinar los parámetros de los defectos basados en mediciones TL o calcular las características TL del fósforo, a partir de conocer su red cristalina y sus activadores.

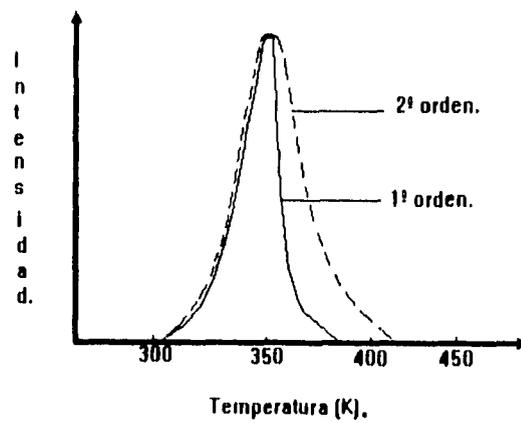


Fig.-2.3.1 Curvas de brillo correspondientes a las cinéticas de 1º y 2º orden.

Existen modelos simples que no reflejan la complejidad del proceso, pero ayudan a entender los principios básicos, partiendo de la consideración de

dos tipos de trampas y solo unas cuantas posibles transiciones. Uno de los modelos más conocidos es el de Randall-Wilkins [25] el cual se describe a continuación. La intensidad luminiscente del fósforo previamente irradiado graficada contra la temperatura resulta en una curva de brillo que crece hasta alcanzar un máximo y luego decae, como se indica en la Fig. 2.3.1

En muchos de los halogenuros alcalinos la vida media de las trampas es considerablemente larga y además dependiente de la temperatura. Estos factores requieren de la consideración de que las trampas estén por debajo de los estados excitados de los centros, en la escala de energías.

Si  $n$  es la densidad de trampas ocupadas en el tiempo  $t$ ,  $\tau$  es la vida media de la trampa y  $p$  es la probabilidad por unidad de tiempo de la excitación térmica de los electrones de la trampa

$$p = (1/\tau) = s \cdot \exp\left(-E/k_b T\right)$$

entonces

$$-dn/dt = n(1/\tau) = ns \cdot \exp\left(-E/k_b T\right) \quad [2.3.1]$$

nos da la razón de liberación térmica de electrones a la temperatura  $T$ . Si el fósforo es calentado a una razón constante es decir,  $dT/dt = \text{constante} = q$ .

entonces (ec. 2.3.1) queda como

$$dn/n = -(s/q) \exp\left(-E/k_b T\right) dT \quad [2.3.2]$$

Suponiendo eso desde el principio es decir  $T = T_i$ ,  $n = n_0$ , la integración de la ecuación (ec. 2.3.2) nos deja con

$$n = n_0 \exp \left[ -(s/q) \int \exp \left( -E/k_B T \right) dT \right] \quad [2.3.3]$$

La intensidad termoluminiscente  $I$  como función de la temperatura es

$$I = -c \left( \frac{dn}{dt} \right)$$

$$I = c n_0 \left[ \exp \left( -E/k_B T \right) \right] \exp \left[ -(s/q) \int \exp \left( -E/k_B T \right) dT \right] \quad [2.3.4]$$

Esta ecuación describe la cinética de primer orden de la curva de brillo (FIG. 2.3.2), si substituyéramos

$$-\left( \frac{dn}{dt} \right) = (n^2/N)(1/\tau) = (n^2/N) \exp \left( -E/k_B T \right)$$

entonces obtendríamos la cinética 2º orden .

$$I = (c s n_0 / N) \left[ \exp \left( -E/k_B T \right) \right] \left[ 1 + (s n_0 / q N) \int \exp \left( -E/k_B T \right) dT \right]^2 \quad [2.3.5]$$

La cinética de 2º orden se presenta en fósforos en los cuales la concentración de trampas y los centros de recombinación son casi los mismos (digamos  $0^{16}$ ). Para mayores concentraciones de centros de recombinación (digamos por un factor de  $0^2$ ), la curva se vuelve asimétrica pareciéndose a la cinética de 1er. orden .

Este modelo (FIG. 2.3.2) presupone la presencia de solo una trampa, es decir, un solo nivel en la banda prohibida, entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del fósforo. La base de la cinética de 1er. orden

está constituida por la suposición de que la probabilidad de que el electrón térmicamente estimulado pueda ser reatrapado por la trampa en lugar de irse directamente al centro de luminiscencia, es despreciable.

Modelos más complejos sugieren que la energía obtenida a partir de la recombinación electrón-hueco sirve para excitar los electrones en las impurezas vecinas que a su vez al decaer al estado base emiten, siendo esta la emisión observada. En particular esto se ha tenido al considerar impurezas de Mg. y de Ti, aunque observaciones de J. Azorín et al [26], incluyen al Cu como otra de estas impurezas.

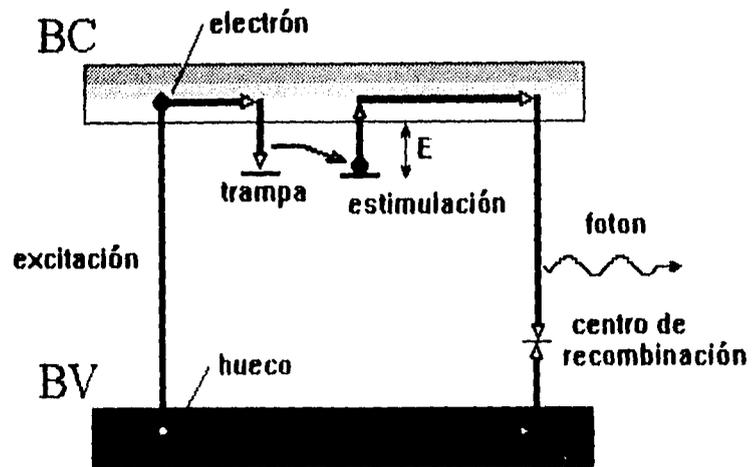


FIG. 23.2.- Modelo de bandas de Randall-Wilkins.

## **CH.3.- EXPERIMENTOS, RESULTADOS, Y ANALISIS**

### **3.1.- DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE PORTA-MUESTRAS**

Durante las mediciones de entrenamiento y familiarización de las técnicas usadas en el presente trabajo se observó en contadas ocasiones una falta de consistencia en los resultados. Específicamente, una muestra previamente irradiada con una dosis dada, que se colocaba dentro del espectro-fotómetro, se le tomaba el espectro de emisión y se retiraba, (todo esto en la obscuridad para evitar que el cristal fuese decolorado por la luz), mostraba espectros de emisión con intensidades distintas en cada repetición, claro está que el proceso anterior fue sin volver a irradiar, de manera que la dosis se mantuviese constante y el unico factor externo fuese el poner y quitar la muestra del fluorómetro. Esta inconsistencia, provocada aparentemente por la colocación del cristal dentro del equipo de medición fue uno de los problemas técnicos que se tuvo que resolver para tener reproducibilidad al tomar el espectro de emisión de la muestra ya irradiada. Una pequeña variación en la colocación de la muestra originaba un cambio considerable en los resultados. Fue por eso importante fijar dicha posición y orientación de la muestra al colocarla en el fluorómetro (espectro-fotómetro).

Se requería controlar la posición de la muestra en tres dimensiones y su orientación, como se indica en la FIG. 3.1.1. Este problema se minimizó con el diseño y la construcción de un porta-muestras FIG.3.1.2 que permitiera posicionar la muestra una y otra vez en el mismo lugar y con la misma

orientación. Esta prueba se hizo 5 veces tomando unas 8 repeticiones cada vez, observando un error de 7% como máximo. De ésta manera se obtuvo una reproducibilidad del 93%.

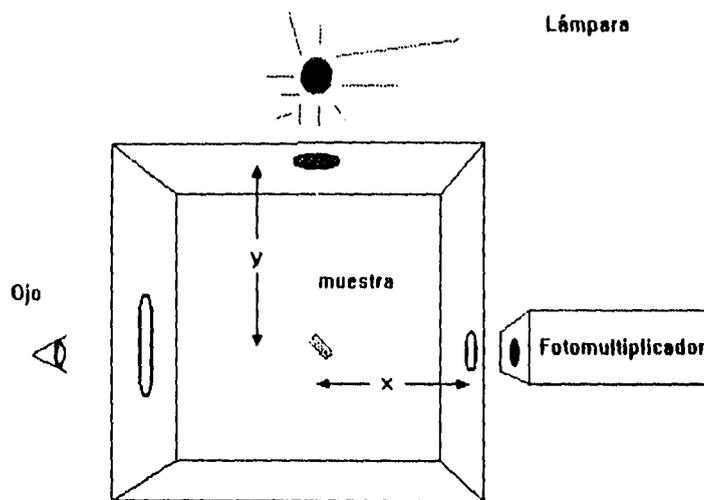


FIG.3.1.1 a) Fluorómetro visto desde arriba.

El porta-muestras se construyó a partir de un viejo caudín. Una placa circular de acero hecha a la medida que fungió como tapa del fluorómetro, fue fijada entre el mango del caudín y el resto (cuerpo del porta-muestras); en la punta se empleó un sostenedor de "placa con muestra" de latón pintado de negro (detalle importante pues cualquier brillo podría alterar los resultados del espectro), sostenido al porta-muestra por un tornillo con el cual se pudo ajustar la longitud del cuerpo del porta-muestras. Esta longitud determinó la

altura (coordenada  $z$ ) a la que la muestra quedaría dentro del espectrofotómetro. La coordenada  $y$  se escogió con sólo asomarse por la puerta del observador (chechar FIG. 3.1.1),  $x$  y  $z$  se escogieron variando la posición en  $x$  y en  $z$  respectivamente, mientras se observaba por la puerta hasta que la luz incidió en el centro de la muestra. Por último la orientación se escogió observando en la graficadora la intensidad de la señal tomando el máximo como punto ideal. Se hizo una marca en la tapa y en el fluorómetro para dejar la orientación fija.

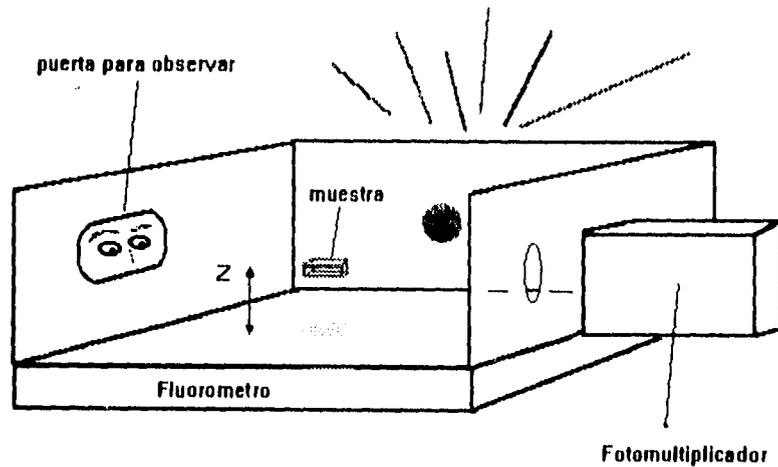
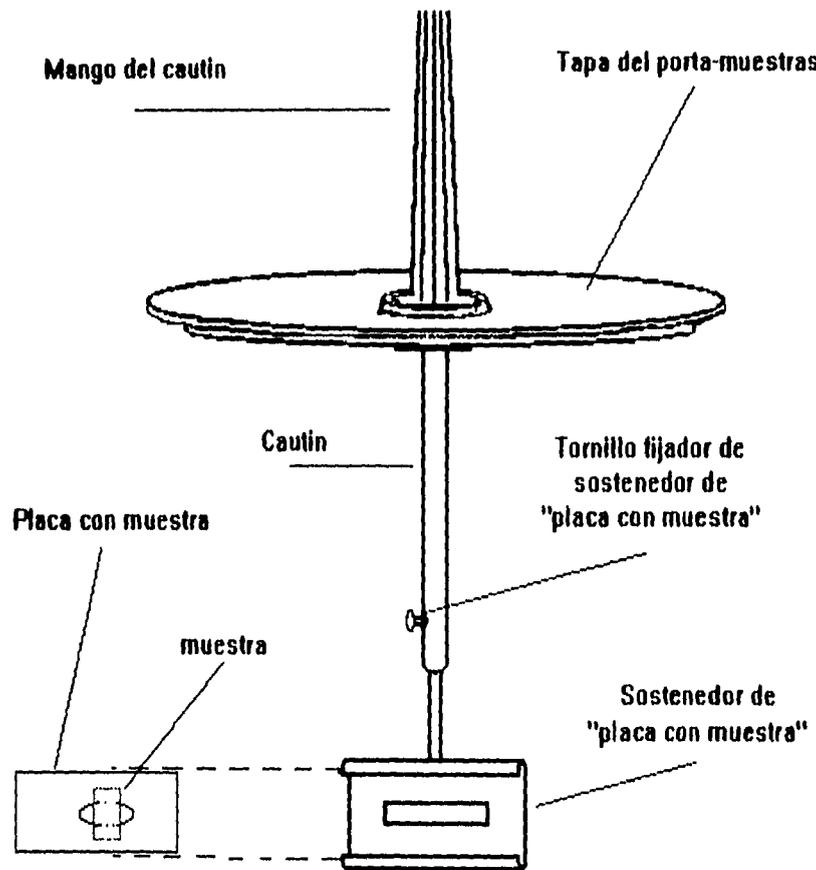


FIG.3.3.1 b) Fluorómetro visto por un lado  
(se muestra la coordenada  $z$ ).



**FIG.3.1.2.-** Porta-muestras (entra por encima del fluorómetro ,  
y se gira para cambiar la orientación de la muestra).

### 3.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Muestras

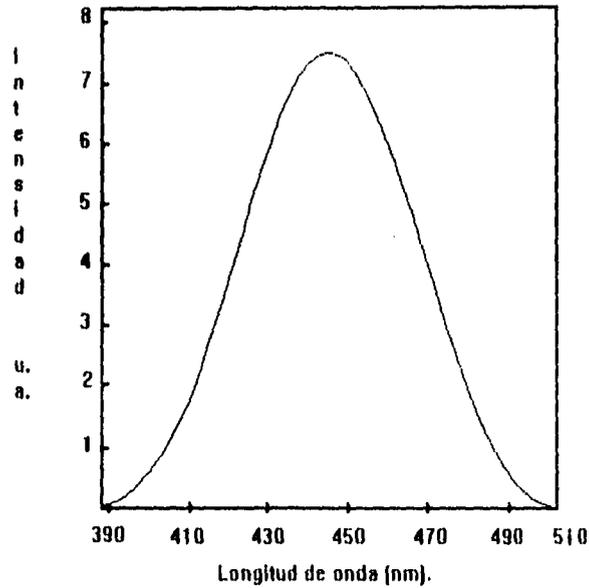
Las muestras fueron crecidas en el Instituto de Física de la UNAM por el técnico señor Ricardo Guerrero y la pasante de física Claudia Ramírez por el método de Czochralski, en una atmósfera controlada de argón a 300 torr. Para evitar contaminación por impurezas de OH, que se sabe producen cambios significativos en la eficiencia de coloración F de los halogenuros alcalinos, se hizo un calentamiento previo en vacío a 550° C durante 24 horas aproximadamente, tanto de la sal como del reactivo. La técnica que se emplea regularmente para medir concentraciones en estos cristales es la de "absorción atómica", solo que en este caso debido a la baja sensibilidad del equipo para estos iones en particular, la concentración de ellos se determinó de la siguiente manera. Para el magnesio, la concentración se determinó suponiendo que la distribución de esta impureza es homogénea dentro del cristal, por lo que sólo se reportan los porcentajes de las cantidades que fueron agregadas a la mezcla al crecer los cristales. Esta suposición es apropiada por el pequeño tamaño del magnesio comparado con el del litio y del fluor. En cambio, se sabe que el titanio se segrega (se acumula más en un punto que en otro) dentro del cristal. Esta segregación fué considerada por Pfann [27] quien determinó la siguiente fórmula para la distribución del titanio.

$$C_x = kC_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}$$

donde  $C_x$  es el contenido de Ti a la distancia  $x$  en cm desde la punta del cristal, con  $C_0$  el contenido total de Ti en el cristal,  $L$  la longitud total del cristal y tomando el coeficiente de distribución de Ti en LiF como  $k = 1.7 \pm 0.1$ , valor determinado por Rossiter et al. [28] en 1971.

### **Preparativos**

Además de las prácticas hechas para escoger las muestras que se usarían, las pruebas de reproducibilidad y del entrenamiento obtenido en las técnicas experimentales usadas (toma de espectros e irradiación con rayos X), se buscó la longitud de onda con la cual más Centros-M fuesen excitados. Para esto, se tomó el espectro de excitación (GRAF. 3.2.1) y se observó que el máximo de excitación estaba alrededor de los 444 nm, por lo que consideramos esta longitud como la ideal para excitar.



GRAF. 3.2.1.- Espectro de excitación de LiF:Mg,Ti.

El objetivo principal de este estudio fue el encontrar un modelo que relacione la intensidad fotoluminiscente con la dosis de radiación ionizante a la que estuvo expuesto el cristal. Esta relación entre la intensidad de la emisión y la dosis, permitirá quizás que la hoy en día muy usada dosimetría termoluminiscente, no sean la única técnica dosimétrica luminescente. Con este modelo solo se pretende hacer notar que existen otros métodos dosimétricos luminescentes. De forma paralela se estudió la sensibilidad de las muestras como función de la concentración de impurezas.

Para lograr estos objetivos fue necesario hacer un estudio sistemático. Para ello, con todas las muestras se siguió el mismo procedimiento

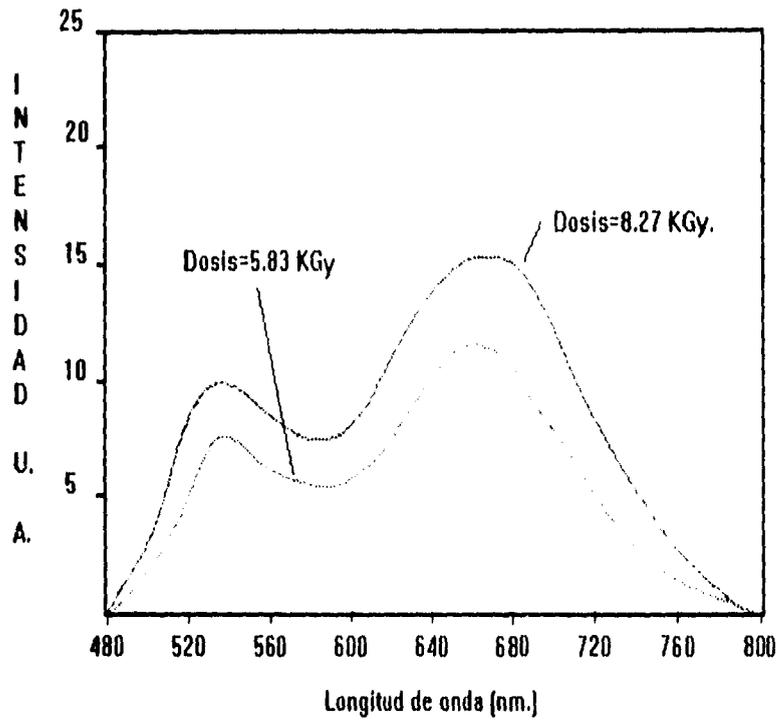
experimental; inclusive para verificar los resultados, este se repitió varias veces con algunas de ellas.

### **Procedimiento experimental**

Primero hubo que templar la muestra, es decir, esta se metió en un horno a 500° C durante 30 min., con el motivo de borrar cualquier daño que tuviera y recobrar una distribución homogénea de las impurezas. Se sacó y se enfrió inmediatamente sobre una placa de cobre para fijar las mismas.

Segundo, la muestra se expuso a una cierta dosis de radiación ionizante, en particular se trabajó con rayos X, producidos por un generador Phillips PW 1729.

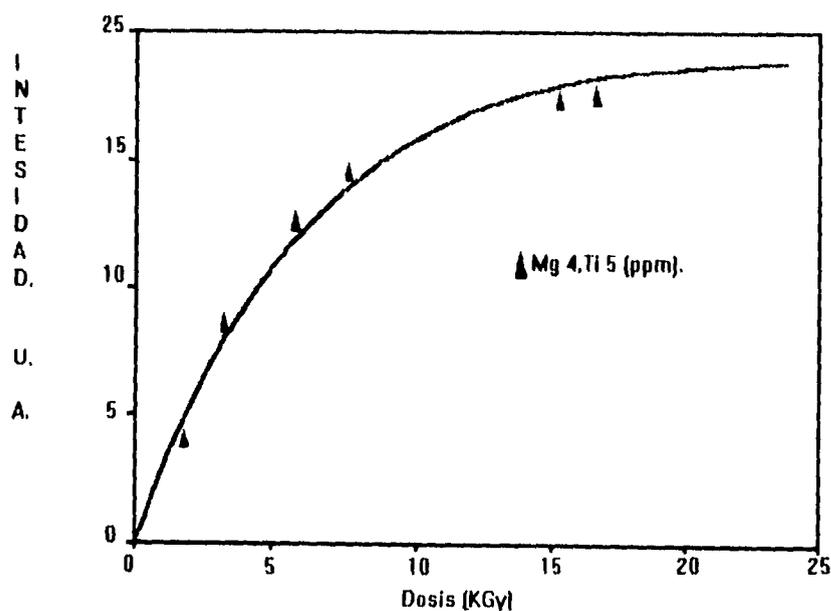
Tercero, inmediatamente después se estudió su luminiscencia. Se tomó el espectro de emisión (GRAF.3.2.2), excitando con luz de 444 nm. Para ello igual que para los espectros de excitación se empleó un fluorómetro Perkin Elmer 650-10s equipado con una lámpara Xenón de 150 watts cuyo intervalo de operación es de 220 nm. hasta 850 nm.



**GRAF. 2.-** Espectro de emisión de LiF:Mg,Ti para dosis distintas de radiación X.

Cuarto, se graficó la intensidad de la emisión (el área bajo la curva del espectro obtenido en el tercer paso), contra la dosis a la que se expuso la muestra en el segundo paso, GRAF. 3.2.3.

Con el fin de obtener otro punto experimental, se continuó sometiendo la misma muestra a rayos X, sin templarla (acumulando la dosis) y tomando los espectros de emisión, repitiendo los pasos segundo, tercero y cuarto anteriormente descritos. Este procedimiento se repitió para diferentes dosis de rayos X hasta que la intensidad de la emisión se saturó. El intervalo de la dosis empleada fué entre 0 - 25,000 Gy. Cabe mencionar que para acumular una dosis de 25,000 Gy se necesitan mas de 30 horas de irradiación es decir que sin contratiempos cada muestra se estudió en un periodo de por lo menos una semana de trabajo.



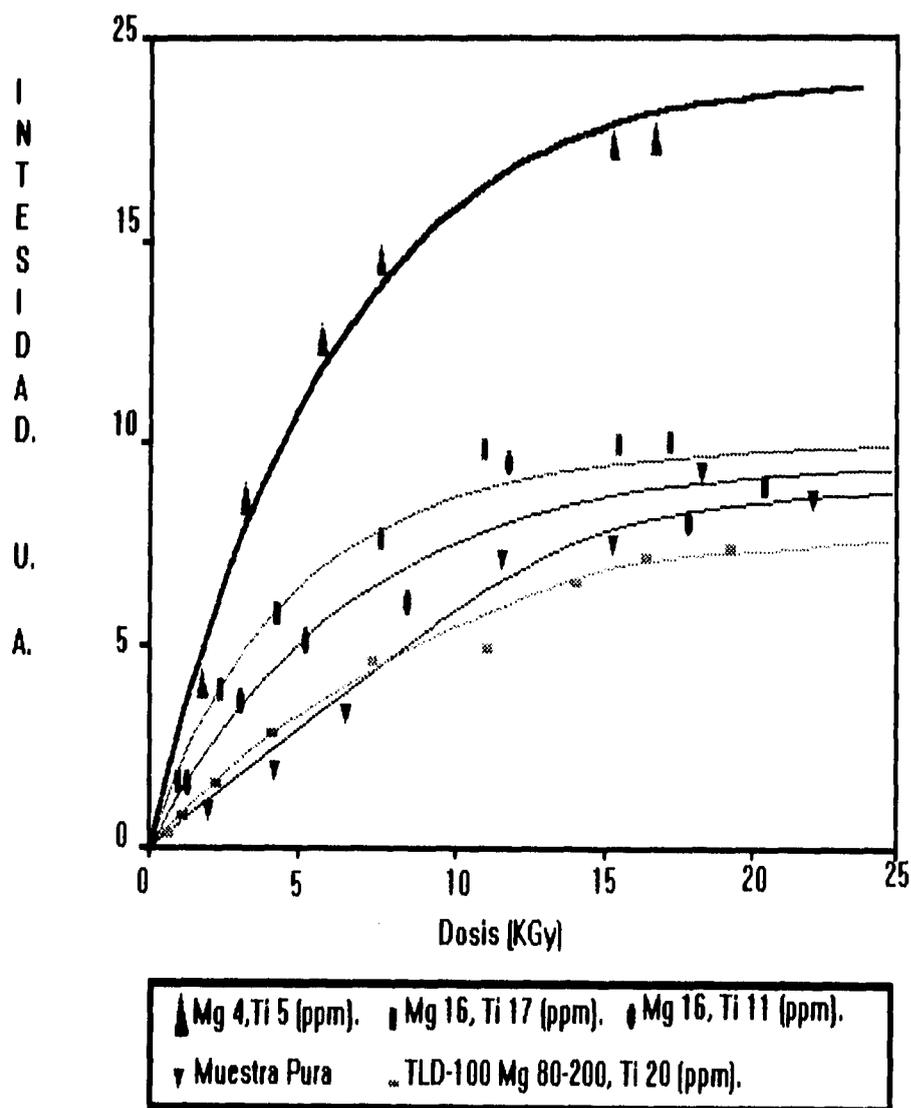
**GRAF.3.2.3.- Variación del área bajo la curva de emisión contra dosis de rayos X.**

Una vez que la intensidad de emisión de la muestra hubo alcanzado saturación, esta se guardó en la obscuridad y su espectro de emisión fue monitoreado durante los siguientes 40 días.

El espectro de excitación mostró la banda del Centro-M en  $\lambda = 444$  nm. (luz azul) GRAF.3.2.1. Esta es la razón por la que se empleó esta longitud de onda para obtener los espectros de emisión. Estos muestran dos picos uno en 535 nm (luz verde) y el otro en 655 nm (luz roja). Toshio Kurobori *et al* (1988) [29] al igual que Takeuchi *et al* (1982) [30] coinciden en que ambas son emisiones de los Centros-M.

El estudio se hizo con muestras que contenían distintas concentraciones de las impurezas antes mencionadas, las cuales variaron entre 0 y 200 partes por millón de Mg y entre 0 y 20 ppm de Ti, como se indica en la tabla 3.1.

Reportamos los resultados de cuatro muestras con diferentes concentraciones de Mg y de Ti e incluimos los de TLD-100 comercial, conocido como un buen dosímetro termoluminiscente. La GRAF.3.2.4 ilustra estos resultados.



GRAF.3.2.4.- Variación del área bajo la curva de emisión contra dosis de rayos X.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

### Análisis y Resultados.

Se observó que al ir aumentando la dosis de rayos-X, la intensidad de la emisión del Centro-M, es decir el área bajo la curva del espectro de emisión, creció de forma muy similar a como crece la carga del capacitor en un circuito RC durante el periodo de carga. Por esta razón el ajuste que se usó fue el de una función exponencial saturable de la misma forma

$$Q = Q_0(1 - e^{-at}) \quad (1)$$

solo que ahora en lugar de tener carga en función del tiempo, tenemos intensidad de emisión en función de la dosis.

$$I = I_0(1 - e^{-\alpha D}) \quad (2)$$

Donde  $I$  es la intensidad y  $D$  la dosis, y con  $\alpha$  e  $I_0$  parámetros por ser determinados.

Con ayuda de un programa interactivo (una vez cargados los resultados experimentales el programa traza una curva exponencial saturable cuyos parámetros son cambiados al sentir del usuario, apéndice 1), los datos experimentales fueron analizados y ajustados a la ecuación 2, encontrando los parámetros: intensidad máxima  $I_0$  y coeficiente de crecimiento  $\alpha$ , para cada una de las concentraciones usadas. Esto completó la relación entre la intensidad de emisión y la dosis de rayos X recibidos por la muestra.

Al tener a la intensidad en función de la dosis podemos usar esta técnica como una técnica dosimétrica. Por ejemplo, ya teniendo la gráfica y los parámetros de una muestra dada podemos determinar cualquier dosis desconocida (eso es dentro del rango de 0- 10,000Gy) a la que la muestra fuese sometida, con solo medir la intensidad de su espectro de emisión ( $I$ ) y metiendo esta junto con los parámetros conocidos ( $I_0$  y  $\alpha$ ) en la ecuación 2. De esta manera tendríamos un dosímetro fotoluminiscente para dosis del orden de miles de Gys.

Esta técnica dosimétrica ofrece una enorme ventaja sobre la dosimetría termoluminiscente, ya que para una dosis dada la medición de la intensidad puede hacerse cuantas veces sea necesario sin que la señal se vea afectada, es decir la información no se pierde al ser leída. Esto es imposible para la dosimetría termoluminiscente, puesto que dicha emisión proviene de la recombinación de los electrones que forman los centros de color, con sus huecos respectivos. Es decir la energía térmica inyectada al cristal destruye los centros de color para tener electrones libres que eventualmente se recombinen con sus huecos respectivos, y den lugar a la emisión. Por lo tanto la información obtenida se pierde.

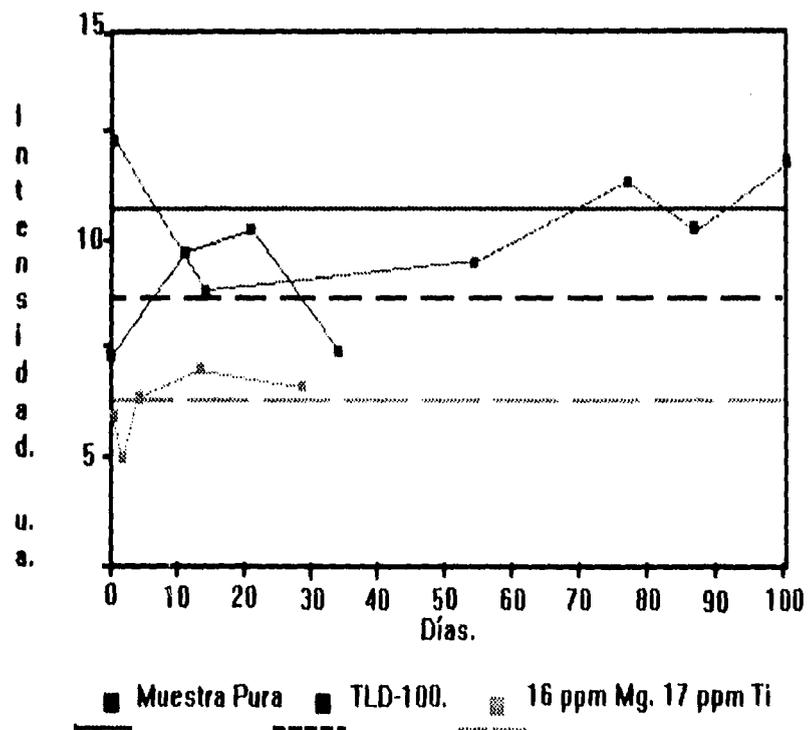
Los parámetros encontrados por el programa de ajuste para cada muestra se reportan en la **tabla 3.1**. En ella se puede observar la dependencia de la  $\alpha$  con la concentración. Esta no es lineal pero se observa que al introducir impurezas en el cristal puro, la respuesta crece considerablemente. Sin embargo hay una concentración óptima pues al aumentar más la concentración de las impurezas la respuesta decrece claramente.

**Tabla 3.1**

Muestra	Concen. (ppm)		$I_0$ (u. a.)	$\alpha$ ( $\times 10^{-1}$ )
	Mg	Ti		
Pura	-	-	9.28	0.63
( 1:3 )	4	5	17	2.09
( 3:2 )	16	11	6.54	2.19
( 3:3 )	16	17	8.23	2.04
TLD-100	80 - 200	20	7.28	0.89

Como se observa en la GRAF 3.2.2, la emisión tiene dos picos los cuales se estudiaron por separado, esperando encontrar algún comportamiento peculiar en cuanto al crecimiento de los picos. Se observó que estos crecen a distintas velocidades, pero que el área bajo cada uno evoluciona con la dosis de manera similar al área total, por lo que el interés de estudiar los picos por separado desapareció.

Una vez que cada muestra alcanzó saturación se guardó en la oscuridad un tiempo y se leyó sucesivamente en función del tiempo para determinar el desvanecimiento. Los resultados se ilustran en la GRAF. 3.2.5.



GRAF.3.2.5.- Desvanecimiento de información en el tiempo.

### 3.3 CONCLUSIONES.

Este trabajo muestra que los cristales de LiF:Mg,Ti pueden ser usados como dosímetros fotolumiscentes, hecho que por alguna extraña razón no se había reportado con anterioridad. El intervalo de dosis en el cual estos dosímetros trabajan es entre 0-10,000 Gy que corresponde a la parte lineal de la GRAF 3.2.4. En este intervalo el TLD-100 comercial se comportó de forma muy similar a como lo hizo la muestra pura.

Se mostró que la sensibilidad de la muestra se incrementa para bajas concentraciones de las impurezas (del orden de 5 ppm de cada una). Sin embargo a concentraciones mayores la sensibilidad disminuye, como se puede apreciar en la Tabla 3.1, para el TLD-100 el cual tiene una gran concentración de Mg, su respuesta es inclusive menor que la muestra pura.

La estabilidad en el tiempo fue obtenida por todas las muestras después de que alcanzaran el punto de saturación. Tal vez a dosis menores la inestabilidad sea mayor. Es necesario hacer más estudios sobre éste punto.

## REFERENCIAS.

- 1.- Barrett C.R., Nix W.D., Tetelman A.S. *The Principles of Engineering Material*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1973), pp. 65-98.
- 2.- Nink. R. y Kos H.J. *Phys. Status Solidi a* **35**, 121 (1976).
- 3.- Nink.R. y Kos H.J. *Nucleo. Institute Methods* **175**,18,24 (1980).
- 4.- Bosi, L and Galo,D. *Phys. stat.sol. (b)* **182**, 261 (1994).
- 5.- Nahum, J. and Wiegand, D. A., *Phys. Rev.* **154**, 817 (1967).
- 6.- Nahum, J., *Phys. Rev.* **158**, 814 (1967).
- 7.- Nahum, J., *Phys. Rev.* **174**, 1000 (1968).
- 8.- J.H. De Boer, *Rec. Trav. Chim.* **56**, 301 (1937).
- 9.- F.Stockmann, *Naturwiiss* **39**, 230 (1952).
- 10.- H.E. Ivey, *Phys. Rev.* **47**, 341 (1947).
- 11.- R.K. Dawson y D.Pooley, *Phys. Stat. Sol.* **35**, 95 (1969).
- 12.- ICRP. *Recomentations of the International Comission on Radiological Protection*. Publicación 26 (Oxford: Pergamon Press) (1977).
- 13.- Piesch, E. *Kerntechnik*, **20** (8/9), 391 (1978).
- 14.- Weng.Y.S. *Health Phys.* **28**, 78 (1975).
- 15.- Harvey, E.N. *A History of Luminescence- from the Early Times until 1900*. American Philosophical Society, 1045, fifth street, Philadelphia, PA. 19106, USA. (1957).
- 16.- Grapengiesser, B. *Nature* **188**, 395 (1960).
- 17.- Ahnström, G. *Acta Chem. Scand.* **16**,2113 (1962).
- 18.- Atari, N.A.J.*Lumin.* **21**,303,387 (1980).
- 19.-Mahesh K., Weng P.S., Furetta C., *Thermoluminescence in Solids and its Applications*.England: Nuclear Technology Publishing. 1989.

- 20.- Boyd, C.A. *A Kinetic Study of Thermoluminescens of Lithium Fluoride*, J. Chem, Phys. 17,1221 (1949).
- 21.- Daniels, F., Boyd, C.A. y Saunders, D.F. *Thermoluminescens as a research tool*, Science 117, 343,(1953).
- 22.- Cameron, J.R., Suntharalingam, N., y Kenney, G. N., *Termoluminescent Dosimetry*, University of Wisconsin Press, Madison, Wisc., 1968.
- 23.- Schulman J.H., Attix, F.H., West, E.J., and Ginter, R.J., *Thermoluminescence Methods in Personel Dosimetry*, Proc. Symp. Personel Dosimetry Techn., Madrid, OECD/ENEA, Paris 1963,319.
- 24.- Attix F.H. *Luminescence and Exoelectron Dosimetry in Personnel Monitoring*, Proc. Symp. Advances in Radietion Detectors, IAEA Vienna, 1971,3.
- 25.- Randall J.T. and Wilkins, M.H.F. *Phosphorescence and Electron Traps* Proc R.Soc. Ser. A 184,366,(1945).
- 26.- Azorin, J., Gutiérrez A., *Efecto de la Concentración de Activadores en la Sencibilidad y Forma de la Curva TL del LiF: Mg,Cu,P. VII Congreso Nacional Sobre Dosimetría Termoluminiscente y Temas Afines.* (1994).
- 27.- Pfann, W. G., 1952, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **194**, 747-53.
- 28.- Rossiter, M. J., Rees-Evans, D. B., Ellis, S. C., and Griffiths, J. M., *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, Vol. 4.
- 29.- Kurobori, T., Kanassaki, T., Imai, Y., and Takeuchi, N., *Lifetimes of some excited F-aggregate centres in LiF.* *J.Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) L397-L402. Printed in UK.
- 30.- Takeuchi T., Inabe K and Okuno T., 1982 *Phys. Status Solidi a* 73 K47.

**BIBLIOGRAFIA**

- Mahesh K., Weng P.S., Furetta C., *Thermoluminescence in Solids and its Applications*. England: Nuclear Technology Publishing. 1989.
- Becker Klaus. *Solid State Dosimetry*. CRC Press, Cleveland, Ohio. 1973.

## APÉNDICE

Programa para ajustar los puntos experimentales a la función:

$$I = I_0(1 - e^{-\alpha D}).$$

Este reporta los valores de  $I_0$  y de  $\alpha$  que corresponden a la grafica que mejor se ajusta a los puntos experimentales.

A continuación se presenta el listado de este programa.

```
Program Ajustes;
```

```
Uses
```

```
  printer,crt,graph;
```

```
Type
```

```
  sample=record
```

```
    nom:string[10];
```

```
    Mg:integer;
```

```
    Ti:integer;
```

```
    Izero:real;
```

```
    Imaxi:real;
```

```
    alfa:real;
```

```
  end;
```

```
  archivo=file of sample;
```

```
Var
```

```
  xmm,sumadeltas,al,te,I0:real;
```

```
  coor,p:array[1..20,1..2] of real;
```

```
  sal, sex,o,car:char;
```

```
  r,f,g,m,k,s,siclo, mag,tit,po,GD,gm,e,i,j,n,xm,ym,fx,fy:INTEGER;
```

```
  nota,ya,w,x,y, clse,q,muestra:string;
```

```
  archlum:archivo;
```

```
  datosm:sample;
```

```
  xxx,yyy:word;
```

```
Procedure grap;      { iniciando graphics }
```

```
begin
```

```
  detectgraph(gd,gm);
```

```
  initgraph (gd,gm,'');
```

```
end;
```

```

Procedure Inicio;
begin
  IO:=0; xmm:=0; w:='Io'; sal:='n';
end;

Procedure Datos;
var
  i:integer;
begin
  textbackground(blue);
  clrscr;
  gotoxy(53,6);
  muestra:='¿ Cuantos puntos tienes ? ' ; ( ENTRADA DE LOS DATOS EXP.)
  outtextxy(200,85,muestra);
  read(n);
  x:='X';
  y:='Y';
  clase:='*';
  outtextxy(250,110,x);
  outtextxy(355,110,y);
  for i:=1 to n do (*)
  begin
    outtextxy(200,17*i+113,clase);
    gotoxy(31,i+8); (*)
    readln(coor[i,1]);
    gotoxy(45,i+8); (*)
    readln(coor[i,2]);
    if coor[i,1]>xmm then (*)
      xmm:=coor[i,1];
    if coor[i,2]>IO then (*)
      IO:=coor[i,2];
  end;
  IO:=IO+0.02; (*)
  al:=ln(0.02/IO)/coor[n,1];
  r:=round(350/IO);
  f:=round(450/xmm);

  end; (*) ( FIN )

Procedure Ajuste;
var
  lateral,dir,mov:integer;
  mo:char;
begin
  k:=400-round(IO*r);
  while sal<>'s' do

```

```

begin
  mov:=0;
  lateral:=0;
  setcolor(red);
  setlinestyle(1,0,0);
  line(82,k,550,k);
  outtextxy(60,k,w);
  setcolor(black);
  setlinestyle(0,0,0);
  moveto(80,400);
  for i:=1 to 460 do
    begin
      xxx:=80+i;
      yyy:=400-round(I0*(1-exp((al*i)/f))*r);
      lineto(xxx,yyy);
    end;
  mo:=readkey;
  dir:=ord(mo);
  case dir of
    75:lateral:=-1;      { flecha a la izq. i.e. alfa mas grande }
    77:lateral:=1;      { " " der. " " chica }
    80:mov:=5;          { " hacia arriba, lo mas grande }
    72:mov:=-5;         { " " " " , lo mas chica }
    81,113:al:='s';
  end;
  setcolor(yellow);
  if mov<>0 then
    begin
      setlinestyle(1,0,0);
      line(82,k,550,k);
      outtextxy(60,k,w);
      k:=k+mov;
    end;
  setlinestyle(0,0,0);
  moveto(80,400);
  for i:=1 to 460 do
    begin
      xxx:=80+i;
      yyy:=400-round(I0*(1-exp((al*i)/f))*r);
      lineto(xxx,yyy);
    end;
  I0:=(400-k)/r;
  al:=al+lateral/30;
end;
end;

```

Procedure grafica;

```

var
w,q,ya,nota:string;
x0,y0:integer;
begin
setcolor(red);
setbkcolor(blue);
rectangle(30,10,600,450);
setfillstyle(1,yellow);
floodfill(150,400,red);
line(80,400,550,400);
line(80,400,80,30);
setcolor(black);
setfillstyle(1,black);
setlinestyle(0,0,0);
for i:=1 to n do
begin
g:=round(coor[i,1]*f);
m:=round(coor[i,2]*r);
circle(80+g,400-m,2);
end;
nota:='Ajusta la curva lo mejor que puedas usando las flechas';
ya:='(arriba/abajo para la I0; der/izq para la alfa) luego presiona Q.';
outtextxy(70,430,ya);
outtextxy(80,410,nota);
end;

```

```

Procedure Fin;
begin
clrscr;
gotoxy(23,8);
writeln('la alfa es ',a1);
gotoxy(23,10);
writeln('la int. maxima es ',I0);
readln;
end;

```

```

Begin
grap;
inicio;
datos;
grafica;
Ajuste;
closegraph;
fin;
end.

```