

00576



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

3

FACULTAD DE QUÍMICA

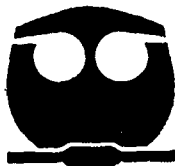
285

**OPTIMIZACIÓN DE LA PREPARACIÓN Y ESTUDIO  
DE LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DEL  
LiF:Mg,Cu,P PARA DOSIMETRÍA DE LA  
RADIACIÓN IONIZANTE**

FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES  
P R E S E N T A :  
PEDRO RAMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ



MEXICO, D. F.

1995



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 está 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  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN

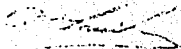
LIC. ANTONIO DÍAZ GARCÍA  
JEFE DE LA UNIDAD DE  
REGISTRO E INFORMACIÓN  
CIUDAD UNIVERSITARIA  
PRESENTE.

Me es grato informarle que el alumno, PEDRO GONZÁLEZ MARTÍNEZ, presentará próximamente su Examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Nucleares, ante el siguiente jurado:

|                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| Presidente:       | Dr. Peter Schaff           |
| Primer Vocal:     | Dr. Manuel Navarrete T.    |
| Secretario:       | M. en C. Trinidad Martínez |
| Primer Suplente:  | M. en C. Luis Cabrera M.   |
| Segundo Suplente: | Dra. Nuria Segovia         |

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarte un cordial saludo.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F. a 20 de Marzo de 1995.



DR. ANDONI GARRITZ RUÍZ  
DIRECTOR

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*mmc.

**A MIS PADRES:**

***Sr. Benito González Martínez  
Sra. Luisa Martínez De González  
Como recompensa por su gran cariño,  
buen ejemplo y apoyo mostrado durante  
mi formación profesional.***

**A ALICIA:**

***Por su amor y comprensión,  
factores primordiales para  
salir adelante.***

**A MIS HIJAS:**

***Alicia y Karen, motivo de mi superación.***

**Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Desarrollo de Dosímetros, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, y en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Dr. Juan Azorín Nieto por la dirección de esta tesis y por brindarme su apoyo y amistad durante el desarrollo de la misma.

Así mismo, agradezco la ayuda de: M. en C. José López Estrada del ININ, al Fis. Héctor Rueda de la CNSNS, al Dr. Antonio Muñoz Flores de la UAM-I, en la parte experimental.

# CONTENIDO

|   | Pag. |
|---|------|
| Abstract  | i    |
| Resumen   | ii   |
| Introducción  | 1    |
| <br>  |      |
| CAPITULO UNO  |      |
| <br>  |      |
| ASPECTOS TEORICOS   |      |
| Fluorescencia y fosforescencia                                | 3    |
| Luminiscencia en sólidos cristalinos                          | 4    |
| Termoluminiscencia  | 11   |
| Modelo de bandas de energía                                   | 11   |
| Curva TL  | 14   |
| Espectro de emisión   | 14   |
| Cinética del fenómeno TL                                      | 14   |
| Dosimetría TL   | 21   |
| <br>  |      |
| CAPITULO DOS  |      |
| <br>  |      |
| METODOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE LAS TRAMPAS         |      |
| Métodos   | 23   |
| Deconvolución   | 23   |
| <br>  |      |
| CAPITULO TRES   |      |
| <br>  |      |
| CARACTERISTICAS DOSIMETRICAS DE UN MATERIAL TL                |      |
| Curva TL  | 29   |
| Sensibilidad  | 29   |
| Umbral de detección   | 31   |
| Respuesta TL en función de la dosis absorbida                 | 32   |
| Respuesta TL en función de la energía y del tipo de radiación | 33   |
| Desvanecimiento TL  | 35   |
| Reproducibilidad  | 36   |
| Influencia de las condiciones ambientales                     | 36   |
| Requisitos que debe cumplir un material TL para dosimetría    | 37   |

## CAPITULO CUATRO

Pag.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

|   |    |
|---|----|
| Materiales TL   | 40 |
| Fluoruro de litio activado con Mg y Ti (TLD-100)                | 40 |
| Fluoruro de litio activado con Mg, Cu y P                       | 41 |
| Método de preparación   | 41 |
| Propiedades dosimétricas del material en polvo                  | 42 |
| Producción de dosímetros en forma de pastilla                   | 47 |
| Propiedades dosimétricas de los dosímetros en forma de pastilla | 47 |
| Propiedades ópticas   | 49 |
| Determinación de los parámetros cinéticos por deconvolución     | 50 |

## CAPITULO CINCO

|              |    |
|--------------|----|
| Resultados   | 53 |
| Conclusiones | 78 |

|             |    |
|-------------|----|
| Referencias | 80 |
|-------------|----|



# OPTIMIZATION OF THE PREPARATION METHOD OF LiF:Mg,Cu,P AND STUDY OF ITS THERMOLUMINESCENT PROPERTIES TO BE USED IN IONIZING RADIATION DOSIMETRY.

## Abstract

In this thesis the preparation and dosimetric properties of the thermoluminescence phosphor LiF doped with magnesium, copper and phosphorus are studied.

In chapter 1 luminescence phenomenon in solids is described, emphasizing the importance of thermally stimulated luminescence known as thermoluminescence (TL) as well as its application in ionizing radiation dosimetry. The models used to determine the kinetics parameters in the TL phenomenon are described in chapter 2. In chapter 3, the dosimetric characteristics of a TL material and its requirements for dosimetry are analysed.

The preparation method of LiF:Mg,Cu,P is presented in chapter 4 studying its general characteristics for dosimetry. The concentration of dopants, glow curve structure, TL response to gamma, beta and alpha exposures are studied along with those of LiF:Mg,Cu,P prepared for other authors and with those of LiF:Mg,Ti (TLD-100). The kinetic parameters of the phosphor were determined by the deconvolution method. Pellets of this new phosphor powder were made by pressing it at room temperature and sintering in inert atmosphere at 700°C. Dosimetric characteristics of these pellets were also studied.

Chapter 5 presents the results and conclusions of this study. The new dosimeter exhibited three peaks in its glow curve at 140, 180 and 220°C respectively. Its TL response to gamma radiation was linear from 43.5 $\mu$ Gy to 100Gy. This dosimeter is reusable and stable without significant loss of sensitivity. Its sensitivity was about 30 times higher than that of TLD-100. Fading of this dosimeter was negligible at room temperature as well as at body temperature (37°C), and 65% at 60°C.

In conclusion, this dosimeter meets all the requirements of the ANSI standard. These and other characteristics render this dosimeter useful in diverse applications of radiation dosimetry.

# OPTIMIZACION DE LA PREPARACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DEL LiF:Mg,Cu,P PARA DOSIMETRIA DE LA RADIACION IONIZANTE

## Resumen

En esta tesis se estudió el método de preparación y las propiedades dosimétricas del material termoluminiscente LiF activado con magnesio, cobre y fósforo.

En el capítulo 1 se describe el fenómeno de luminiscencia haciendo énfasis en la importancia de la luminiscencia térmicamente estimulada, mejor conocida como termoluminiscencia (TL), así como en su aplicación a la dosimetría de la radiación ionizante. Los modelos usados para determinar los parámetros cinéticos del fenómeno de TL se describen en el capítulo 2. En el capítulo 3, se analizan las características dosimétricas de un material TL y sus requerimientos para dosimetría.

El método de preparación del LiF:Mg,Cu,P se presenta en el capítulo 4 estudiando sus características generales para dosimetría. La concentración de activadores, la estructura de la curva TL, la respuesta a radiación gamma, beta y alfa fueron estudiadas comparándolas con las del LiF:Mg,Cu,P preparado por otros autores así como con las del TLD-100. Los parámetros cinéticos del nuevo material fueron determinados por el método de deconvolución. Con el nuevo material TL en polvo, se fabricaron pastillas prensando el polvo a temperatura ambiente y luego sinterizando en atmósfera inerte a 700°C. También se estudiaron las características dosimétricas de estas pastillas.

El capítulo 5 presenta los resultados y las conclusiones de este estudio. El nuevo dosímetro exhibió tres picos en su curva TL a 140, 180 y 220°C respectivamente; su respuesta TL frente a radiación gamma fue lineal desde 43.5µGy hasta 100Gy. Este dosímetro se puede usar varias veces y es estable sin pérdida apreciable de sensibilidad, dicha sensibilidad fue alrededor de 30 veces mayor que la del TLD-100. El desvanecimiento de este dosímetro fue despreciable tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del cuerpo (37°C), y 65% a 60°C.

En conclusión, este dosímetro cumple con todos los requerimientos de la norma ANSI; por lo que éstas y otras características hacen que el dosímetro sea útil en diversas aplicaciones de la dosimetría de la radiación.

## INTRODUCCION

Es muy probable que desde épocas prehistóricas, el hombre de las cavernas ya haya observado la emisión de luz al calentar ciertos cristales naturales en la oscuridad, efecto que seguramente conocieron también los alquimistas de la Edad Media. Este fenómeno de Luminiscencia Térmicamente Estimulada, al que ahora llamamos erróneamente Termoluminiscencia (TL), es la base de uno de los más importantes métodos modernos de dosimetría de la radiación ionizante.

Uno de los fundadores de la Química Moderna, Sir Robert Boyle, describió este fenómeno en 1663 cuando informó ante la Royal Society of London que había observado una extraña luminosidad al calentar un diamante en la oscuridad de su recámara. Oldenberg, en 1705, también observó la emisión luminosa de minerales de fluorita. Becquerel, en sus trabajos sobre espectrometría del infrarrojo, en 1883, habla también sobre el fenómeno<sup>(1)</sup>.

La primera vez que se usó la TL para medir radiación ionizante fue en 1895, por Wiedemann y Schrnidt<sup>(2)</sup>, tan solo unos meses después de que Roentgen descubriera los rayos X. Sin embargo, las primeras mediciones, en el sentido moderno, fueron llevadas a cabo por primera vez en Viena, en 1930 por Urbach<sup>(3)</sup>, quien describió la TL en algunos halogenuros alcalinos, tanto teórica como experimentalmente.

En 1960, en la Universidad de Wisconsin, Cameron reanudó las investigaciones sobre el LiF, investigaciones que dejara Daniels en 1956<sup>(4)</sup>. Introduciendo a este material impurezas de Mg y Ti, llegando así a desarrollar el famoso TLD-100 el cual, no obstante que tiene algunas características desfavorables, es todavía el dosímetro termoluminiscente (DTL) más popular y, para los poco conocedores del campo, resulta sinónimo de DTL.

En México, la investigación del fenómeno de TL y sus aplicaciones se inició en 1968. Desde entonces existen diversos grupos que la aplican en radioterapia, radiodiagnóstico, protección radiológica, etc.

El objetivo de este trabajo, es el de optimizar la preparación y estudio de las propiedades TL del LiF activado (dopado) con Mg, Cu y P, para ser utilizado en la dosimetría de la radiación ionizante.

La tesis se divide en cinco capítulos. En el Capítulo 1, se explica el fenómeno de luminiscencia, se describe en forma particular el fenómeno en sólidos, para hacer referencia más específicamente al fenómeno de Luminiscencia Térmicamente Estimulada y su aplicación a la dosimetría de la radiación ionizante.

En el Capítulo 2, se describen algunos de los modelos matemáticos empleados para determinar los parámetros cinéticos del fenómeno de TL.

En el Capítulo 3, se analizan las características dosimétricas de un material TL, así como los requisitos que debe cumplir para dosimetría.

En el Capítulo 4, se presenta el método de preparación del material TL utilizado en este trabajo, así como el estudio de sus características generales.

En el Capítulo 5, se presentan los resultados obtenidos y las conclusiones.

Finalmente se presentan las referencias necesarias para el desarrollo del trabajo.

## CAPITULO 1

### ASPECTOS TEORICOS

## Luminiscencia

La luminiscencia se presenta en materiales inorgánicos y orgánicos. En los primeros, la luminiscencia se debe principalmente a la formación de electrones libres y agujeros, mientras que en los orgánicos a la formación de radicales libres.

En algunos casos se emite luz solamente mientras se mantiene la excitación, fenómeno que se conoce como fluorescencia, con una duración aproximada de  $10^{-9}$  segundos; y en otros, la luz persiste cuando se elimina la excitación, fenómeno que se conoce como fosforescencia, con una duración mucho mayor de  $10^8$  segundos.

Estos dos fenómenos tienen similitud con el fenómeno de termoluminiscencia (TL); ya que tienen el mismo origen y solo difieren en la manera en que se libera la energía que les fue impartida, una explicación más detallada se presenta en seguida.

## Fluorescencia y fosforescencia

Durante la fluorescencia, los electrones de un átomo o moléculas excitadas pueden permanecer un promedio de  $10^{-8}$  s en su estado excitado, volviendo a su estado fundamental con la emisión de un fotón de longitud de onda más larga que la radiación incidente.

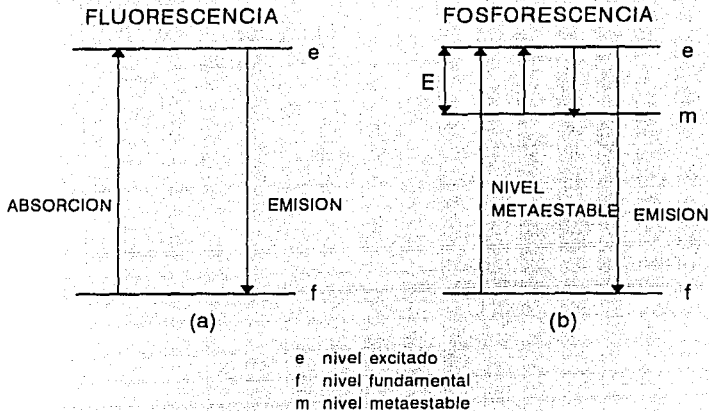
En el proceso de fosforescencia, se presenta excitación electrónica en la misma forma que en la fluorescencia, solamente que el regreso al estado fundamental no es tan rápido como en el primer caso. El regreso del átomo o molécula a su estado base puede llevarse a cabo en un tiempo comprendido entre  $10^{-2}$  y  $10^2$  s.

La explicación a este retraso es la existencia de estados excitados metaestables, cuyo retorno al estado base se ve impedido por algunas causas como: la temperatura a la cual el material es examinado, la naturaleza del agente excitante y las características de saturación del material. La transición del estado metaestable al fundamental se puede llevar a cabo mediante la aplicación de una excitación complementaria que puede ser, por ejemplo, térmica.

La figura 1a representa el esquema de niveles de energía usado en luminiscencia. El sistema emisor es producido por la excitación del nivel fundamental (f) al nivel excitado (e). El regreso al nivel fundamental se efectúa espontáneamente con emisión de luz en un tiempo aproximado de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  s, dando lugar a la fluorescencia.

La figura 1b representa un esquema similar al anterior. En este caso, interviene un estado metaestable (m). El sistema queda en un estado excitado (e) para caer después al nivel metaestable (m), que juega el papel de trampa, del cual no puede ser extraído; por lo que permanece en ese nivel hasta que se le proporcione la energía suficiente (energía de activación) para sacarlo de ese estado. Si el sistema no regresa al estado metaestable; es decir, no es recapturado por la trampa, entonces pasa al

estado fundamental ( $f$ ) emitiendo un fotón de luz, con lo que se produce el fenómeno de fosforescencia<sup>(5)</sup>.



**FIG. 1 ESQUEMA DE NIVELES DE ENERGIA**

**Luminiscencia en sólidos cristalinos**

En un sólido cristalino aislante, se consideran tres espacios continuos de energía a los que se llama bandas. Se denomina banda de valencia (BV) a la que está constituida por el grupo de estados de energía que contiene a los electrones de la capa externa del átomo (electrones de valencia); la que contiene los estados de energía que no pueden ser ocupados por los electrones se llama banda prohibida, y la que corresponde a los primeros estados excitados, es decir, estados electrónicos con exceso de energía, se llama banda de conducción (BC) y normalmente se encuentra vacía. La figura 2 muestra este diagrama de niveles de energía.

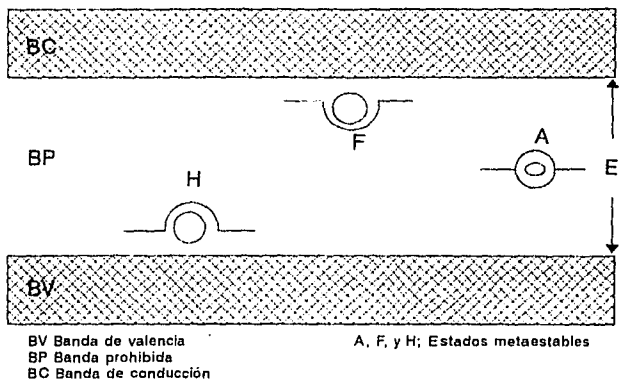


FIG. 2 MODELO DE BANDAS DE ENERGIA EN UN SOLIDO DIELECTRICO

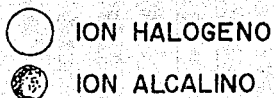
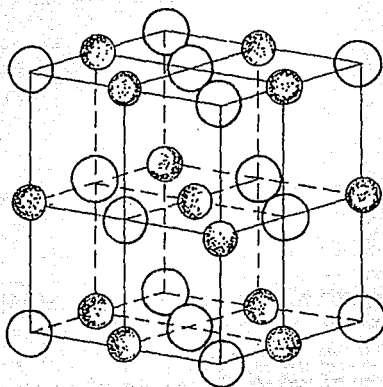
Antes de la irradiación, los átomos que constituyen un cristal están en su estado fundamental. Los niveles energéticos de sus electrones están situados en la banda de valencia. Si el sólido se somete a la radiación ionizante, ciertos electrones adquieren la energía suficiente para ser sacados de sus estados y transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes agujeros en la banda de valencia.

La figura 3 muestra como en un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto.

En la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos o de átomos de impurezas que perturban el diagrama de energía. Los defectos o imperfecciones pueden estar constituidos por la ausencia de iones de uno u otro signo, llamada vacancia, o por iones intersticiales; es decir, iones de uno u otro signo, que por razones diversas han sido desplazados de su posición normal en la red cristalina dejando la correspondiente vacancia y quedando inmovilizados; si están en la superficie del cristal, se les llama defectos Schottky y si están en posiciones intersticiales dentro de la red cristalina se les llama defectos Frenkel, como se muestra



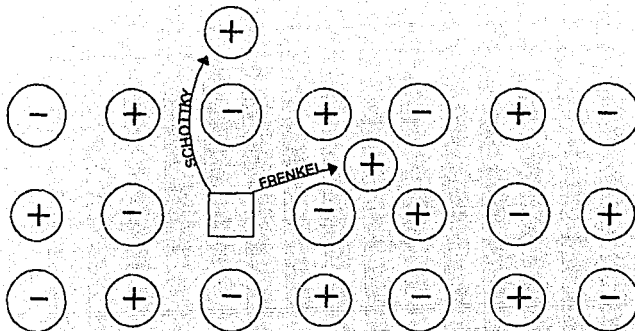
en la figura 4. Las imperfecciones de la red pueden ser creadas durante el crecimiento del cristal (defectos de estructura, dislocaciones) o por medio de irradiación con radiación ionizante.



**FIG. 3 HALOGENURO ALCALINO PERFECTO, REPRESENTACION TRIDIMENSIONAL**

La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia cuando el cristal es expuesto a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes.

El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del cristal, hace que se creen localmente niveles de energía metaestables "permitidos" en la banda prohibida.



**FIG. 4 DEFECTOS SCHOTTKY Y FRENKEL EN UN SOLIDO CRISTALINO**

#### **Radioluminiscencia**

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la acción de un agente excitante, como las radiaciones ionizantes, se producen electrones libres y consecuentemente agujeros. Estos portadores de carga o entes móviles, migran por la red y pueden ser capturados por las imperfecciones antes mencionadas; entonces decimos que están retenidos dentro de las trampas.

En el caso, por ejemplo, de un electrón que se mueve en la banda de conducción, al pasar por la proximidad de una vacancia de ion negativo o de un ion positivo intersticial, sufrirá la atracción coulombiana de las cargas positivas correspondientes y podrá así ser inmovilizado en una trampa, como se muestra en la figura 5, dando lugar a la formación de centros de color.

Se da el nombre de centros de color a determinadas configuraciones electrónicas originadas por defectos de la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción óptica en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente<sup>(6)</sup>. La posibilidad de absorber luz hace que el cristal se coloree, por lo que a estas configuraciones se les llama centros de color.

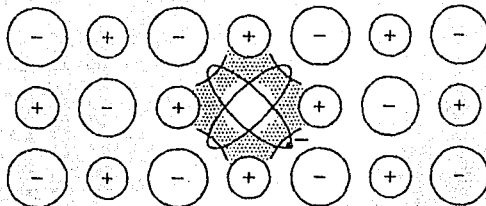


FIG. 5 ELECTRON ATRAPADO EN UNA CONCENTRACION DE CARGA POSITIVA

Al centro constituido por un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo se le llama centro  $F^{(2)}$  (ver figura 6a). Se puede evidenciar la presencia de este tipo de centros, estudiando el espectro de absorción óptica (mediante la presencia de la banda de absorción F). Si el centro ha capturado dos electrones, se le llama centro  $F^{\cdot}$  (ver figura 6b); Por analogía con el centro F, se le llama centro  $V_F$ , a aquel constituido por un agujero situado en el lugar de una vacancia de ion positivo.

Estos centros se pueden agrupar para formar agregados de dos, tres o cuatro centros, dando origen a un centro M, R o N, respectivamente<sup>(9)</sup>.

El fenómeno de creación de centros de color se puede provocar también induciendo estados metaestables, mediante la introducción de impurezas a la red cristalina, con lo que se crean estados de energía suplementarios en la banda prohibida, los cuales son susceptibles de jugar el papel de trampas.

Este método es el más comúnmente utilizado para la creación de trampas porque permite efectuar experimentos reproducibles. Por ejemplo, un cristal de LiF al que se le ha introducido una pequeña cantidad (ppm) de  $MgF_2$  se dice que está activado con magnesio. El exceso local de carga positiva se compensa por la creación de una vacancia de ion alcalino<sup>(9)</sup>, que puede jugar el papel de trampa para agujeros (ver figura 7).

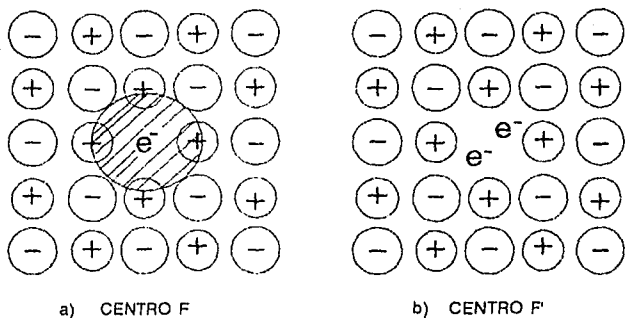


FIG. 6 REPRESENTACION DE CENTROS DE COLOR

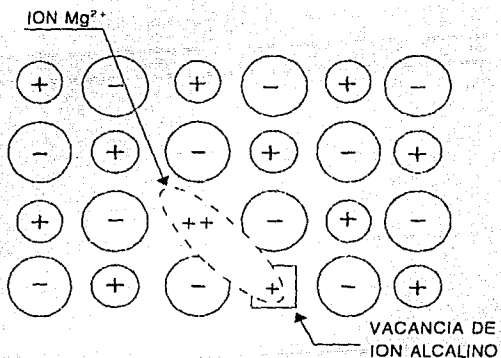
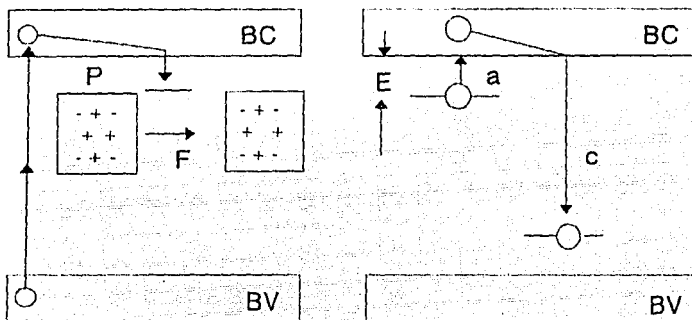


FIG. 7 ION  $Mg^{2+}$  ATRAPADO EN UNA VACANCIA DE ION ALCALINO EN LIF

Los cristales fosforescentes por lo general no son luminiscentes en estado puro; sino que la luminiscencia se debe a la presencia de trazas de alguna impureza que crea los centros de recombinación radiativa. Estas impurezas reciben el nombre de activadores y dan lugar a estados metaestables de energía en la banda prohibida, los que actúan como trampas o centros de recombinación (ver figura 8).



**FIG. 8 DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGIA MOSTRANDO LA PRESENCIA DE ESTADOS METAESTABLES EN LA BANDA PROHIBIDA**

El fenómeno de luminiscencia recibe nombres particulares dependiendo del agente excitante; así, lo llamamos radioluminiscencia cuando el agente excitante es la radiación ionizante.

De la misma manera, la radioluminiscencia se denomina de acuerdo con el tipo de energía que se proporciona a los centros luminiscentes para desexcitarlos. Si esta energía se proporciona por medio de radiación de frecuencia óptica, el fenómeno se llama radiofotoluminiscencia (RFL) o simplemente fotoluminiscencia (FL), y si la desexcitación se logra con energía térmica se le conoce como radiotermoluminiscencia (RTL) o más comúnmente como termoluminiscencia (TL).

## Termoluminiscencia

Ciertos sólidos previamente irradiados tienen la propiedad de emitir luz, si se eleva su temperatura a un valor suficiente por debajo de su temperatura de incandescencia. A este fenómeno se le conoce como radioluminiscencia térmicamente estimulada; sin embargo, por razones históricas<sup>(10)</sup>, se le llama radiotermodoluminiscencia o simplemente termoluminiscencia (TL).

La importancia de este fenómeno en la dosimetría de la radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado.

El mecanismo general para explicar el fenómeno de TL es el siguiente: al irradiar el cristal, su estructura sufre alteraciones por la ionización; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y agujeros, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el cristal hasta quedar atrapados en defectos de la red, generando centros de color.

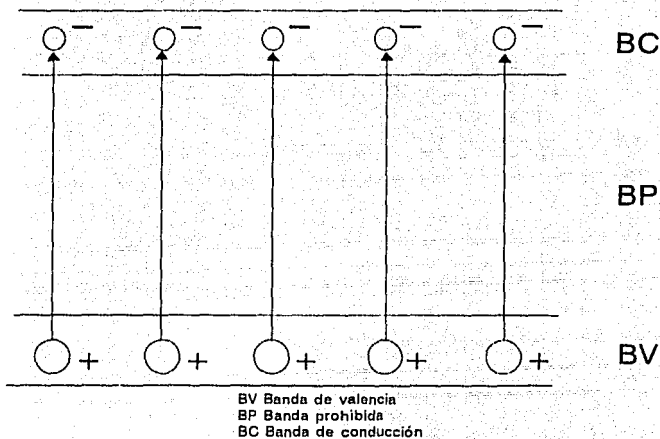
Los electrones y agujeros permanecen atrapados hasta que se proporciona al material la energía suficiente para liberarlos, volviéndolos a su estado natural antes de la irradiación. Cuando esto ocurre, se desprenden del exceso de energía que adquirieron, emitiendo fotones de luz visible. Si la energía que se proporciona al cristal para que los entes móviles vuelvan a su estado original es térmica, se produce el fenómeno de TL<sup>(11)</sup>. A la energía necesaria para liberar a los entes atrapados se le denomina energía de activación o profundidad de la trampa.

## Modelo de bandas de energía

Hasta la fecha, no hay una teoría que explique completamente el fenómeno de TL. Sin embargo, varios modelos tratan de explicarlo a partir de la existencia de tres elementos principales: los centros de recombinación, los entes móviles o portadores de carga y las trampas. Además, se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. Se supone que en la banda prohibida existen estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande (estados metaestables), que son producidos por los defectos de la red cristalina del material y pueden funcionar como trampas o centros de recombinación.

Al interaccionar la radiación ionizante con el sólido, se puede proporcionar la energía suficiente para crear los entes móviles; es decir, los electrones y los agujeros. Los primeros son transferidos de la banda de valencia a la de conducción, mientras

que los agujeros quedan en ésta al ocurrir la transferencia de los electrones, como lo muestra la figura 9.



**FIG. 9 FORMACION DE ENTES MOVILES O PORTADORES DE CARGA**

Estos portadores de carga (electrones y agujeros) viajan por el cristal hasta que se recombinan; o bien son atrapados en estados metaestables de energía, asociados con los defectos del material, tal como se ilustra en la figura 10a.

Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los agujeros son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible como se muestra en las figuras 10b, 10c y 10d.

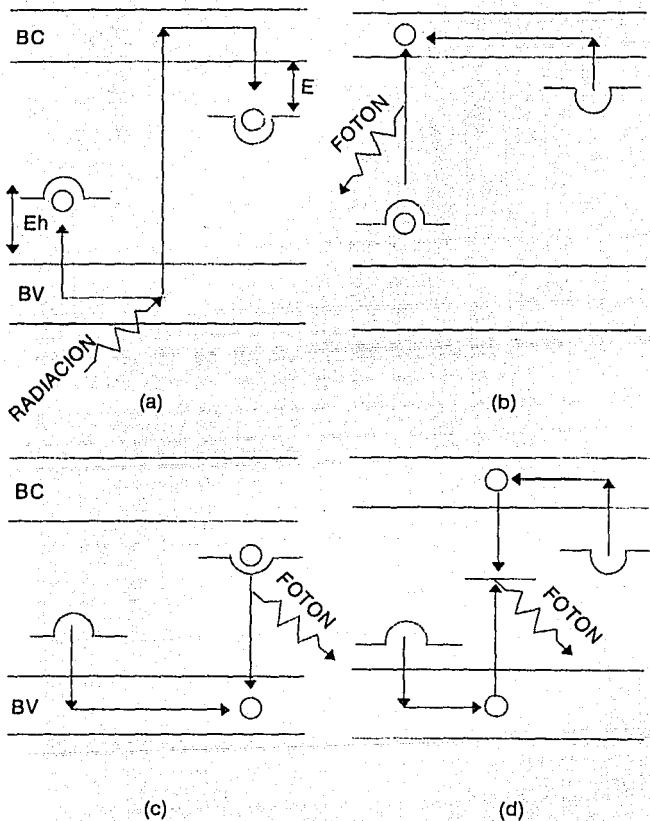


FIG. 10 DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA

(a) Exposición del cristal a la radiación

(b,c y d) Calentamiento del cristal



## Formación de la curva termoluminiscente

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en éste, por lo que la probabilidad de desocupación de las trampas a baja temperatura es cero o despreciable, ya que los portadores de carga no tienen la suficiente energía cinética para escapar del pozo de potencial. A medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de que las trampas se desocupen aumenta y generalmente lo hace de cero a la unidad en un intervalo de temperatura de 283 a 323K (10 a 50°C). Durante este intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de la luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL<sup>(12)</sup>.

Si el cristal contiene más de un tipo de trampas (que es lo más común), este proceso se repite para cada grupo de trampas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión ( $T_m$ ), por la energía de activación o profundidad de la trampa (E) y por el factor preexponencial o factor de frecuencia (s).

## Espectro de emisión

El hecho de que la luz emitida corresponda a fotones de diferentes energías da lugar a un registro de su intensidad en función de la longitud de onda de la misma, que se conoce como espectro de emisión TL; éste también puede presentar varios puntos de intensidad máxima, a los cuales se les llama picos de emisión.

## Cinética del fenómeno de termoluminiscencia.

El proceso físico que da lugar a la emisión termoluminiscente (TL) de un sólido, está relacionado con el movimiento de portadores de carga (electrones y agujeros) entre diferentes estados de energía debidos a las imperfecciones en la red cristalina del sólido. El estudio de la cinética del proceso TL implica entonces, la investigación de las transiciones electrón-agujero entre estados de energía relacionados con las diferentes imperfecciones (impurezas y defectos), tanto durante la irradiación de la muestra como durante el proceso de lectura.

Los diversos fenómenos relativos a la excitación TL y al proceso de lectura se describen con referencia a las transiciones de electrones y agujeros entre la banda de valencia y la de conducción del material TL y los estados localizados de los centros de atrapamiento y recombinación. La descripción de estos procesos se lleva a cabo

mediante parámetros relacionados con las imperfecciones, tales como energía de activación o profundidad de la trampa ( $E$ ), probabilidades de recombinación ( $p$ ), factor de frecuencia o factor preexponencial ( $s$ ).

Dichos parámetros determinan el tipo de cinética que se puede esperar; por ejemplo, linealidad de la respuesta TL en función de la dosis, dependencia de la rapidez de dosis durante la irradiación y primer orden, segundo orden o cualquier otro tipo de cinética durante la lectura<sup>(13)</sup>.

Debe hacerse notar que los niveles de energía implicados son estados metaestables, por lo general de vidas medias muy largas. De hecho, la diferencia entre trampas y centros de recombinación radica en que la vida media de los centros de recombinación se mantiene larga aun cuando la muestra se caliente, mientras que en las trampas los portadores de carga son liberados térmicamente con relativa facilidad. Esta liberación ocurre dentro de un estado excitado, muy a menudo en la banda correspondiente, es decir, los electrones son liberados en la banda de conducción y los agujeros en la de valencia. Mientras que los electrones y los agujeros, en sus respectivos centros de recombinación, permanecen en sus sitios y su papel en el proceso de recombinación es más pasivo, ya que se recombinan con los portadores de carga de signo opuesto, teniendo en cuenta que estos últimos están libres de moverse o se encuentran en la vecindad, y por lo tanto son elevados a un estado excitado mediante una transición permitida. Para simplificar la explicación del proceso, la mayoría de los autores<sup>(9)</sup> considera trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, sin embargo, debe tenerse en cuenta que existe la misma probabilidad de que ocurra el proceso simétrico; es decir, que los agujeros sean liberados de sus trampas y se recombinen con los electrones en centros de recombinación.

Asumiendo trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, y suponiendo que a una temperatura constante ( $T$ ) se tienen  $n$  electrones excitados, existen dos mecanismos de transición radiativa posibles:

**Cinética de primer orden.** La recombinación es el proceso dominante sobre el reatrapamiento; por lo tanto, el número de electrones excitados tiene una probabilidad constante de disminuir; entonces, si,  $p$  denota la probabilidad de que un portador de carga escape de su trampa, y  $n$ , la concentración de portadores de carga retenidos en las trampas, se tiene:

$$p = \frac{-dn/dt}{n} \quad \text{o sea} \quad \frac{dn}{n} = -p dt \quad (1)$$

Entonces,  $n$  decae exponencialmente:

$$n = n_0 e^{-\rho t} \quad (2)$$

La intensidad de la TL está relacionada con la razón de cambio de la concentración de electrones en sus estados excitados, porque es la recombinación de los electrones la que provoca la emisión de luz. Además la eficiencia en la emisión de luz, es menor que la unidad; así:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad \text{donde} \quad c < 1 \quad (3)$$

Entonces  $I$  también decae en forma exponencial; por lo que tomando  $c = 1$ , para simplificar, se tiene:

$$I = n_0 \rho e^{-\rho t} \quad (4)$$

Las condiciones iniciales  $I = I_0$  para  $t = 0$ , implican  $I_0 = n_0 \rho$ ; entonces, para una cinética de primer orden:

$$I = I_0 e^{-\rho t} \quad (5)$$

**Cinética de segundo orden:** En este caso, la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte reatrapamiento.

$$\rho = - \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad \text{o} \quad \frac{dn}{n^2} = - \rho dt \quad (6)$$

Por lo tanto,  $n$  decae en forma hiperbólica

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \rho t} \quad (7)$$

La ecuación de decaimiento de la luminiscencia está dada entonces por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c \rho n^2 \quad (8)$$

Tomando las condiciones iniciales  $I = I_0$  para  $n = n_0$  y  $c = 1$  se obtiene:

$$I = \frac{I_0}{(1 + ct)^2} \quad \text{donde} \quad ct = (I_0 \rho)^{1/2} \quad (9)$$

El método experimental que nos permite saber si el orden de la cinética es uno, dos o intermedio, se basa en las propiedades de simetría de la curva TL expresadas éstas por una combinación de la temperatura del pico,  $T_m$ , y dos temperaturas,  $T_1$  y  $T_2$ , a cada lado de  $T_m$  correspondientes a la mitad de la intensidad del pico. La simetría se puede medir por medio del llamado factor de simetría<sup>(14)</sup>,  $\mu_0$ , definido como  $\mu_0 = \frac{b}{\omega}$  donde  $b = T_2 - T_m$  y  $\omega = T_2 - T_1$  como lo muestra la figura 11. Chen<sup>(15)</sup>, propuso caracterizar un pico de primer orden por un valor de  $\mu_0 = 0.42$  y de segundo orden por  $\mu_0 = 0.52$ . Balarin<sup>(16)</sup> sugirió un tratamiento ligeramente diferente, definiendo el factor de simetría como  $\mu_0' = \frac{b}{\tau}$  donde  $\tau = T_m - T_1$ , el cual deberá ser  $\mu_0' = 0.7$  para primer orden y  $\mu_0' = 0.8$  para segundo orden.

Chen calculó numéricamente el valor de  $\mu_0$ , para el caso de una cinética de orden general, en función del orden de la cinética<sup>(17)</sup>. Obteniendo una gráfica que permite determinar el orden de la cinética conociendo el valor de  $\mu_0$ .

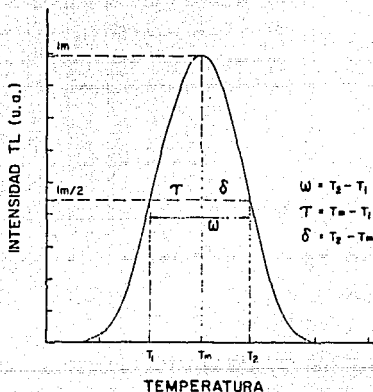


FIG. 11 PARAMETROS DE LA FORMA DE LA CURVA

### Teoría de la curva termoluminiscente

Como se dijo antes, si se traza la curva que representa la intensidad de la emisión luminosa en función de la temperatura, la cual es característica de cada material TL, se obtiene la llamada curva TL.

Considerando una cinética de primer orden, el modelo cinético que permite determinar los diferentes parámetros de las trampas<sup>(10)</sup> se basa en las hipótesis siguientes:

- Los portadores de carga son los electrones.
- Existe un sólo nivel de trampas.
- No existe recombinación directa entre las trampas y los centros luminiscentes.
- La duración de la vida de los portadores de carga en la banda de conducción es finita.
- No existe extinción térmica (la probabilidad  $p_n$  de recombinación no radiativa no cambia con la temperatura); es decir:

$$n = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} \quad (10)$$

- La probabilidad de que un electrón vuelva a ser capturado por una trampa es nula.

La distribución estadística de los electrones atrapados en estados metaestables se puede considerar como una distribución en equilibrio; es decir, como una distribución de Boltzmann. Por lo tanto, la probabilidad,  $p$ , de que un portador de carga escape de la trampa está dada por:

$$p = s \cdot e^{-E/kT} \quad (11)$$

donde:

$s$  = factor de frecuencia ( $s^{-1}$ )

$E$  = energía de activación o profundidad de la trampa (eV)

$T$  = temperatura (K)

$k$  = constante de Boltzmann

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$$

la rapidez con que se liberan los electrones es:

$$\frac{dn}{dt} = -np \text{ es decir, } \frac{dn}{dt} = -nse^{-E/KT} \quad (12)$$

donde:

$n$  = concentración de portadores de carga retenidos en las trampas

La intensidad de la luz emitida,  $I$ , es proporcional a la rapidez de recombinación radiativa; es decir, teniendo en cuenta las hipótesis mencionadas antes, a la rapidez de liberación de los electrones.

$$I = -c \frac{dn}{dt} = csne^{-E/KT} \quad (13)$$

De (12) se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -se^{-E/KT} dt \quad (14)$$

Si se eleva la temperatura del material TL a una velocidad lineal  $\beta$ , se tiene:

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{o} \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (15)$$

Sustituyendo  $dt = \frac{dT}{\beta}$  en la ecuación (14) e integrando, se tiene:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/KT} dT \quad (16)$$

$$n = n_0 \exp \left[ - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/KT} dT \right] \quad (17)$$

Esta expresión representa la variación de la densidad de portadores de carga atrapados en función de la temperatura. Si se sustituye en la ecuación (13) se obtiene una representación de la curva TL para un nivel único de atrapamiento (un pico en la curva TL).

$$I = c n_0 s e^{(-E/kT)} \left[ \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT')} dT'\right) \right] \quad (18)$$

Para segundo orden, se supone que existe un fuerte reatrapamiento, entonces:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^2 e^{-E/kT} \quad (19)$$

$$s' = \frac{s}{n_0} \quad (cm^3 \cdot s^{-1}) \quad (20)$$

$$I(t) = s n_0 e^{-E/kT} \left[ 1 + s/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right]^{-2} \quad (21)$$

Considerando una cinética de orden general se obtiene:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^b e^{-E/kT} \quad (22)$$

$$s' = \frac{s}{n_0^{b-1}} \quad (cm^3^{3(b-1)} \cdot s^{-1}) \quad (23)$$

entonces:

$$I = s n_0 e^{-E/kT} \left[ (b-1)s/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (24)$$

La primera exponencial es responsable del crecimiento inicial de la señal y representa la aceleración en la rapidez de liberación de portadores de carga a medida que aumenta la temperatura.

La segunda exponencial se origina del decrecimiento de la señal a consecuencia de la disminución en la densidad de portadores de carga en las trampas.

Por lo general, una curva TL está constituida por varios picos TL correspondientes cada uno a un tipo diferente de trampa, donde las trampas más profundas son excitadas a temperaturas más elevadas. Sin embargo, la función que establece la ley de variación de la intensidad, puede ser descompuesta en curvas elementales similares a la de la ecuación (24), ya sea aislando los picos por métodos físicos<sup>(19)</sup> o mediante métodos numéricos<sup>(20-23)</sup>.

### **Espectros de emisión, excitación y absorción fluorescentes**

La obtención del espectro de emisión tiene como propósito determinar las bandas de emisión fluorescentes en un determinado material, para lo cual se hace incidir luz de longitud de onda fija que se sabe excita el sistema; posteriormente, mediante un sistema de detección se determina la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda.

Una vez conocidas las bandas de emisión del material se procede a determinar que longitud de onda las excitan, para lo cual se fija el monocromador del sistema de detección en el valor de la longitud de onda de uno de los picos de emisión y se efectúa la excitación de la muestra variando la longitud de onda de la luz de excitación.

La obtención de los espectros de absorción óptica se fundamenta en la ley de Beer la cual establece que el debilitamiento de un haz luminoso de intensidad  $I_0$  al atravesar un espesor  $x$  obedece a la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (25)$$

donde:

$\alpha$  = coeficiente de absorción óptica ( $\text{cm}^{-1}$ )

$I_0$  = intensidad inicial del haz antes de atravesar la muestra (a.a.)

Si se define la densidad óptica como:

D.O. =  $\ln I_0/I$ ; entonces D.O. =  $\alpha x$

### **Dosimetría Termoluminiscente**

En un material TL, el número de recombinaciones radiativas es proporcional al número de iones atrapados y por lo tanto, al número de pares "electrón-agujero", creados por ionización. En definitiva, la luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por la sustancia TL. Además, se ha demostrado que, tanto el área bajo un pico TL como la amplitud del mismo, a una rapidez de calentamiento constante, son proporcionales al número total de iones capturados en



las trampas; por lo tanto, el área bajo la curva TL es representativa de la energía luminosa liberada. Esta propiedad es utilizada por la mayoría de los lectores TL comerciales en los que las medidas se efectúan a partir de la emisión total de uno o varios picos de la curva TL.

Esto hace que los materiales TL puedan utilizarse como dosímetros en el intervalo en que su respuesta es lineal con respecto a la dosis absorbida.

## CAPITULO 2

# METODOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE LAS TRAMPAS

## Introducción

La posición y forma de los picos en la curva TL dependen de diversos parámetros que caracterizan a los estados energéticos de atrapamiento. Entre los parámetros más importantes se encuentran: la energía térmica necesaria para liberar a los electrones o agujeros atrapados, conocida como energía de activación o profundidad de la trampa ( $E$ ), el factor de frecuencia ( $s$ ) y el orden de la cinética de recombinación ( $b$ ).

Existen varios métodos experimentales para determinar estos parámetros. Sin embargo, los más apropiados son aquellos que se basan en el análisis de la curva TL<sup>(13,24)</sup>.

### Métodos para determinar los parámetros

El primer método para estimar la energía de activación a partir de la curva TL fue propuesto por Urbach<sup>(3)</sup> quien encontró en forma empírica una estimación razonable para el valor de  $E$  en eV mediante la ecuación  $E = Tm/500$  donde  $Tm$  es la temperatura del máximo del pico TL y está expresada en K.

La mayoría de los métodos que se basan en la forma del pico TL requieren de una curva TL con un solo pico. Puesto que la mayoría de las curvas que encontramos en la práctica presentan varios picos, es necesario aislar cada pico particular de sus vecinos antes de iniciar el análisis.

El método experimental más conveniente para el aislamiento de un pico TL es aquel propuesto por Hoogenstraaten<sup>(19)</sup>, que consiste en borrar por medio de tratamientos térmicos apropiados todos los picos que preceden a aquel que se quiere aislar. De esta manera, cada pico TL se puede analizar individualmente determinando los valores de  $E$ , de  $s$  y el orden de la cinética.

Se han propuesto diversos métodos de análisis para las curvas TL, éstos se basan en algunas características de la curva como su forma, o su manera de aparecer o decaer en el tiempo.

En este trabajo, para determinar los parámetros del LiF:Mg,Cu,P se utilizó el método de deconvolución. El *software* se desarrolló en el ININ<sup>(23)</sup>.

### Método de Deconvolución

La deconvolución es un método general que permite el ajuste de una curva compleja, como la suma de componentes elementales. Este método puede aplicarse en particular a curvas TL de varios picos.

La deconvolución presenta también la ventaja de que permite la evaluación simultánea de los parámetros de los picos TL sin ningún tratamiento térmico posterior. Además, con este método es posible la optimización de algunas características fundamentales de un sistema TL.

El principal problema que se presenta a dosis bajas para mejorar la razón señal a ruido es la substracción del fondo y consecuentemente conseguir la máxima precisión en la evaluación del umbral de detección.

La deconvolución permite no sólo reducir la dosis mínima detectable hasta por un factor de 10, sino que también hace innecesaria una segunda lectura para evaluar el fondo que ha de restarse (fondo del equipo + fondo del dosímetro), lo que significa un considerable ahorro de tiempo. Además la determinación completa de los picos, combinada con la dependencia sobre la calidad de la radiación (transferencia lineal de energía), hace posible también determinar los componentes del espectro de radiación.

Entre los diversos trabajos acerca de la deconvolución de la curva TL, el de Horowitz et al. es de particular interés<sup>(20)</sup>. En este se asume, que cada pico de la curva TL está descrito por la ecuación aproximada:

$$I_i = I_{mi} \exp \left[ 1 + \left( \frac{\Delta T_i E_i}{k T_{mi}^2} \right) - \exp \left( \frac{\Delta T_i E_i}{k T_{mi}^2} \right) \right] \quad (26)$$

donde:

$$\Delta T_i = T - T_{mi}$$

$E_i$  = energía de activación para el  $i$ -ésimo pico

$T_{mi}$  = temperatura correspondiente a la máxima intensidad del  $i$ -ésimo pico

Se supone además, que todos los picos siguen una cinética de primer orden. La ecuación de la curva compuesta es:

$$Y(T) = \sum_i I_i(T) + A + B e^{(CT)} \quad (27)$$

donde la suma se extiende sobre todos los picos que componen la curva TL.  $A$ , es una constante que depende del fondo del equipo y del fondo del dosímetro; y el término exponencial se refiere a la contribución TL en la región infrarroja. En general, si se obtienen  $N(x, y)$  puntos experimentales con  $i = 1, 2, \dots, N$ , relacionados entre sí por una función  $Y$  con  $p$  parámetros  $j = 1, 2, \dots, p$  y considerando  $x$  como la variable independiente, se tiene:

$$Y(x) = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p) = f(x, \bar{\alpha}) \quad (28)$$

El parámetro que se debe hacer mínimo es

$$Q = \sum_i [Y_i - f(x_i, \bar{\alpha})]^2 \quad (29)$$

el cual corresponde a la solución de un sistema no lineal de grado p

$$\frac{\delta Q}{\delta \alpha_j} = \sum_i [Y_i - f(x_i, \bar{\alpha})] \frac{\delta f(x_i, \bar{\alpha})}{\delta \alpha_j} = 0 \quad (30)$$

o

$$\phi_j(\bar{\alpha}) = \frac{\delta Q}{\delta \alpha_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (31)$$

Para resolver este sistema, Horowitz et al. usaron el método iterativo de Newton-Rapson para un conjunto de ecuaciones no lineales. Este método se basa en la expansión de cada  $\phi_j(\bar{\alpha})$  en series de Taylor alrededor del valor inicial  $\alpha_0$  atribuido al parámetro  $\alpha$ , truncándola después del término de primer orden.

Este método resulta efectivo sólo si el valor inicial dado al parámetro  $\bar{\alpha}$  es cercano a la solución real, en otra forma no existe convergencia.

Por el contrario, si se selecciona el método de la  $\chi^2$  sí existe convergencia, aunque muy lentamente. Horowitz et al. hicieron una modificación al método de Newton-Rapson insertando un parámetro  $\alpha \gg 1$  y  $\alpha \ll 1$  que corresponden respectivamente a los métodos de  $\chi^2$  y Newton-Rapson. Variando los valores de  $\alpha$  en forma conveniente se puede obtener una convergencia óptima<sup>(21)</sup>.

La bondad de la deconvolución se puede estimar calculando el porcentaje de desviación entre los datos experimentales y los datos ajustados.

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{(Y_{fit} - Y_{exp})}{Y_{fit}} \quad (32)$$

Aunque el valor más significativo esté dado por:

$$IFOM = \frac{\sum |\Delta Y_i|}{A} \quad (33)$$

donde la suma es sobre todos los canales y A es la integral de la curva ajustada.

Por este método se pueden estimar los valores de  $E_i$  para curvas de hasta ocho picos TL y se puede aplicar a curvas de formas muy complejas. Sin embargo, presenta los siguientes inconvenientes:

- El uso de una fórmula aproximada para describir la emisión TL (el único parámetro para cada pico es la energía de activación del nivel de atrapamiento correspondiente).

- La necesidad de algunas características de los picos como  $T_m$ ,  $\theta$  /  $m_i$  que algunas veces son difíciles de estimar.

- La estricta conexión entre la convergencia del ajuste y la elección de los parámetros iniciales de los cuales depende el método de Newton-Rapson.

Partiendo de la misma descripción física usada por Horowitz et al. se puede aplicar la técnica de deconvolución a curvas TL complejas como la expresada por la ecuación 27, donde cada componente está descrita por la ecuación correspondiente a un pico TL de orden general<sup>(26)</sup>.

$$I_i(T) = s'_i n_0^{b_i} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{s_i^{(b_i-1)} n_{0i}^{(b_i-1)}}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_i}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b_i}{b_i-1}} \quad (34)$$

donde:

$s'_i$  = factor pre-exponencial ( $cm^{-2(b_i-1)} \cdot s^{-1}$ )

$b_i$  = orden de la cinética

$n_{0i}$  = concentración de electrones atrapados inicialmente ( $cm^{-3}$ )

$E_i$  = energía de activación (eV)

Aunque esta fórmula no es aplicable al caso de primer orden ( $b = 1$ ) porque sería divergente, se puede considerar el límite cuando  $b \rightarrow 1$  entre los valores posibles de b.

La integral que aparece en la ecuación 34, puede ser calculada o bien ser aproximada por una serie asintótica<sup>(26)</sup>.

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \sim \left[ T' \exp(-E/kT') \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{kT'}{E} \right)^n (-1)^{n-1} n! \right]_{T_0}^T \quad (35)$$

Basándose en la ecuación 27, se aplica el método de los mínimos cuadrados, para lo cual se puede aplicar la subrutina MINUIT; con lo que es posible buscar el mínimo de una función multidimensional haciendo mínima la  $\chi^2$  de la siguiente relación:

$$\sigma^2 = \sum_T \frac{[Y(T)_{\text{exp}} - Y(T)]^2}{\sigma^2(T)} \quad (36)$$

donde:

$Y(T)_{\text{exp}}$  = valor experimental de la intensidad TL a la temperatura T

$Y(T)$  = valor esperado para  $Y(T)_{\text{exp}}$

$\sigma^2(T)$  = valor esperado de la varianza

En virtud de que los datos experimentales se ajustan a una distribución de Poisson con media  $\mu > 10$ , ésta se puede aproximar a una gaussiana y por lo tanto es posible aplicar el método de los mínimos cuadrados. Entonces la varianza se puede expresar como:

$$\sigma^2(T) = Y(T) \quad (37)$$

Una representación gráfica se puede obtener graficando la función:

$$\chi(T) = \frac{Y(T)_{\text{exp}} - Y(T)}{Y^{1/2}(T)} \quad (38)$$

La cual es una variable normal con un valor esperado de cero y una desviación estándar de uno.

Esta técnica tiene como ventajas las siguientes:

- Es posible estimar todos los parámetros de los picos en la curva TL, incluso el orden de la cinética, usando la fórmula general que describe el proceso físico.
- No se requiere un conocimiento previo de los parámetros geométricos de los picos.
- Aunque existe una limitación en el número de picos que pueden ser analizados ( ocho ), este es suficiente para la mayoría de los materiales TL.

Las limitaciones de la técnica de decidir a las subacciones efectuadas para describir el comportamiento físico como campo conservativo que se define  $\Gamma$  es una combinación lineal de componentes independientes, relaciones que todos los coeficientes de diferenciación son iguales a la unidad, que no existe correspondencia entre la derivación de un tipo determinado de comportamiento y la correspondencia a otro tipo.



## CAPITULO 3

# CARACTERISTICAS DOSIMETRICAS DE UN MATERIAL TERMOLUMINISCENTE

## Introducción

Cualquier material que sea útil en dosimetría termoluminiscente debe presentar ciertas características básicas tales como: una curva TL adecuada, buena sensibilidad, bajo umbral de detección, respuesta lineal en función de la dosis, respuesta independiente de la energía, desvanecimiento bajo, buena reproducibilidad, etc. En seguida se analizan cada una de estas características.

## Curva termoluminiscente

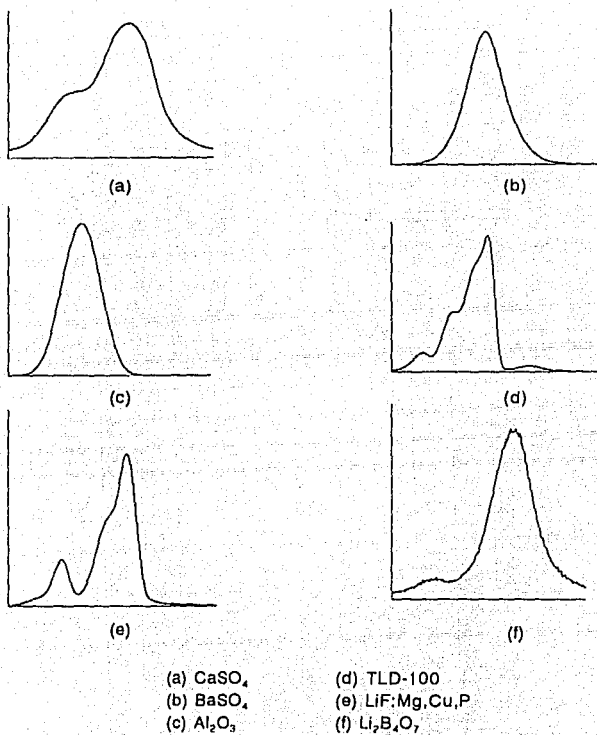
Se utiliza el término curva termoluminiscente (curva TL), para indicar la representación gráfica de la cantidad de luz emitida (intensidad TL) en función de la temperatura o del tiempo. Este patrón de luminiscencia en función de la temperatura, es característico de cada material TL y puede presentar uno o varios máximos, llamados picos TL, en proporción a la concentración de los distintos tipos de trampas presentes.

La aparición de picos TL a bajas temperaturas, indica que existen trampas en estados metaestables de baja energía, que se desocuparán fácilmente a temperatura ambiente en un corto tiempo; o bien, proporcionando al material un tratamiento térmico a baja temperatura. Una curva TL con picos (de preferencia uno solo) entre 150°C y 250°C, será la más apropiada para dosimetría, por lo que, aquellos materiales cuya curva TL presente picos a temperaturas muy bajas o muy elevadas, será inconveniente. Así mismo, una curva TL cuyos picos no están bien definidos, dificulta la selección del punto final de integración de la luminiscencia<sup>(27)</sup>. La figura 12 presenta las curvas TL típicas de los materiales TL más comunes.

La forma de la curva TL puede ser alterada por diversos factores. Así, es común que, en la mayoría de los materiales TL, las variaciones en los niveles de exposición produzcan cambios en su forma, debido a que no todas las trampas se saturan a la misma exposición. Así mismo, un tratamiento térmico, previo a la lectura, también modificará su forma.

## Sensibilidad

La sensibilidad de un material TL puede definirse como la cantidad de luz emitida por el material por unidad de exposición a la radiación, y está determinada por su eficiencia TL intrínseca ( $\eta$ ), la cual representa la proporción de la energía absorbida que se transforma en fotones luminosos.



**FIG. 12 CURVAS TL TIPICAS DE LOS DTL MAS COMUNES**

La determinación de este parámetro es muy complicada ya que depende de las características del equipo lector, tales como la respuesta espectral del tubo fotomultiplicador (TFM), el coeficiente de amplificación electrónica, etc. y de las características físicas del material TL, especialmente de su transparencia óptica.

La sensibilidad de un material TL puede incrementarse al introducir un elemento extraño en la estructura cristalina del compuesto original, el cual funciona como activador del fenómeno.

Por consiguiente, la sensibilidad de un material TL es válida sólo para el equipo y a las condiciones a las cuales se determinó. Generalmente esta propiedad se verifica considerando al TLD-100 como referencia.

### **Umbral de detección**

El umbral de detección de la respuesta de un material TL puede ser definido como la dosis más pequeña que puede ser medida significativamente, respecto a la dosis cero de un dosímetro no irradiado. Esta luminiscencia puede confundirse con la luminiscencia espuria observada en algunos materiales por posibles efectos de superficie; por lo que es conveniente, utilizar atmósfera inerte al efectuar las lecturas para eliminar dicha luminiscencia espuria.

Es más importante determinar el umbral de detección que la dosis mínima detectable ya que éste depende no sólo de la sensibilidad del material utilizado sino también de un cierto número de fenómenos parásitos que intervienen en la aparición de una predosis aparente; éstos son:

- La corriente oscura del TFM.
- La emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento.
- La emisión triboluminiscente.
- El fondo remanente.

La corriente oscura del fotomultiplicador se puede disminuir mediante el uso de un sistema electrónico de compensación, seleccionando un TFM con baja corriente de fondo y enfriándolo. Para hacer mínima la acción parásita de la emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento, se pueden tomar las siguientes acciones.

- Limitar la superficie emisora mediante un diafragma.
- Usar filtros ópticos apropiados.
- Seleccionar un TFM que tenga baja eficiencia para detectar emisión infrarroja.

El fenómeno de tribotermoluminiscencia es inducido al frotarse los cristales unos contra otros ya que las tensiones superficiales creadas liberan su energía en la forma de emisión luminiscente durante el calentamiento.

El polvo microcristalino presenta una tribotermoluminiscencia más importante que los dosímetros sinterizados. Para eliminar este fenómeno, se debe evitar la presencia de oxígeno sobre la superficie de la muestra. Esto se logra efectuando las mediciones en una atmósfera inerte como Argón o Nitrógeno.

El fondo remanente se debe al hecho de que durante el proceso de lectura las trampas no se desocupan en su totalidad ya que no es conveniente elevar demasiado la temperatura de la plancheta. Por esto, es preferible regenerar los materiales TL mediante un tratamiento térmico de borrado que permita eliminar completamente la información anterior.

Tomando en cuenta los parámetros anteriores, tanto inherentes al material TL como al equipo de lectura, se puede determinar el umbral de detección. Por lo general se admite que el umbral de detección sea igual a 1.5 veces la lectura de un dosímetro sin irradiar (1.5 veces la dosis cero).

#### **Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida**

La curva de respuesta de un material TL en función de la dosis absorbida comprende por lo general tres regiones: lineal, supralineal y de saturación.

La región lineal es la más interesante porque en ella se efectúan las medidas con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales espurias mencionados anteriormente los cuales alteran la precisión de las mediciones.

Para fines prácticos, es conveniente utilizar la región lineal, o bien aquella en la que se produzca una línea recta en escala logarítmica, para simplificar la calibración y uso del material en dosimetría<sup>(27)</sup>.

En la región de supralinealidad, la sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis absorbida. El origen de este fenómeno aún no está bien determinado y puede ser diferente según el material TL considerado<sup>(28-32)</sup>.

Si bien la sensibilidad de los materiales TL es superior en la zona supralineal, la precisión de las mediciones es inferior a la que se obtiene en la zona lineal. Esto se debe a la necesidad de introducir un factor de corrección, el cual genera errores suplementarios, y que varía notablemente con la transferencia lineal de energía de la radiación<sup>(29)</sup>.

La zona de saturación se alcanza cuando todas las trampas están ocupadas, presentándose un fenómeno de inversión de la sensibilidad, consecutivo a la coloración de los cristales y a la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la irradiación.

Para la mayoría de los materiales TL, esta inversión se presenta entre  $10^4$  y  $10^6$  Gy. Es evidente que las mediciones efectuadas en la vecindad de este punto implicarán un error demasiado grande.

Debe hacerse notar que el tratamiento térmico de regeneración aplicado a un material TL irradiado hasta la zona de saturación no le restituye sus propiedades iniciales. Por tal motivo, es recomendable no utilizar nuevamente un material TL que haya sido expuesto a dosis altas de radiación.

### Respuesta termoluminiscente en función de la energía y del tipo de radiación

#### Radiación electromagnética

La figura 13 muestra la respuesta teórica de diversos materiales TL en función de la energía de la radiación electromagnética incidente, para una dosis absorbida en aire de 10 mGy. En la zona inferior a 150 keV predomina el efecto fotoeléctrico ya que el coeficiente másico de absorción de energía varía considerablemente en función de la energía de los fotones y del número atómico efectivo del material considerado. Por esta razón, los materiales compuestos por elementos de número atómico bajo, presentan una respuesta que varía poco con la energía de la radiación. Materiales tales como el BeO,  $Li_2B_4O_7$ , y LiF resultan de particular interés porque su respuesta en función de la energía es prácticamente constante; por lo que se dice que estos materiales son equivalentes al tejido.

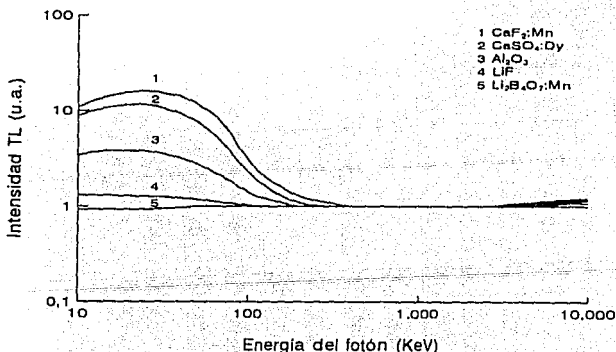


FIG. 13 RESPUESTA TL EN FUNCION DE LA ENERGIA DE LA RADIACION

Los materiales cuyo número atómico efectivo es alto como el  $\text{CaSO}_4$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan una sensibilidad muy alta a bajas energías<sup>[33]</sup>.

#### **Partículas directamente ionizantes**

La respuesta de materiales TL frente a partículas con transferencia lineal de energía (TLE) baja, es independiente tanto del tipo de partícula como de la energía de ésta<sup>[34]</sup>. La variación de esta respuesta con la TLE es función de la distribución espacial de la densidad de energía de ionización alrededor de la trayectoria de la partícula incidente<sup>[35]</sup>.

#### **Neutrones rápidos**

La respuesta de los materiales TL a neutrones rápidos es muy baja; por este motivo no se les emplea para detectarlos en forma directa. Sin embargo, se han hecho tentativas para aumentar su sensibilidad:

- Adicionándole un difusor hidrogenado para generar protones de retroceso, tales como polietileno<sup>[36]</sup> o alcohol<sup>[37]</sup>.
- Termalizando los neutrones rápidos.

Estas técnicas son aplicables solo para haces de neutrones rápidos que tengan un fondo muy bajo de radiación electromagnética; porque de lo contrario, baja mucho el rendimiento y se necesita de una cantidad exagerada de mediciones que en ocasiones resultan inútiles.

#### **Neutrones térmicos**

La presencia del  $^6\text{Li}$  o del  $^{10}\text{B}$ , o la posibilidad de incorporarlos como impurezas, proporcionan una sección eficaz alta para neutrones térmicos, lo que hace que la TL se pueda utilizar para la detección de este tipo de partículas.

Esta propiedad permite también detectar neutrones rápidos previamente termalizados como en los casos siguientes:

- Esferas de Bonner: para la espectrometría.
- Difusión dentro del cuerpo humano: para la dosimetría.

Por el contrario, para la dosimetría de radiación electromagnética en presencia de neutrones térmicos es recomendable usar un material TL que no contenga  $^6\text{Li}$  ni  $^{10}\text{B}$ ; mientras que, para la dosimetría de neutrones en un campo mezclado es conveniente utilizar dos materiales TL, uno sensible a los neutrones y el otro insensible a ellos<sup>[38]</sup>.

## Desvanecimiento

Después de exponer un material TL a la radiación ionizante, la medida latente de la dosis absorbida se relaciona con el número de portadores de carga que permanecen en los diferentes niveles de atrapamiento. La liberación no intencional de estos entes móviles antes del proceso de lectura, se denomina desvanecimiento. Este puede deberse a la liberación de los portadores de carga estimulada por medios térmicos, ópticos o por una combinación de ambos. Durante el desvanecimiento térmico la probabilidad de que un portador de carga (electrón o agujero) pase de un estado excitado metaestable a un estado no metaestable está dada por la relación (ver capítulo I):

$$p = s e^{(-E/KT)} \quad (39)$$

donde:

$p$  = probabilidad de la transición.

$s$  = factor de frecuencia (característico del centro que determina la velocidad intrínseca de liberación).

$E$  = energía de activación.

$k$  = constante de Boltzmann.

$T$  = temperatura.

La duración promedio de la permanencia de los portadores de carga en las trampas se relaciona con el período  $T_{1/2}$  del fenómeno, (el tiempo necesario para que la mitad de los portadores de carga sufran la transición) y están dados por:

$$T_{1/2} = 0.693 p^{-1} \quad \theta = \frac{1}{p} = \frac{T_{1/2}}{0.693} \quad (40)$$

Un desvanecimiento térmico alto, generalmente está indicado por la presencia de un pico TL a baja temperatura o por un pico demasiado ancho con una componente a baja temperatura.

La exposición de un material TL irradiado a fotones de luz visible o UV puede ocasionar desvanecimiento de su respuesta ya sea por una pérdida y/o una redistribución de los portadores de carga atrapados. Por tal motivo, para prevenir el desvanecimiento es conveniente guardar los dosímetros irradiados en lugares donde la temperatura ambiente no sea muy alta y protegidos de la luz.



En algunas ocasiones es conveniente provocar intencionalmente el desvanecimiento de los picos de baja temperatura, sometiendo el material TL a tratamientos térmicos a baja temperatura con el propósito de estabilizar su respuesta.

### **Reproducibilidad**

La reproducibilidad de un dosímetro TL significa, idealmente, que debe obtenerse siempre la misma lectura al irradiar un mismo dosímetro a la misma dosis un determinado número de veces, borrándolo térmicamente en cada ocasión.

Un material TL óptimo para dosimetría debe tener una reproducibilidad no mayor de 4%DS después de repetir hasta diez o doce ciclos continuos de tratamiento de borrado térmico, irradiación y lectura de los mismos dosímetros.

### **Influencia de las condiciones ambientales**

#### **Temperatura**

La temperatura tiene un efecto directo sobre la estabilidad de la información contenida en un material TL. Si los detectores son irradiados o mantenidos a una temperatura superior a la ambiente deberán seleccionarse materiales con trampas más profundas que serán los que presenten mayor estabilidad a altas temperaturas.

#### **Humedad**

La humedad ambiente altera la superficie de algunos cristales y modifica su transparencia y por consiguiente su sensibilidad. Este fenómeno es importante para algunos materiales TL higroscópicos como el  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . La tabla 1, hace referencia a la solubilidad de algunos de los materiales TL más comunes:

#### **Efecto de la luz**

La acción de la luz sobre un material TL se puede manifestar de dos maneras:

- Aumento de la señal de fondo, cuando la energía absorbida es suficiente para hacer que los portadores de carga llenen algunas trampas. Es el caso, por ejemplo, del  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  o del  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  en los que la exposición prolongada a la luz natural produce un incremento apreciable en el fondo<sup>(39, 40)</sup>.
- Desvanecimiento de la información por estimulación óptica de los portadores de carga retenidos en las trampas. Este fenómeno es particularmente importante en algunos materiales TL como el  $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$ .

Por lo general, los materiales TL deben mantenerse protegidos de la luz y sólo sacarlos de sus contenedores en el momento de efectuar las mediciones.

TABLA 1 SOLUBILIDAD DE LOS MATERIALES TL MAS COMUNES

| MATERIAL TL                    | SOLUBILIDAD   |
|--------------------------------|---|
| LIF                            | 0.027% en agua fría   |
| CaF <sub>2</sub>               | 0.00016% en agua fría   |
| CaSO <sub>4</sub>              | 0.02% en agua fría, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.              |
| BaSO <sub>4</sub>              | 0.024 en agua fría  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | insoluble   |
| BeO                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> conc. |

#### Requisitos que debe cumplir un material termoluminiscente para dosimetría

Un material TL para uso dosimétrico debe combinar varias características que limitan la elección a sólo algunos compuestos. Las principales propiedades deseables de un material TL para usarse en dosimetría son:

- Alta concentración de electrones y/o agujeros y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.

- Estabilidad de las trampas suficiente para no provocar desvanecimiento indeseable aun en largos períodos de almacenamiento a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente mayores; tales como lugares tropicales o desérticos; o como en el caso de los usos médicos, a la temperatura del cuerpo humano (37°C).

- Un espectro de emisión al cual respondan bien la mayoría de los tubos fotomultiplicadores, y tal que interfiera lo menos posible con la emisión infrarroja del material TL y sus alrededores (entre 350 a 600nm).

- El pico principal en su curva TL esté entre 180 y 250°C; ya que a mayor temperatura la emisión infrarroja de la muestra caliente y del portamuestras interfieren con las mediciones para dosis bajas.

- Una distribución de trampas que no complique el proceso de evaluación por la presencia de picos de muy baja o muy alta temperatura.

- Resistencia ante agentes ambientales perturbadores de la respuesta, tales como: luz, temperatura, humedad, solventes orgánicos, humos y gases.

▪ Su respuesta debe ser lineal en un amplio intervalo de dosis y prácticamente independiente de la energía de la radiación.

▪ Fácil de manipular, no tóxico, barato, que no se deteriore con el tiempo, que no presente triboluminiscencia, etc.

## **CAPITULO 4**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## Reactivos

Acido fluorhídrico (50%), HF  
Cloruro de litio anhidro, LiCl  
Agua bidestilada  
Etanol (95%)  
Cloruro de magnesio hexahidratado,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$   
Cloruro de cobre,  $CuCl_2$   
Fluoruro de cobre,  $CuF_2$   
Fosfato de amonio,  $(NH_4)_2HPO_4$

## Material

Vasos de precipitados de 100 ml  
Vasos de teflón de 500 ml  
Pipetas de 1 y 10 ml  
Crisoles de plata de 10 ml  
Crisoles de platino de 30 y 50 ml  
Probetas de teflón 100 ml  
Centrífuga con tubos de teflón  
Parrilla eléctrica con agitador magnético  
Estufa eléctrica  
Mufla eléctrica  
Horno eléctrico  
Termómetros

## Equipos de lectura

Analizador de termoluminiscencia Harshaw 2080  
Analizador de termoluminiscencia Harshaw 4000

## Fuentes de radiación

Irradiador J.L. Sheper & Associates, Mod. 2.8-6B Calibrator ( $1.2Ci$  de  $^{137}Cs$ ;  $3.71$   $mGy \cdot h^{-1}$ ).  
Irradiador Vickrad 220 ( $5.9$  TBq de  $^{60}Co$ ;  $120.4$   $Gy \cdot h^{-1}$ ).  
Irradiador Beta Patrón Secundario PTB ( $1850$  MBq de  $^{90}Sr/^{90}Y$ ;  $475$   $\mu Gy \cdot s^{-1}$  a  $30$  cm;  $74$  MBq de  $^{90}Sr/^{90}Y$ ;  $157$   $\mu Gy \cdot s^{-1}$  a  $30$  cm).  
Irradiador alfa con una afluencia de  $1218$   $\alpha / s$  ( $4.9$  KBq de  $^{238}Pu$ ;  $132$  nCi).

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico sin ninguna purificación.

## Introducción

Los principales materiales TL que existen, pueden dividirse en dos grupos: los materiales de número atómico efectivo bajo y respuesta prácticamente independiente de la energía, pero de baja sensibilidad a la radiación, tales como  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{BeO}$ , etc., y aquellos que tienen muy alta sensibilidad pero con un número atómico efectivo alto y respuesta dependiente de la energía, a bajas energías ( $E < 150 \text{ keV}$ ), como  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.

En la tabla 2 se enlistan algunos de los materiales TL de uso más común para dosimetría.

TABLA 2 MATERIALES TL DE USO MAS COMUN

| Equivalentes al tejido            |                  | No Equivalentes al tejido |                  |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| DTL                               | Nombre comercial | DTL                       | Nombre comercial |
| $\text{BeO}$                      | Thermalox 995    | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ |                  |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ |                  | $\text{Al}_2\text{O}_3$   |                  |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7$          |                  | $\text{CaF}_2$            | TLD-200          |
| $\text{LiF}$                      | TLD-100          | $\text{CaSO}_4$           | TLD-300          |
| $^7\text{LiF}$                    | TLD-700          |                           |                  |
| $^6\text{LiF}$                    | TLD-600          |                           |                  |

### Fluoruro de litio

El  $\text{LiF}$  es uno de los materiales TL más utilizados para aplicaciones dosimétricas porque su número atómico efectivo bajo  $Z_{\text{ef}} = 8.14$  hace que su respuesta sea prácticamente independiente de la energía de la radiación.

Los primeros estudios los realizó Daniels. Sin embargo, este trabajo se interrumpió entre 1956 y 1960, debido a las características poco deseables de este material para dosimetría<sup>(41)</sup>.

Cameron fue quien reinició esta investigación, estableciendo un método para la regeneración del  $\text{LiF}$  e inició la producción comercial de los dosímetros de  $\text{LiF}$ , conocidos como TLD-100, TLD-600 y TLD-700; dependiendo de si en la preparación se usó  $\text{LiF}$  natural o  $\text{LiF}$  enriquecido en  $^6\text{Li}$  o en  $^7\text{Li}$ , respectivamente<sup>(42)</sup>.

Un nuevo material TL de número atómico efectivo bajo, que presenta una curva TL sencilla, bajo desvanecimiento y alta sensibilidad es el LiF:Mg,Cu,P. El método de preparación de este material es descrito por Nakajima et al.<sup>(43)</sup> en la forma siguiente:

El LiF de grado especial, se mezcla con los activadores (CuF<sub>2</sub>, 0.05 mol% y MgCl<sub>2</sub>, 0.2 mol%) en agua y se le agrega ácido bórico, silicato o fosfato de amonio. Esta mezcla se coloca en un crisol de Pt y se calienta durante 30 min a 1050 °C en atmósfera de nitrógeno. Este material fundido se enfría rápidamente hasta 400 °C manteniendo esta temperatura durante 30 min, para cristalizar, se pulveriza y se tamiza seleccionando el polvo con tamaño de grano entre 80 y 200 μm.

La primera etapa de este trabajo consistió en la preparación del LiF:Mg,Cu,P de acuerdo con Nakajima et al., a partir de LiF comercial y LiF preparado en el laboratorio. Donde la fecha de preparación del primero en muchos de los casos se ignora, mientras que el preparado en el laboratorio tenía una antigüedad mayor a los dos años. Al material TL obtenido de esta forma lo llamaremos de preparaciones "normales".

La segunda etapa consistió en la preparación de este material a partir de los reactivos iniciales de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez que se ha precipitado el LiF, se lava varias veces con agua bidestilada y se seca en una parrilla eléctrica a 300 °C durante tres horas; posteriormente se incorporan los activadores (MgCl<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), en soluciones acuosas hasta alcanzar la concentración deseada. La mezcla anterior se seca durante toda la noche a 80 °C. Al día siguiente, la mezcla ya seca se coloca en un crisol de Pt y se introduce en el horno para calentarse con flujo de nitrógeno a 400 °C durante 15 min, después se incrementa la temperatura hasta 1050 °C y se mantiene a ésta durante 15 min, posteriormente se baja la temperatura rápidamente hasta 400 °C donde permanece por 15 min más. El producto así obtenido es el material TL de LiF:Mg,Cu,P, el cual se pulveriza y se tamiza con tamaño de grano entre 70 y 210 μm. A este material TL lo llamaremos de preparaciones "frescas".

La preparación de este material TL requiere de una técnica bien establecida, ya que al trabajar con HF se pueden provocar lesiones severas en el tracto respiratorio, pulmones y en la piel.

#### Calidad del material TL.

Una vez preparado el LiF:Mg,Cu,P, se debe verificar; su pureza, tamaño de grano, forma de la curva TL y sensibilidad.

El polvo debe ser totalmente blanco, libre de partículas extrañas, esto puede verificarse simplemente por inspección visual al microscopio.

El tamaño y forma de los granos del polvo se puede verificar al microscopio comparándose con el polvo de referencia (TLD-100), la mayoría de los granos deben tener un tamaño comprendido entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ <sup>(44)</sup>.

Tanto la forma de la curva TL como la sensibilidad, deberán compararse con las del TLD-100, utilizando los mismos parámetros para su evaluación.

Otras pruebas necesarias para verificar el correcto funcionamiento de un DTL son: uniformidad de respuesta, umbral de detección, equivalente de fondo, reutilización, efecto de la luz, etc.<sup>(45,46)</sup>

### Lectura de las muestras

Las lecturas TL se realizaron usando un analizador TL Harshaw modelo 2080, así como del Harshaw modelo 4000 conectado a una PC. La figura 14, muestra el diagrama a bloques de un equipo lector de TL. En el modelo 4000, tanto la señal TL como la temperatura fueron digitalizadas por medio de dos canales de una *interface* RC 232C. El *software* ejecuta las siguientes acciones:

- Forma las curvas TL, las muestra en la pantalla y las imprime en papel
- Almacena los datos en discos flexibles, necesarios para la deconvolución
- Resta el fondo a una señal para obtener la emisión TL neta
- Calcula la integral de partes preseleccionadas de la curva TL (regiones de interés)

Todas las lecturas se realizaron en atmósfera de  $\text{N}_2$ , integrando la señal entre la temperatura ambiente y 300°C para el TLD-100 mientras que para el LiF:Mg,Cu,P se integró hasta 240°C con una velocidad de calentamiento de 6 y 10°C·s<sup>-1</sup> en los modelos 2080 y 4000 respectivamente, durante 30 s<sup>(47,48)</sup>.

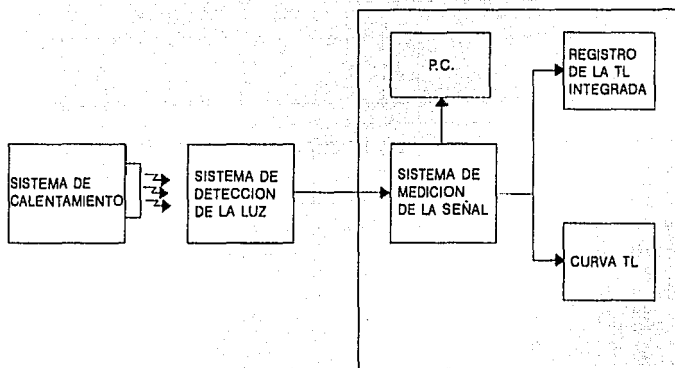
## PROPIEDADES TL DEL LiF:Mg,Cu,P

### Procedimiento térmico de borrado

Para cualquier material TL utilizado en aplicaciones dosimétricas, es muy importante conocer los procedimientos para regenerar sus condiciones básicas después de cada irradiación. Este procedimiento es conocido como borrado térmico y tiene dos objetivos; el primero es desocupar completamente las trampas del cristal irradiado, el segundo es estabilizar en orden dichas trampas para obtener entre límites experimentales, las mismas curvas TL, después de ciclos repetidos de irradiación y borrado térmico. El procedimiento de borrado térmico para el LiF:Mg,Cu,P es



extremadamente importante ya que puede ser dañado en su sensibilidad de forma irreversible.



**FIG. 14 DIAGRAMA A BLOQUES DE UN EQUIPO LECTOR DE TERMOLUMINISCENCIA**

### **Sensibilidad**

La sensibilidad de un material TL se expresa como la relación de la intensidad de luminiscencia producida por el material por unidad de exposición a la radiación, también puede expresarse en función de la masa del material TL.

Para verificar esta propiedad en el LiF:Mg,Cu,P se realizó lo siguiente: se colocaron las muestras de preparaciones "normales" y "frescas" en los crisoles de plata para darles el tratamiento estándar de borrado. Una muestra del TLD-100, se le dio también su tratamiento estándar de borrado. Después de este proceso, se enfriaron las muestras hasta la temperatura ambiente y se procedió a irradiar a una dosis de 285 mGy de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , tomándose las lecturas correspondientes al día siguiente. En lo sucesivo, se entenderá que las lecturas de las diferentes pruebas se realizarán al día siguiente de la irradiación, a menos que se indique otra cosa.

#### Curva termoluminiscente

Para verificar la influencia del tratamiento térmico de borrado en la curva TL del LiF:Mg,Cu,P, se tomaron muestras cuya concentración de P fue: 1.5, 3.0 y 2.33 mol%, de preparaciones "normales" y "frescas" respectivamente. La cantidad de cada muestra se dividió en dos partes iguales, clasificándose como A y B. Ambas muestras se calentaron simultáneamente a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$  en un horno eléctrico, después se enfriaron la temperatura ambiente. La parte B de cada muestra, se sometió a un tratamiento térmico adicional que consistió en calentar a  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  durante dos horas. Considerándose este proceso completo, como el tratamiento estándar de borrado para este material TL.

Posteriormente se irradiaron las muestras con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  a una dosis de 26 mGy, las lecturas TL se tomaron al día siguiente.

#### Umbral de detección

Para efectuar esta prueba se pesaron 200 mg de polvo de LiF:Mg,Cu,P con una concentración de P de 3.5 mol%, se sometieron al tratamiento estándar de borrado y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Dos horas después se tomaron diez lecturas en el Harshaw 4000 de la muestra en polvo sin irradiar. Posteriormente se determinó la dosis correspondiente para cada lectura en la curva de calibración previamente elaborada para radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ , para ajustarse a la siguiente expresión:

$$t \cdot s \leq 0.1 \text{ mGy} \quad (41)$$

donde:

- t = "t de student" para n-1 grados de libertad
- s = es la desviación típica de la muestra
- n = número de lecturas realizadas

### Equivalente de fondo

Para esta propiedad se utilizaron las lecturas de la prueba anterior, donde la dosis promedio no deberá ser mayor de 0.3 mGy.

### Uniformidad

Para la realización de esta prueba se utilizó el mismo material TL con el que se determinó el umbral de detección. La irradiación se realizó en condiciones de equilibrio electrónico, en el irradiador Vickrad 220, a una razón de dosis de 120.4 Gy/h. Las lecturas se tomaron al día siguiente.

Los resultados obtenidos de la prueba anterior, no deberán diferir en más del 30%, es decir:

$$100 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\min}} < 30 \quad (4.2)$$

### Reusabilidad

Para realizar esta prueba se pesaron 200 mg de polvo TL de LiF:Mg,Cu,P, el cual se calentó a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$  y una vez que se enfrió hasta la temperatura ambiente, se procedió a irradiar con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  a una dosis de 320 mGy, tomándose las lecturas como media hora después. Este procedimiento se realizó hasta por diez ciclos consecutivos

### Desvanecimiento de la información TL

Para la realización de esta prueba se pesaron varias muestras de 400 mg de material TL de LiF:Mg,Cu,P de preparaciones "normales", con cuatro diferentes concentraciones de P; 1.0, 1.5, 2.5 y 3.0 mol% respectivamente. Se les dio el tratamiento estándar de borrado y cuando se enfriaron hasta la temperatura ambiente se procedió a irradiar a una dosis de 855 mGy de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , estas muestras no recibieron ningún tratamiento térmico posterior a la irradiación. La lectura inicial de cada muestra se tomó al día siguiente. Las muestras restantes se guardaron en viales de plástico a temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). A estas muestras se les tomó la lectura a los 30 y 60 días después de la irradiación.

Por otro lado se pesaron varias muestras de 800 mg de LiF:Mg,Cu,P con concentraciones de P de: 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 mol%. Se trataron térmicamente e irradiaron bajo las mismas condiciones del lote anterior. Después de la irradiación estas muestras se calentaron a  $100^\circ\text{C}$  durante cinco minutos, como una hora después se

les tomó la lectura inicial. Cada una de las muestras restantes se dividió en tres partes iguales y se colocaron en viales de plástico, para guardarse a temperatura ambiente ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), 37 y  $60^{\circ}\text{C}$ . Las lecturas de estas muestras se tomaron periódicamente durante dos meses.

Para almacenar los viales a temperatura ambiente, se colocaron simplemente en el interior del escritorio. Mientras que para almacenar a 37 y  $60^{\circ}\text{C}$ , se colocaron los viales que contenían las muestras a estudiar en el interior de cámaras climáticas que operan todos los días del año y cuya exactitud es de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Dichas cámaras se encuentran bajo el control del Departamento de Genética, del ININ.

#### **Efectos de la luz fluorescente sobre la respuesta TL del LiF:Mg,Cu,P**

Para la realización de la prueba de *excitación*, se tomó una muestra de LiF:Mg,Cu,P con una concentración de P de 2.33 mol%, ésta se calentó a  $240 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 10 min. Una vez que las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente, se procedió a tomar las lecturas de fondo, después las muestras se colocaron en cápsulas de gelatina totalmente transparentes y en seguida se expusieron a 60 watts de luz fluorescente a una distancia de 30 cm, permaneciendo en exposición durante 24 horas continuas.

Para la verificación del efecto de la luz en el fenómeno de *extinción*, se procedió de la siguiente forma: Se pesaron 200 mg de la misma muestra de la prueba anterior y se le dio el mismo tratamiento térmico. Esta muestra se dividió en dos partes iguales, una de ellas se le dio el tratamiento térmico adicional de  $100^{\circ}\text{C}$  durante dos horas. Ambas muestras se irradiaron a temperatura ambiente con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , se tomó la lectura inicial y en seguida se expusieron a la luz como en la prueba anterior.

Las lecturas de estas pruebas se realizaron media hora después de retirar las muestras de la cámara de luz.

#### **Efecto de la luz ultravioleta en la respuesta TL de LiF:Mg,Cu,P**

Se tomó una muestra de este mismo material y se calentó a  $240 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante diez minutos, una vez que se enfrió a temperatura ambiente, se le tomaron las lecturas de fondo y en seguida se colocó la muestra en cápsulas de gelatina para exponerse durante 1, 2 y 3 horas ante una lámpara de UV de 15 watts, a una distancia de 28.5 cm. Las lecturas TL se tomaron media hora después de haber retirado el último dosímetro de la luz.

### **Respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma**

Para la realización de esta prueba se tomó una muestra de 2 g de polvo de LiF:Mg,Cu,P con una concentración de 2.33 mol% de P. Esta muestra se sometió al tratamiento estándar de borrado y se colocó en portadosímetros especiales de lucita. Para irradiar en el intervalo de dosis de 43.5  $\mu$ Gy a 8.7 mGy, se utilizó la fuente de  $^{137}\text{Cs}$  J.L. SHEPER & ASOCIATES, MOD. 2.8-6B CALIBRATOR, mientras que para irradiar en el intervalo de dosis de 87 mGy a 870 Gy, se utilizó el irradiador Vickrad 220.

### **PRODUCCION DE PASTILLAS**

Las pastillas de LiF:Mg,Cu,P, se obtuvieron utilizando el polvo ya tamizado de este material con una matriz de acero inoxidable y aplicando una presión de aproximadamente 1 GPa.

Una vez formadas las pastillas, se sometieron a un tratamiento térmico de sinterizado en atmósfera inerte, calentando primero a 400°C durante 15 min, posteriormente se elevó la temperatura hasta cerca del punto de fusión del material, permaneciendo a ésta durante un tiempo no menor de 15 min. De esta forma se obtuvieron pastillas totalmente blancas y compactas de 5 mm de diámetro, 0.6 mm de espesor y una masa de  $27.5 \pm 2.5$  mg. Antes de ser expuestas a la radiación, las pastillas se sometieron al mismo tratamiento estándar de borrado que el material en polvo. Este tratamiento se dará a todos los dosímetros ya sea en forma de polvo o de pastilla para su reutilización.

Con la preparación de dosímetros en forma de pastilla, se facilita la manipulación de este material TL por lo que fue posible exponer a otro tipo de radiación, así como la realización de las pruebas ópticas.

### **Curva Termoluminiscente**

La optimización en la preparación de los dosímetros en forma de pastilla, comprendió un amplio estudio en el proceso de sinterizado. Se sinterizaron pastillas en un intervalo de temperatura entre 400 y un poco más de 800°C, verificándose por lo tanto su efecto tanto en la sensibilidad como en la forma de la curva.

Una vez que se obtuvieron dosímetros en forma de pastilla de óptima calidad, se verificó la influencia del tratamiento térmico de borrado, en la curva TL de estos dosímetros. Se formaron dos lotes y se les dio el mismo tratamiento de borrado que al material en forma de polvo. Se irradiaron también de la misma forma con radiación

gamma de  $^{60}\text{Co}$ , a una dosis de 550 mGy. En esta prueba se usaron como referencia dosímetros del mismo material, pero de manufactura China (GR-200) y Polaca. Todas las muestras se trataron térmicamente y se irradiaron simultáneamente.

#### **Sensibilidad**

Para realizar esta prueba, se tomaron al azar ocho dosímetros de China, Polonia y México. Después de recibir el tratamiento estándar de borrado, se irradiaron con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  a una dosis de 564 mGy. Dos horas después se tomaron las lecturas TL.

#### **Umbral**

Para efectuar esta prueba se utilizaron pastillas de  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  con una concentración de P de 2.33 mol% de preparaciones "frescas", clasificadas como M-15. Se tomaron al azar 15 pastillas y se sometieron al tratamiento estándar de borrado, dos horas después se tomaron 10 lecturas TL en el Harshaw 4000. Posteriormente se evaluaron dichas lecturas en la curva de calibración para radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$ . El equivalente de fondo y uniformidad, se determinaron de la misma forma que para este material en forma de polvo.

#### **Reusabilidad**

Para la realización de esta prueba se usaron pastillas de China, Polonia y México. Considerando que los mismos dosímetros ya habían sido utilizados para otras pruebas, solamente se repitió por ocho ciclos consecutivos. Esto es, tratamiento térmico de borrado, irradiación y lectura. Estos dosímetros se irradiaron con la misma fuente de  $^{60}\text{Co}$ , a una dosis de 275 mGy.

#### **Efecto del tratamiento térmico de borrado sobre la curva TL**

Para esta prueba se utilizaron los mismos dosímetros que se emplearon para verificar la reusabilidad. Después de cada ciclo de borrado e irradiación, se graficó la curva TL para comprobar si se apreciaba algún cambio en su forma.

#### **Desvanecimiento de la información (*fading*)**

Para la realización de esta prueba se homogeneizaron los dosímetros en función de la señal TL producida por unidad de exposición, la cual presentó un 3.9%DS. Una vez que los dosímetros recibieron el tratamiento estándar de borrado, se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente y se colocaron en portadosímetros de lucita para irradiarlos en condiciones de equilibrio electrónico. Se tomaron cinco lecturas de cada

muestra, considerando el valor promedio como la lectura inicial. El resto de los dosímetros se almacenaron a temperatura ambiente ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), a la temperatura del cuerpo ( $37^{\circ}\text{C}$ ) y a  $60^{\circ}\text{C}$ . Este estudio se realizó en un intervalo de ocho semanas, tomándose las lecturas periódicamente.

#### **Respuesta a radiación gamma**

En esta prueba se usaron únicamente dosímetros de manufactura nacional. Todos los dosímetros recibieron el tratamiento estándar de borrado antes de ser irradiados. El intervalo de irradiación fue entre  $43.5 \mu\text{Gy}$  y  $870 \text{ Gy}$ . Las lecturas se tomaron al día siguiente en el Harshaw 2080.

#### **Respuesta a radiación $\beta^-$ de baja energía**

Para llevar a cabo esta prueba se utilizaron las fuentes de  $^{147}\text{Pm}$  y  $^{207}\text{Tl}$  del patrón secundario beta. El intervalo de dosis utilizado fue entre  $5 \times 10^{-2}$  y  $5 \times 10^2 \text{ mGy}$ , empleándose los dosímetros de China, Polonia y México.

#### **Respuesta a partículas $\alpha$**

Para la realización de esta prueba, se utilizó la fuente de  $^{239}\text{Pu}$ . Con una afluencia de  $1218 \alpha/\text{s}$ . Los dosímetros utilizados recibieron el mismo tratamiento estándar de borrado y las irradiaciones se realizaron a temperatura ambiente, colocando los dosímetros a contacto con la fuente y tomando las lecturas inmediatamente después de la irradiación.

#### **Propiedades ópticas**

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo  $\lambda - 5$  el cual está equipado con dos lámparas; una de Tungsteno-Halógeno y otra de Deuterio, lo que permite determinar el espectro de absorción de sólidos, en el intervalo de longitudes de onda de  $190$  a  $900 \text{ nm}$ .

Los espectros de excitación de las muestras, tanto irradiadas como sin irradiar, se determinaron con el espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-5 excitando con luz de diferentes longitudes de onda entre  $200$  y  $600 \text{ nm}$  proveniente de una lámpara de Xenón de  $150 \text{ W}$ , de emisión continua.

Los espectros de emisión TL se midieron con el mismo espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer LS-5.

### Determinación de los parámetros cinéticos por deconvolución

Se tomaron dos muestras de LiF:Mg,Cu,P en polvo cuya concentración de P fue; 1.5, y 3.0 mol%, se calentaron a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 10 min, la mitad de cada muestra se colocó en crisoles de plata para darles el tratamiento térmico adicional a  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas. Las muestras tratadas térmicamente se enfriaron hasta la temperatura ambiente y se irradiaron con radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , a una dosis de 26 mGy. Una hora después se les tomó la lectura TL en el equipo lector Harshaw 4000. Se probaron diferentes condiciones de lectura, manteniendo la velocidad de calentamiento constante durante la obtención de la curva.

Pastillas de LiF:Mg,Cu,P se trataron térmicamente e irradiaron bajo las mismas condiciones de las muestras en forma de polvo. Las condiciones de lectura fueron variables dependiendo del tratamiento térmico de sinterizado de las pastillas. Se empleó por ejemplo, una rapidez de calentamiento desde 1 hasta  $10^\circ\text{C/s}$ , una temperatura máxima desde 240 hasta  $400^\circ\text{C}$ , etc.

La deconvolución de la curva TL, tanto de las muestras en polvo como de pastilla, se realizó mediante el *Software* matemático para la optimización no-lineal con restricciones de desigualdad y de caja, de Fortran 77, basado en el algoritmo de Programación Cuadrática Secuencial modelo Aproximado, de Microsoft 77 llamado "PCSDTLA.FOR"<sup>(23)</sup>. Después se procesaron estos datos con el paquete Lotus 123, para obtener finalmente la gráfica en Harvard Graphics, todo esto se llevó a cabo en una microcomputadora AcerMate 486DX2/66.

La ecuación 34, Chen<sup>(23)</sup> la presenta de la siguiente forma:

$$I(T) = \frac{s^* n_0^b \exp\left(-\frac{e}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s^*(b-1)n_0^{(b-1)}}{a} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (34')$$

donde:

- $T_0$  Es la temperatura inicial en Kelvin
- $T$  Es la temperatura en Kelvin - variable independiente
- $K$  Es la constante de Boltzman
- $q$  Es la rapidez de calentamiento en Kelvin/segundo

Los parámetros a determinar son:



- $s^*$  Factor pre-exponencial ( $\text{cm}^{3b-1}/\text{segundos}$ )
- $n_0$  Concentración de electrones atrapados ( $\text{cm}^{-3}$ )
- $b$  Orden cinético
- $e$  Energía de activación (eV)

Es muy importante observar que cada uno de los parámetros a determinar en la expresión analítica de Chen para un pico, no están relacionados en forma explícita con la posición y la altura del pico. Por tal motivo se optó por otras expresiones analíticas para los picos como son:

$$I(T) = \frac{s n_0 \exp\left(-\frac{e}{KT}\right)}{\left[1 + \frac{s^{(b-1)}}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{Ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (43)$$

aquí

$$s = s^* n_0^{(b-1)}$$

La expresión anterior está en términos de: el factor de frecuencia  $s$ , el número de electrones atrapados inicialmente  $n_0$ , el orden cinético  $b$  y la energía de activación  $e$ .

$$I(T) = \frac{I_m \exp\left(\frac{e}{KT_m} - \frac{e}{KT}\right)}{\left[1 + \left(1 - \frac{1}{b}\right) \left(\frac{e}{KT_m^2}\right) \int_{T_m}^T \exp\left(\frac{e}{KT_m} - \frac{e}{Ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (44)$$

La expresión 44 está en términos de: la temperatura donde el pico alcanza su máxima intensidad  $T_m$ , la máxima intensidad TL  $I_m$ , el orden cinético  $b$  y la energía de activación  $e$ .

$$I(T) = \frac{I_m \exp(W'(T - T_m))}{\left[\frac{1}{b} + \left(1 - \frac{1}{b}\right) \exp(W'(T - T_m))\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad (45)$$

donde:

$$lv' = \frac{e}{K T_m^2}$$

La ecuación 45 es una expresión aproximada a la 44, se obtiene al aproximar el integrando con su serie de Taylor truncada hasta el término de primer grado<sup>(23)</sup>.

Como se puede observar la ecuación 45 para un pico es más fácil de evaluar ya que no aparece ninguna integral a calcular numéricamente, además ya se tiene relación gráfica con dos de los parámetros, a saber  $T_m$  e  $I_m$ ; así se pueden dar buenas estimaciones iniciales de estos parámetros, como también restricciones de caja para ellos, a partir de la gráfica de los datos experimentales.

Con respecto a los parámetros  $b$  y  $e$  se conocen rangos para éstos,  $b$  gobierna los semianchos izquierdo y derecho del pico, sus valores están entre 1 y 2, se puede iniciar con 1.5;  $e$  gobierna el ancho total del pico, sus valores están entre 0.5 y 3.0, se puede empezar con 1.0 si el pico es ancho, con 1.7 o más si el pico es delgado.

A partir de los parámetros:  $T_m$ ,  $I_m$ ,  $b$  y  $e$ ; se pueden obtener los parámetros:  $s$ ,  $s^*$  y  $n_0$ , es decir, existen funciones para calcular los últimos tres parámetros cuyas reglas de correspondencia dependen de los cuatro primeros.

## CAPITULO 5

## RESULTADOS

## PREPARACION DE LIF:Mg,Cu,P

### Calidad del material TL

El polvo policristalino obtenido en las diferentes preparaciones, fue totalmente blanco, el tamaño y apariencia fueron similares a las del TLD-100 usado como referencia.

### Sensibilidad

En la tabla 2, se resumen los resultados de las diferentes preparaciones "normales", mientras que en la tabla 3 se presentan los resultados de las preparaciones "frescas", en función de su sensibilidad, considerando al material de referencia como la unidad.

Las muestras cuya concentración de P fue de 4 mol%, presentan buena sensibilidad. Sin embargo, tienen el inconveniente de presentar un pico a alta temperatura (~235°C) y por lo tanto una señal TL residual alta, esto es un fondo elevado después de la lectura del dosímetro.

TABLA 2 SENSIBILIDAD RELATIVA\* DE PREPARACIONES "NORMALES"

| mol% P | LIF comercial | LIF-ININ |
|--------|---------------|----------|
| 0.1    | 0.98          |          |
| 0.5    | 1.24          | 1.75     |
| 1.0    | 2.28          | 5.38     |
| 1.5    | 11.78         | 16.18    |
| 2.0    | 6.26          | 12.64    |
| 2.5    | 9.70          | 14.28    |
| 3.0    | 14.55         | 17.57    |
| 3.5    | 8.72          | 16.82    |
| 4.0    | 5.27          | 8.64     |

TABLA 3 SENSIBILIDAD RELATIVA\* DE LAS PREPARACIONES "FRESCAS"

| Identificación | mol% P | Sensibilidad |
|----------------|--------|--------------|
| M-1            | 0.5    | 4            |
| M-6            | 1.0    | 16           |
| M-16           | 2.33   | 21           |
| M-20           | 3.0    | 17           |

\* Considerando la sensibilidad del TLD-100 como la unidad.

Las preparaciones "frescas" siguieron el mismo comportamiento de las "normales" como lo muestran los resultados anteriores. Sin embargo, en las preparaciones "frescas" se alcanzó la sensibilidad más alta para el LiF:Mg,Cu,P.

Para verificar la reproducibilidad de la respuesta TL de una preparación a otra, se realizaron diferentes preparaciones manteniendo la concentración de activadores en 0.2, 0.05 y 2.33 mol% de Mg, Cu y P respectivamente. De las diferentes preparaciones se tomaron cuatro al azar, se les dió el tratamiento estándar de borrado y se irradiaron simultáneamente, al día siguiente se les tomó la lectura TL. Los resultados se resumen en la tabla 4.

TABLA 4 RESPUESTA TL DE DIFERENTES PREPARACIONES DE LiF:Mg,Cu,P

| Clasificación | Sensibilidad ( $\mu\text{C/Gy}$ ) |
|---------------|-----------------------------------|
| M-12          | 17.98                             |
| M-13          | 17.92                             |
| M-14          | 17.98                             |
| M-17          | 17.49                             |

Aplicando la ecuación (42) donde:

$$100 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\min}} < 30$$

se tiene

$$100 \frac{17.98 - 17.49}{17.49} < 30$$

$$2.8 < 30$$

**Influencia del tratamiento térmico de borrado en la curva TL de LiF:Mg,Cu,P en polvo**

Las curvas TL obtenidas se muestran en la figura 15, donde la curva A, corresponde a la muestra cuyo tratamiento térmico de borrado fue de  $240 \pm 2^\circ\text{C}$ , ésta presenta tres picos, identificándolos con los números I, II, III. La curva B, corresponde a la muestra que recibió el tratamiento térmico adicional de  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas. Esta curva presenta también los mismos picos.

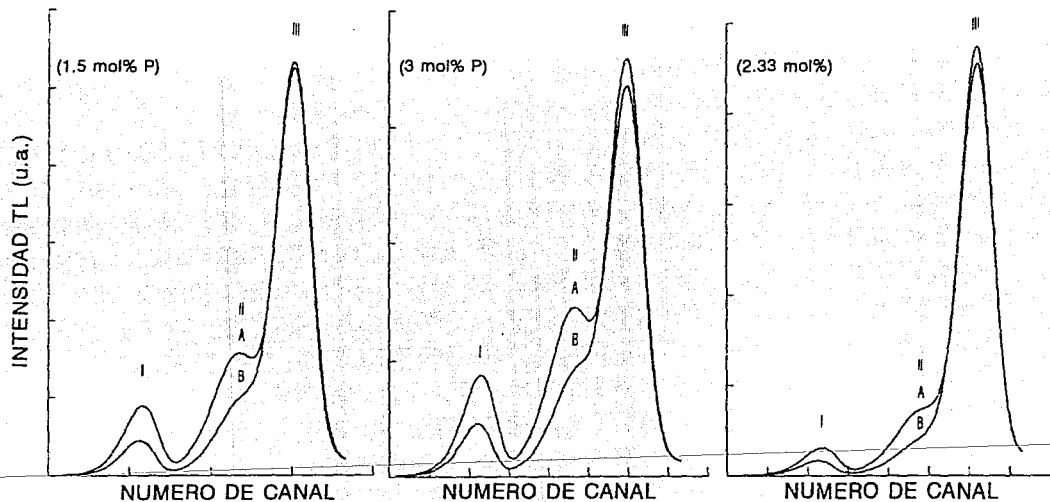


FIG. 15 INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO DE BORRADO EN LA CURVA TL

De la figura 15, se aprecia que los picos I y II se reducen aproximadamente a un 50% de su tamaño. Con el tratamiento estándar de borrado la sensibilidad total disminuyó en un 13, 14 y 6% en el orden de la tabla 5 respectivamente, pero la respuesta TL de la muestra B, es más estable por lo que el desvanecimiento de la información (fading) es muy bajo.

TABLA 5 EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO DE BORRADO

| mol% de P | Muestra\Pico | I    | II   | III  |
|-----------|--------------|------|------|------|
| 1.5       | A            | 0.17 | 0.30 | 1.00 |
|           | B            | 0.08 | 0.17 | 1.00 |
| 3.0       | A            | 0.25 | 0.43 | 1.00 |
|           | B            | 0.12 | 0.24 | 1.00 |
| 2.33      | A            | 0.07 | 0.15 | 1.00 |
|           | B            | 0.03 | 0.07 | 1.00 |

A Calentando a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$ , 10 min

B Calentando a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$ , 10 min; seguido de  $100^\circ\text{C}$ , 2 h

#### Umbral de detección

Los resultados obtenidos de esta prueba se resumen en la tabla 6.

TABLA 6 LECTURAS DEL POLVO DE LiF:Mg,Cu,P SIN IRRADIAR

| n         | Lecturas (nC) | Exposición (mR) |
|-----------|---------------|-----------------|
| 1         | 0.33          | 0.99            |
| 2         | 0.37          | 0.85            |
| 3         | 0.34          | 0.77            |
| 4         | 0.32          | 0.73            |
| 5         | 0.31          | 0.70            |
| 6         | 0.30          | 0.68            |
| 7         | 0.32          | 0.73            |
| 8         | 0.31          | 0.70            |
| 9         | 0.30          | 0.68            |
| 10        | 0.32          | 0.73            |
| $\bar{x}$ |               | 0.756           |
| s         |               | 0.096           |

$$\bar{X} = 0.756 \text{ mR} = 6.577 \times 10^{-3} \text{ mGy}$$

$$s = 0.096 \text{ mR} = 8.35 \times 10^{-4} \text{ mGy}$$

$$I_{n-1} = 2.2622 \text{ (95\% de confiabilidad)}$$

Sustituyendo valores en la ecuación (41) se tiene:

$$2.2622 \cdot 8.35 \times 10^{-4} \leq 0.1 \text{ mGy}$$

$$0.00189 \leq 0.1 \text{ mGy}$$

#### Equivalente de fondo

De la expresión:  $\bar{X} < 0.3 \text{ mGy}$

se tiene:

$$6.577 \times 10^{-3} < 0.3 \text{ mGy}$$

#### Uniformidad

Después de tomar las lecturas del polvo irradiado, se evaluaron en la misma curva de calibración. Los resultados se resumen en la tabla 7.

TABLA 7 VALORES PARA DETERMINAR LA UNIFORMIDAD DE RESPUESTA TL

| n  | lectura TL<br>(nC) | Dosis<br>(mGy) |
|----|--------------------|----------------|
| 1  | 1965.11            | 59.76 max      |
| 2  | 1904.32            | 57.82 min      |
| 3  | 1952.45            | 59.36          |
| 4  | 1932.28            | 58.72          |
| 5  | 1940.20            | 58.97          |
| 6  | 1913.42            | 58.12          |
| 7  | 1911.59            | 58.06          |
| 8  | 1956.36            | 59.48          |
| 9  | 1928.50            | 58.60          |
| 10 | 1925.00            | 58.48          |

Sustituyendo valores en la ecuación (42):

$$100 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\min}} < 30$$



se tiene.

$$100 \frac{59.76 - 57.82}{57.82} < 30$$

$$3.35 < 30$$

### Reusabilidad

La tabla 8, muestra los resultados obtenidos de esta prueba. Estos resultados se muestran gráficamente en la figura 16, donde se puede apreciar que la respuesta TL es reproducible.

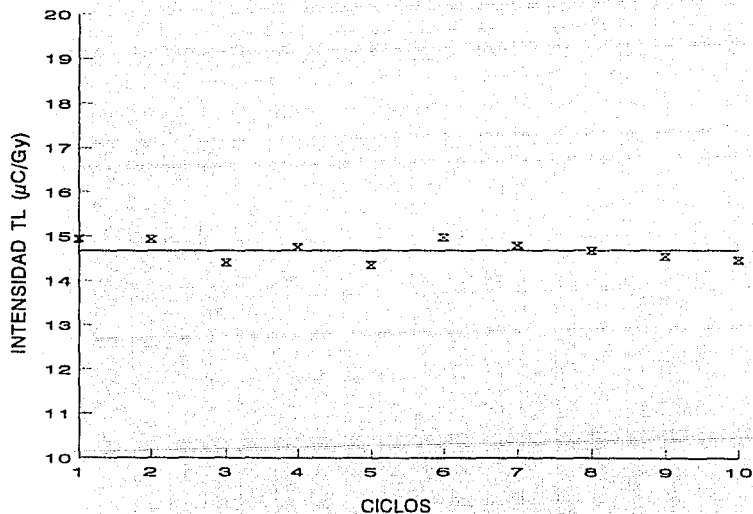


FIG. 16 REUSABILIDAD DEL LiF:Mg,Cu,P (POLVO)

TABLA 8 REUSABILIDAD DEL LiF:Mg,Cu,P (POLVO)

| Ciclos    | Dosis (Gy)           | Lectura TL ( $\mu\text{C}$ ) | ( $\mu\text{C}/\text{Gy}$ ) |
|-----------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1         | 0.629                | 9.4                          | 14.94                       |
| 2         | 0.643                | 9.6                          | 14.93                       |
| 3         | 0.625                | 9.0                          | 14.40                       |
| 4         | 0.637                | 9.4                          | 14.75                       |
| 5         | 0.641                | 9.2                          | 14.35                       |
| 6         | 0.635                | 9.5                          | 14.96                       |
| 7         | 0.629                | 9.3                          | 14.78                       |
| 8         | 0.630                | 9.2                          | 14.66                       |
| 9         | 0.639                | 9.3                          | 14.53                       |
| 10        | 0.645                | 9.3                          | 14.44                       |
| $\bar{X}$ | 0.635                | 9.32                         | 14.67                       |
| DS        | $6.8 \times 10^{-3}$ | 0.16                         | 0.23                        |
| %DS       | 1.0                  | 1.80                         | 1.59                        |

#### Efectos del tratamiento térmico en la forma de la curva TL del LiF:Mg,Cu,P

De las muestras analizadas en la prueba anterior, se fueron tomando las curvas TL de cada ciclo y se pudo comprobar que el tratamiento estándar de borrado no causa efectos apreciables en dichas curvas.

#### Desvanecimiento de la información TL

Los resultados de la prueba sin ningún tratamiento térmico posterior a la irradiación y almacenadas a temperatura ambiente, se resumen en la tabla 9.

Por otro lado, los resultados obtenidos de las muestras que se sometieron a esta prueba, pero con tratamiento térmico después de la irradiación y almacenadas a diferentes temperaturas, se resumen en la tabla 10 y se muestran gráficamente en la figura 17, de acuerdo con la concentración de P.

De esta figura se aprecia que, el desvanecimiento para todas las muestras tanto a temperatura ambiente como a  $37^\circ\text{C}$  es prácticamente despreciable, como se apreció también con las muestras sin ningún tratamiento térmico posterior a la irradiación. Mientras que a medida que aumenta la concentración de P, disminuye el desvanecimiento de la información a  $60^\circ\text{C}$ . Como es el caso de la muestra con 4.0 mol% de este activador, donde la respuesta TL se mantuvo constante durante el período de estudio.

TABLA 9 DESVANECIMIENTO DE LA INFORMACION TL A TEMPERATURA AMBIENTE

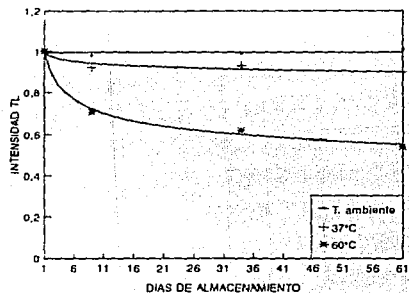
| mol% de P | Lectura inicial | 30 días | 60 días |
|-----------|-----------------|---------|---------|
| 1.0       | 1.0             | 0.93    | 0.95    |
| 1.5       | 1.0             | 0.96    | 0.98    |
| 2.5       | 1.0             | 0.97    | 1.02    |
| 3.0       | 1.0             | 0.98    | 1.06    |

TABLA 10 DESVANECIMIENTO DE LA INFORMACION TL A DIFERENTES TEMPERATURAS

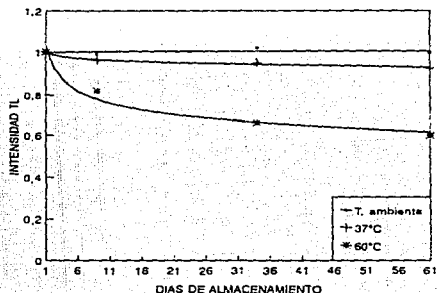
|                      | mol% P | Inicial | 9 días | 34 días | 61 días |
|----------------------|--------|---------|--------|---------|---------|
| Temperatura ambiente | 1.0    | 1.0     | 0.98   | 0.99    | 1.01    |
|                      | 2.0    | 1.0     | 0.99   | 1.02    | 1.00    |
|                      | 3.0    | 1.0     | 1.01   | 1.03    | 1.05    |
|                      | 4.0    | 1.0     | 1.00   | 0.99    | 1.00    |
| 37°C                 | 1.0    | 1.0     | 0.92   | 0.93    | 0.90    |
|                      | 2.0    | 1.0     | 0.96   | 0.95    | 0.93    |
|                      | 3.0    | 1.0     | 0.97   | 0.97    | 0.95    |
|                      | 4.0    | 1.0     | 1.00   | 1.04    | 1.03    |
| 60°C                 | 1.0    | 1.0     | 0.71   | 0.62    | 0.54    |
|                      | 2.0    | 1.0     | 0.82   | 0.66    | 0.60    |
|                      | 3.0    | 1.0     | 0.86   | 0.79    | 0.72    |
|                      | 4.0    | 1.0     | 1.00   | 0.97    | 0.98    |

#### Efectos de la luz fluorescente

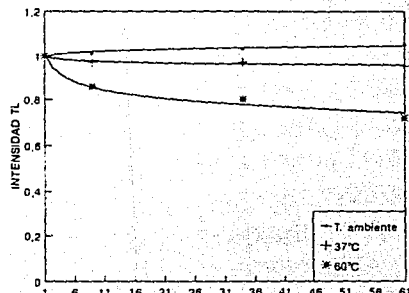
Excitación: En 24 horas es cero, sin embargo a las 48 horas, ésta es de  $9 \times 10^4$   $\mu\text{C}/\text{mg}$ , siendo ésta tan pequeña que se considera despreciable. Por lo tanto no se apreció aumento considerable en el fondo del dosímetro.



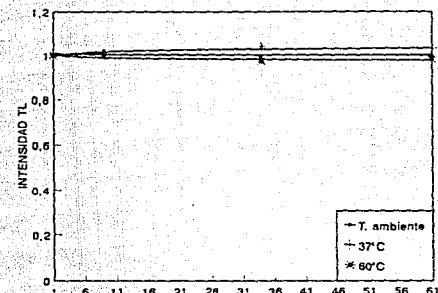
(1mol%)



(2mol%)



(3mol%)



(4mol%)

FIG. 17 DESVANECIMIENTO TL DE LiF:Mg,Cu,P (POLVO)

**Extinción:** En la muestra que recibió el tratamiento térmico a  $240 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 10 min, fue del 25% en las primeras 24 horas de exposición a la luz. Sin embargo, con 24 horas más la respuesta TL permaneció constante.

Por otro lado, la muestra que recibió el tratamiento estándar de borrado y que se expuso a la luz durante 24 horas, presentó una extinción del 12.5% y 24 horas más de exposición a la luz, ya no presentó ningún cambio.

### **Efecto de la luz UV**

En este caso solamente se verificó el fenómeno de excitación en el  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ , puesto que según Wu et al.<sup>(49)</sup>, es el que se manifiesta primordialmente. Sin embargo, se pudo comprobar que en este material TL preparado en el laboratorio, no se manifestó dicho efecto.

### **Respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma**

En este caso se tomaron las lecturas tanto en el Harshaw 4000 como en el 2080. En el primer caso, era necesario elaborar la curva de calibración para la determinación del umbral de detección, por lo que se graficó con las lecturas obtenidas en un intervalo de dosis entre  $43.5 \mu\text{Gy}$  y  $8.7 \text{ mGy}$ . Estos resultados se muestran en la figura 18, donde se aprecia que la respuesta en dicho intervalo es lineal.

Las lecturas que se tomaron en el Harshaw 2080, comprendieron el intervalo total de irradiación. En la figura 19, se muestran estos resultados, donde se puede apreciar que el  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  presentó una respuesta lineal en el intervalo de dosis entre  $43.5 \mu\text{Gy}$  y  $100 \text{ Gy}$ .

### **PRODUCCION DE PASTILLAS**

La preparación de pastillas sinterizadas con este nuevo material TL es muy delicada, por tal motivo se requiere de un estricto control de calidad tanto en la elaboración de las pastillas, como en el proceso de sinterizado. Las pastillas que se obtienen con alguna contaminación, pueden perder por completo su sensibilidad a la radiación ionizante, por lo que se requiere de una técnica bien establecida, para obtener pastillas totalmente blancas, resistentes y con propiedades dosimétricas óptimas.

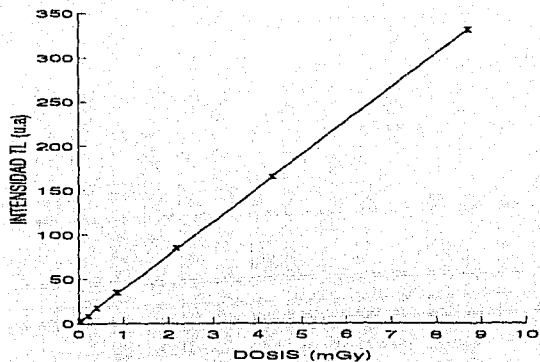


FIG. 18 RESPUESTA TL DE LiF:Mg,Cu,P A RADIACION GAMMA DE  $^{137}\text{Cs}$

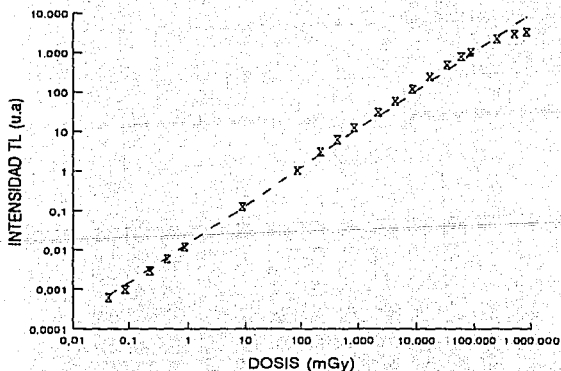


FIG. 19 RESPUESTA TL DE LiF:Mg,Cu,P A RADIACION GAMMA ( $^{137}\text{Cs}$  Y  $^{60}\text{Co}$ )

### Curva termoluminiscente

La temperatura en el proceso de sinterizado es muy importante en la elaboración de dosímetros en forma de pastilla, ya que influye considerablemente tanto en la sensibilidad, como en la forma de la curva TL y por consiguiente en los parámetros cinéticos, como se verá más adelante. La figura 20, muestra algunas curvas TL de pastillas que se sinterizaron a diferente temperatura.

En la tabla 11, se resumen los resultados de esta prueba para cada tipo de dosímetro, estas lecturas se tomaron en el Harshw 2080. Los picos dosimétricos aparecieron a 220, 200 y 220°C para los dosímetros de China, Polonia y México respectivamente. Con el tratamiento térmico adicional a 100°C durante dos horas, disminuyen casi por completo los picos a baja temperatura, lográndose con esto mayor estabilidad en su respuesta TL. En esta prueba se utilizaron pastillas con una concentración de P de 2.33 mol% y sinterizadas a 700°C.

TABLA 11 TEMPERATURA DE APARICION DE LOS PICOS TL EN EL LiF:Mg,Cu,P

| Muestra | Picos | I   | II  | III | IV  |
|---------|-------|-----|-----|-----|-----|
| China   | A     | 140 | 180 | 220 | 230 |
|         | B     | 140 | 180 | 220 | 230 |
| Polonia | A     | 130 | 170 | 200 |     |
|         | B     | 130 | 180 | 200 |     |
| México  | A     | 140 | 180 | 220 |     |
|         | B     | 140 | 180 | 220 |     |

Tratamiento térmico de borrado

A 240 ± 2°C 10 min

B 240 ± 2°C 10 min, seguido de 100°C 2 h

### Sensibilidad

Los resultados de esta prueba se resumen en la tabla 12, donde se muestra que la sensibilidad resultó 0.85, 0.74 y 1.00 para los dosímetros de China, Polonia y México respectivamente. Considerando la sensibilidad de los dosímetros nacionales como la unidad. También se puede apreciar que estos últimos presentaron la desviación estándar (DS) más baja. Al comparar la sensibilidad del LiF:Mg,Cu,P con el TLD-100, resultó 29 veces más sensible que este último, como se muestra en la figura 21.

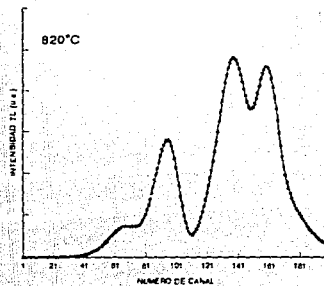
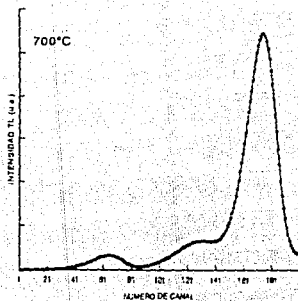
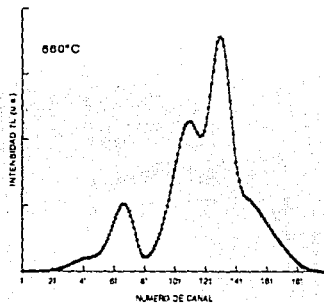
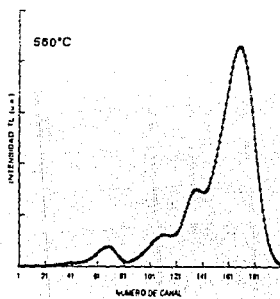


FIG. 20 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN LA SENSIBILIDAD Y FORMA DE LA CURVA TL DE  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$



TABLA 12, SENSIBILIDAD DE LiF:Mg,Cu,P EN FORMA DE PASTILLA

| Número    | DOSIS ( $\mu\text{C}/\text{Gy}$ ) |         |        |
|-----------|-----------------------------------|---------|--------|
|           | China                             | Polonia | México |
| 1         | 21.45                             | 16.96   | 26.48  |
| 2         | 20.65                             | 16.51   | 24.59  |
| 3         | 22.41                             | 18.63   | 25.35  |
| 4         | 20.26                             | 21.08   | 24.20  |
| 5         | 17.69                             | 18.10   | 23.63  |
| 6         | 21.57                             | 16.76   | 23.90  |
| 7         | 20.46                             | 15.29   | 22.76  |
| 8         | 19.60                             | 20.03   | 22.37  |
| $\bar{X}$ | 20.51                             | 17.92   | 24.16  |
| DS        | 1.43                              | 1.93    | 1.33   |

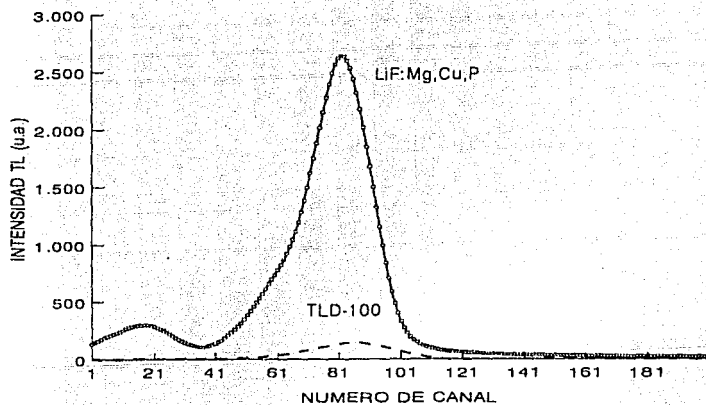


FIG. 21 SENSIBILIDAD DEL LiF:Mg,Cu,P (PASTILLA)  
COMPARADA CON LA DEL TLD-100

### Umbral

Los resultados de esta prueba se resumen en la tabla 13.

TABLA 13 LECTURAS DE LIF:Mg,Cu,P (PASTILLAS) SIN IRRADIAR

| n         | Lecturas (nC) | Exposición (mR) |
|-----------|---------------|-----------------|
| 1         | 0.12          | 0.28            |
| 2         | 0.14          | 0.33            |
| 3         | 0.13          | 0.30            |
| 4         | 0.12          | 0.28            |
| 5         | 0.13          | 0.30            |
| 6         | 0.14          | 0.33            |
| 7         | 0.14          | 0.33            |
| 8         | 0.14          | 0.33            |
| 9         | 0.14          | 0.33            |
| 10        | 0.14          | 0.33            |
| $\bar{X}$ |               | 0.31            |
| s         |               | 0.021           |

$$\bar{X} = 0.31 \text{ mR} = 2.69 \times 10^{-3} \text{ mGy}$$

$$s = 0.021 \text{ mR} = 1.88 \times 10^{-4} \text{ mGy}$$

$$t_{n-1} = 2.2622 \text{ (95\% de confiabilidad)}$$

Sustituyendo en la expresión  $t \cdot s \leq 0.1 \text{ mGy}$  se tiene:

$$2.2622 \cdot 1.88 \times 10^{-4} \leq 0.1 \text{ mGy}$$

$$4.25 \times 10^{-4} \leq 0.1 \text{ mGy}$$

### Equivalente de fondo

De la expresión:  $\bar{X} < 0.3 \text{ mGy}$

se tiene:

$$2.69 \times 10^{-3} < 0.3 \text{ mGy}$$

### Uniformidad

Después de tomar las lecturas de los dosímetros irradiados, se evaluaron en la curva de calibración para radiación gamma de  $^{137}\text{Cs}$  previamente elaborada. Se determinó la homogeneidad de la misma forma que para el material en forma de polvo. Donde la dosis máxima fue de 44.03 mGy y la dosis mínima fue de 32.22 mGy.

Sustituyendo los valores en la expresión:

$$100 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\min}} < 30$$

se tiene

$$100 \frac{44.80 - 32.22}{32.22} < 30$$

$$11 < 30$$

Este resultado se incrementa mucho respecto al valor obtenido para este material en forma de polvo. Esto se debe a que la desviación estándar en la masa de las pastillas fue de  $\pm 2.5$  mg, mientras que esta variación para el polvo utilizada en las lecturas fue de  $\pm 0.09$  mg.

### Reusabilidad

Dada la desviación estándar de la masa de los dosímetros, se decidió reportar la respuesta TL por unidad de masa. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 14.

TABLA 14 REUSABILIDAD ( $\mu\text{C}/\text{mg}$ )

| Dosímetro | C I C L O S |      |      |      |      |      |      |      | $\bar{X}$ | %DS  |
|-----------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|------|
|           | 1           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |           |      |
| China     | 0.27        | 0.24 | 0.23 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | 0.20 | 0.20 | 0.22      | 10.4 |
| Polonia   | 0.15        | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.11      | 14.0 |
| México    | 0.21        | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.17 | 0.19 | 0.19      | 6.4  |

### Efecto del tratamiento térmico

De las lecturas de la prueba anterior, se apreció que el procedimiento del tratamiento térmico de borrado no causa efectos apreciables en la forma de la curva termoluminiscente, hasta por diez ciclos consecutivos.

### Desvanecimiento de la información

La figura 22 muestra gráficamente los resultados de esta prueba, donde se aprecia que la pérdida de información tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del cuerpo, es prácticamente despreciable. Sin embargo, a 60°C la información disminuye hasta en un 65%.

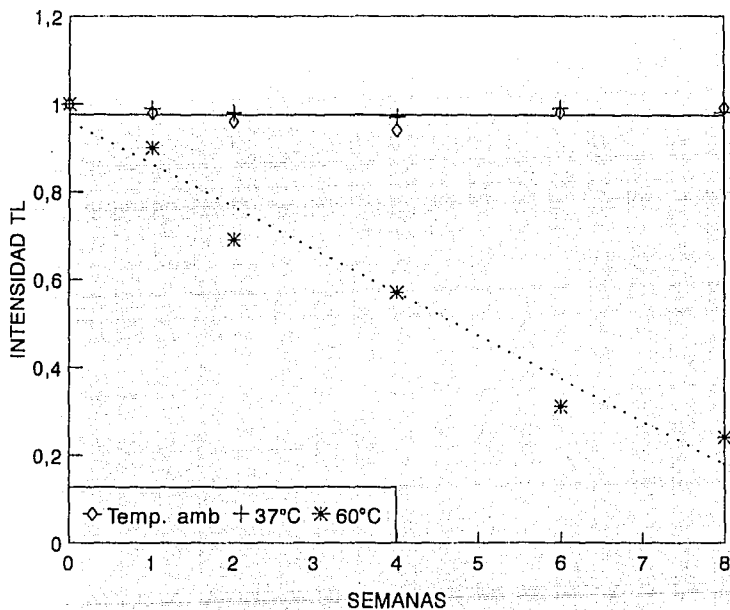


FIG. 22 DESVANECIMIENTO TL DE PASTILLAS

### Respuesta TL a radiación gamma

Los dosímetros en forma de pastilla, presentaron una respuesta lineal en el intervalo de dosis entre 43.5  $\mu\text{Gy}$  y 100 Gy, como se muestra en la figura 23.

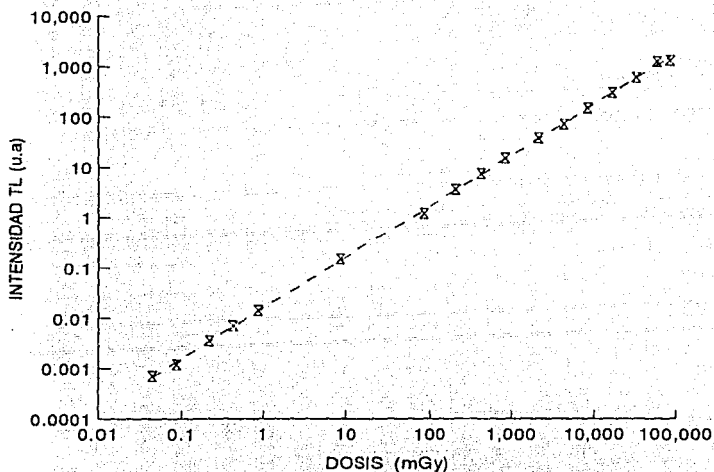


FIG. 23 RESPUESTA TL DE DOSIMETROS EN FORMA DE PASTILLA A RADIACION GAMMA

### Respuesta TL a partículas $\beta^-$

En la figura 24, se muestran gráficamente los resultados obtenidos de esta prueba. Donde se puede apreciar que el LiF:Mg, Cu, P de manufactura nacional presenta mayor sensibilidad. La respuesta de los dosímetros fue lineal en el intervalo de dosis estudiado, tanto para radiación  $\beta^-$  del  $^{147}\text{Pm}$  como del  $^{204}\text{Tl}$ .

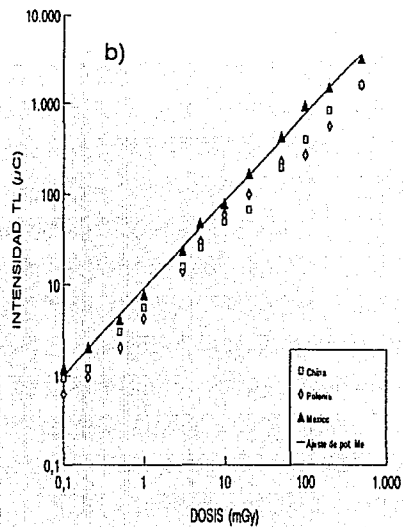
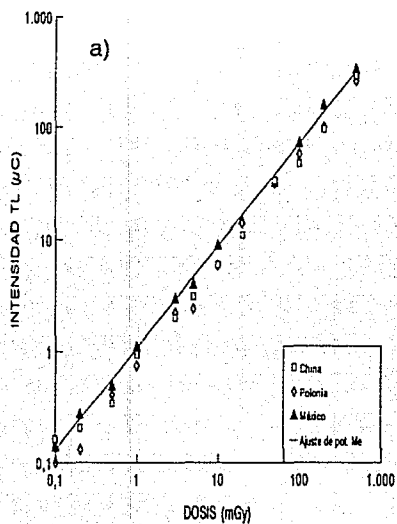


FIG. 24 RESPUESTA TL DE  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  A PARTICULAS BETA, a)  $^{147}\text{Pm}$  b)  $^{204}\text{Tl}$

### Respuesta TL a partículas $\alpha$

En la figura 25, se muestran gráficamente los resultados obtenidos de esta prueba, donde se aprecia también la linealidad de respuesta de este material TL en el intervalo de estudio.

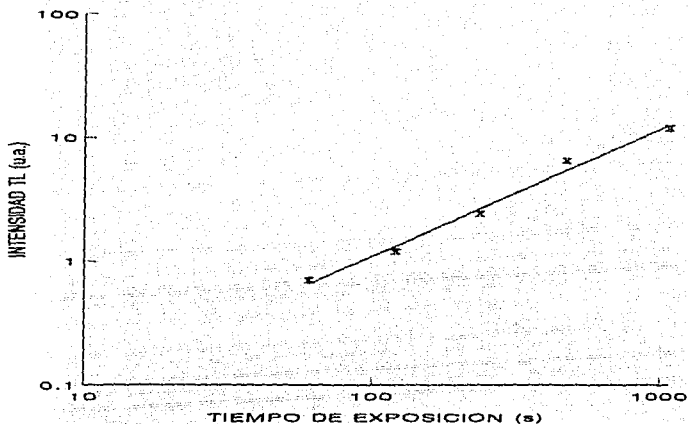


FIG. 25 RESPUESTA TL DE LiF:Mg,Cu,P A PARTICULAS ALFA DE  $^{238}\text{Pu}$

### Propiedades ópticas

El espectro de emisión TL mostrado en la figura 26a, presenta un máximo entre 370 y 380 nm. Esta emisión corresponde al ion  $\text{Cu}^+$ , lo que sugiere que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  sí interviene en el proceso de emisión, reduciéndose durante la irradiación al ion  $\text{Cu}^+$ , y no como lo han sugerido otros autores<sup>(50-52)</sup> que éste se debe sólo al ion  $\text{Mg}^{2+}$  influenciado por el P. El espectro de absorción resultó muy similar al del LiF:Mg,Ti<sup>(49)</sup> lo que sugiere que el Mg se transforma de  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Mg}^0$  y  $\text{Mg}^+$  durante la irradiación. Así mismo, el espectro de excitación (Fig. 26b) es similar al obtenido para el LiF:Mg,Ti lo que sugiere que tanto el Mg como el Cu intervienen en el proceso de emisión, influenciados por el P.

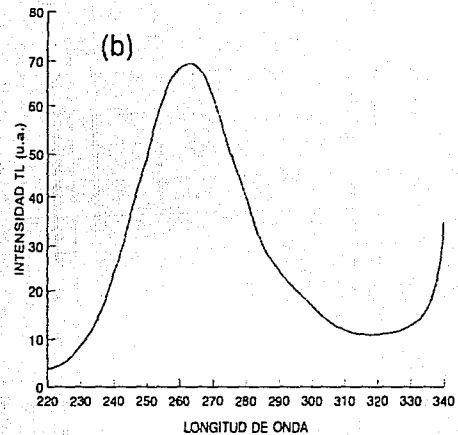
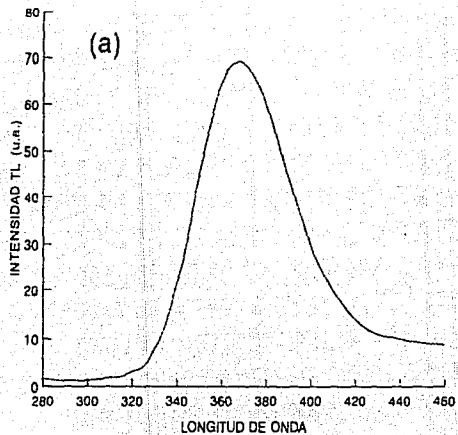


FIG. 26 ESPECTRO DE EMISION (a) Y ESPECTRO DE EXCITACION (b) DE  
LiF:Mg,Cu,P



### Parámetros cinéticos

En la tabla 15 se resumen los parámetros utilizados para la realización de esta prueba, mientras que en la tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para diferentes muestras del material TL de LiF:Mg,Cu,P preparado en el laboratorio.

La figura 27 muestra algunas curvas TL deconvolucionadas correspondientes al material tanto en forma de polvo como de pastilla.

Las lecturas de las muestras se realizaron al día siguiente de la irradiación, esto permite que el pico de menor temperatura desaparezca completamente. Por lo tanto, los picos TL aquí reportados son los que corresponden a los picos 2, 3 y 4 reportados en la literatura<sup>(53)</sup>.

Significado de algunas anotaciones de las tablas:

$T_0$  = temperatura inicial (K)

TMAX = temperatura final (K)

TADQ = tiempo de adquisición de la lectura

q = rapidez de calentamiento (K/s)

$\alpha, \beta, \gamma$  = fondo

$T_m$  = temperatura máxima de cada pico

$I_m$  = intensidad TL máxima de cada pico

b = orden de la cinética

e = energía (eV)

s = factor de frecuencia (s<sup>-1</sup>)

$n_0$  = número de electrones atrapados

s' = factor preexponencial

TABLA 15 ESTIMACION INICIAL DE LOS PARAMETROS

| Dosímetro              | $T_0$ | TMAX | TADQ | q | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | Pico | $T_m$ | $L_m$    | b   | c   |
|------------------------|-------|------|------|---|----------|---------|----------|------|-------|----------|-----|-----|
| LIFMCP1B<br>(Polvo)    | 333   | 513  | 90   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 388.0 | 9000.0   | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 448.0 | 17000.0  | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 483.0 | 58000.0  | 1.5 | 1.0 |
| LIFMCP1C<br>(Polvo)    | 333   | 513  | 90   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 387.0 | 3000.0   | 1.5 | 1.2 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 445.0 | 6600.0   | 1.5 | 1.3 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 484.0 | 47000.0  | 1.5 | 1.5 |
| LIFMCP1D<br>(Polvo)    | 333   | 513  | 90   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 388.0 | 8500.0   | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 445.0 | 15000.0  | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 481.0 | 50000.0  | 1.5 | 1.0 |
| LIFMCP1E<br>(Polvo)    | 333   | 513  | 90   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 388.0 | 4200.0   | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 445.0 | 9000.0   | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 482.0 | 51000.0  | 1.5 | 1.0 |
| LIFMCPFA<br>(Pastilla) | 338   | 518  | 90   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 396.0 | 4000.0   | 1.5 | 1.5 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 455.0 | 12000.0  | 1.5 | 1.6 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 496.0 | 100000.0 | 1.5 | 1.7 |
| LIFMCPFC<br>(Pastilla) | 358   | 518  | 80   | 2 | 0.0      | 0.0     | 0.0      | 1    | 396.0 | 3000.0   | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 2    | 455.0 | 15000.0  | 1.5 | 1.0 |
|                        |       |      |      |   |          |         |          | 3    | 491.0 | 80000.0  | 1.5 | 1.0 |

TABLA 16 SOLUCION FINAL APROXIMADA

| Dosímetro              | $\alpha$               | $\beta$                | $\gamma$              | FO      | Pico | $T_m$  | $I_m$     | b    | c    | s                     | $n_0$                | $s'$                  |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------|------|--------|-----------|------|------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| LIFMCP1B<br>(Polvo)    | 10 <sup>1</sup>        | 4.37                   | 1.31x10 <sup>-2</sup> | 529.10  | 1    | 389.23 | 8428.91   | 1.12 | 1.50 | 6.86x10 <sup>18</sup> | 1.01x10 <sup>5</sup> | 1.53x10 <sup>18</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 444.33 | 13699.61  | 1.66 | 1.86 | 3.20x10 <sup>20</sup> | 2.14x10 <sup>5</sup> | 9.23x10 <sup>18</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 483.49 | 57955.12  | 1.47 | 2.42 | 4.04x10 <sup>24</sup> | 7.79x10 <sup>5</sup> | 6.21x10 <sup>21</sup> |
| LIFMCP1C<br>(Polvo)    | 6.30x10 <sup>-24</sup> | 4.01x10 <sup>-14</sup> | 7.45x10 <sup>-2</sup> | 33.22   | 1    | 386.45 | 3299.96   | 1.21 | 1.48 | 5.68x10 <sup>18</sup> | 4.09x10 <sup>4</sup> | 6.06x10 <sup>17</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 443.78 | 4928.02   | 1.06 | 1.52 | 3.41x10 <sup>16</sup> | 7.32x10 <sup>4</sup> | 1.71x10 <sup>15</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 483.88 | 50000.00  | 1.40 | 2.33 | 4.87x10 <sup>23</sup> | 6.77x10 <sup>5</sup> | 2.18x10 <sup>21</sup> |
| LIFMCP1D<br>(Polvo)    | 10 <sup>1</sup>        | 5.60x10 <sup>-3</sup>  | 2.48x10 <sup>-2</sup> | 115.84  | 1    | 388.06 | 8734.07   | 1.16 | 1.45 | 1.72x10 <sup>18</sup> | 1.09x10 <sup>5</sup> | 2.62x10 <sup>17</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 443.58 | 13221.05  | 1.27 | 1.60 | 3.51x10 <sup>17</sup> | 2.05x10 <sup>5</sup> | 1.14x10 <sup>15</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 481.94 | 51919.38  | 1.35 | 2.30 | 3.19x10 <sup>23</sup> | 6.92x10 <sup>5</sup> | 2.66x10 <sup>21</sup> |
| LIFMCP1E<br>(Polvo)    | 10 <sup>1</sup>        | 6.95x10 <sup>-14</sup> | 7.35x10 <sup>-2</sup> | 36.85   | 1    | 386.31 | 4330.03   | 1.12 | 1.39 | 3.36x10 <sup>17</sup> | 5.49x10 <sup>4</sup> | 8.58x10 <sup>16</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 444.05 | 6766.99   | 1.09 | 1.56 | 1.04x10 <sup>17</sup> | 9.97x10 <sup>4</sup> | 3.36x10 <sup>16</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 481.86 | 53336.98  | 1.42 | 2.27 | 1.25x10 <sup>23</sup> | 7.42x10 <sup>5</sup> | 4.05x10 <sup>20</sup> |
| LIFMCPFA<br>(Pastilla) | 1.05x10 <sup>-25</sup> | 4.23x10 <sup>-17</sup> | 8.96x10 <sup>-2</sup> | 215.20  | 1    | 396.23 | 6364.94   | 1.19 | 1.56 | 1.65x10 <sup>19</sup> | 7.85x10 <sup>4</sup> | 1.91x10 <sup>18</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 452.07 | 11086.79  | 1.17 | 1.58 | 7.45x10 <sup>16</sup> | 1.73x10 <sup>5</sup> | 8.88x10 <sup>15</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 495.81 | 108864.96 | 1.20 | 2.60 | 6.67x10 <sup>23</sup> | 1.28x10 <sup>6</sup> | 3.51x10 <sup>24</sup> |
| LIFMCPFC<br>(Pastilla) | 1.03x10 <sup>-26</sup> | 1.56x10 <sup>-9</sup>  | 5.65x10 <sup>-2</sup> | 1040.38 | 1    | 395.34 | 8255.67   | 1.42 | 1.91 | 6.58x10 <sup>23</sup> | 9.20x10 <sup>4</sup> | 5.16x10 <sup>22</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    | 451.14 | 14056.53  | 1.23 | 1.63 | 2.99x10 <sup>17</sup> | 2.18x10 <sup>5</sup> | 1.59x10 <sup>15</sup> |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    | 493.44 | 101483.74 | 1.24 | 2.55 | 3.29x10 <sup>23</sup> | 1.22x10 <sup>6</sup> | 1.09x10 <sup>24</sup> |
| Referencia<br>53       |                        |                        |                       |         | 1    |        |           | 1.10 | 1.36 |                       |                      | 5.5x10 <sup>13</sup>  |
|                        |                        |                        |                       |         | 2    |        |           | 1.00 | 1.64 |                       |                      | 1.1x10 <sup>17</sup>  |
|                        |                        |                        |                       |         | 3    |        |           | 1.99 | 2.30 |                       |                      | 2.3x10 <sup>18</sup>  |

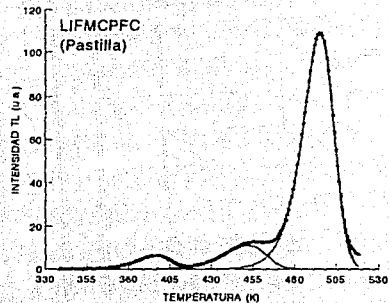
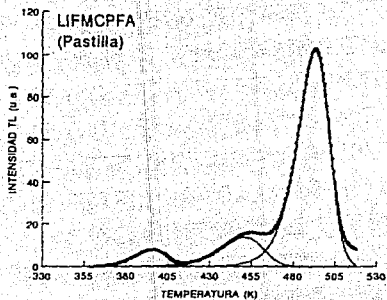
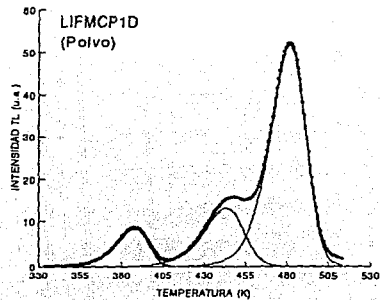
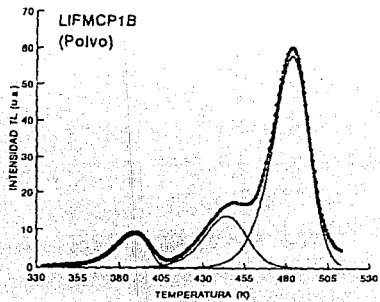


FIG 27 DECONVOLUCION DE ESPECTROS TL DE LiF:Mg,Cu,P

## CONCLUSIONES

La sensibilidad de las diferentes preparaciones dependió considerablemente de la etapa de incorporación de los activadores, ya que la temperatura y tiempo de secado, fueron algunos de los parámetros más importantes a controlar.

La sensibilidad del LiF:Mg,Cu,P obtenido por el método de Nakajima (preparaciones "normales") fue entre 15 y 20 veces mayor que la del TLD-100. Estas preparaciones presentaron dos puntos de mayor sensibilidad, con 1.5 y 3.0 mol% de P.

La sensibilidad del LiF:Mg,Cu,P obtenido por el método desarrollado en este trabajo (preparaciones "frescas"), fue entre 20 y 25 veces mayor que la del TLD-100. Estas preparaciones mostraron un punto de mayor sensibilidad, con 2.33 mol% de P.

La preparación de este nuevo dosímetro TL usando LiF comercial, resulta aceptable ya que se obtiene buena sensibilidad sin tener que exponerse a los efectos del HF.

El LiF:Mg,Cu,P cumple con los requerimientos de la NORMA ANSI-454 New York 1975.

Este dosímetro tanto en forma de polvo como de pastilla, presentó una respuesta lineal en el intervalo de dosis entre 4.35  $\mu$ Gy y 100 Gy, llegando a la saturación después de 100G y. Por lo tanto no presentó sublinealidad ni supralinealidad como lo han reportado otros autores.

El desvanecimiento TL tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del cuerpo humano es despreciable. A 60°C el desvanecimiento se reduce considerablemente al aumentar la concentración de P, siendo prácticamente despreciable a una concentración de 4.0 mol% de este activador.

Los dosímetros de LiF:Mg,Cu,P en forma de pastilla resultaron más sensibles a partículas  $\beta^-$  que los comerciales de China (GR200) y los de Polonia. Su respuesta frente a partículas  $\alpha$  fue lineal en el intervalo de estudio.

El efecto de la luz en este nuevo dosímetro TL es prácticamente despreciable y basta con usar un portadosímetros oscuro para eliminar totalmente su efecto en la respuesta TL.

Se optimizó el proceso de sinterizado para la elaboración de dosímetros en forma de pastilla.

Los dosímetros tanto en forma de polvo como en forma de pastilla, pueden ser reutilizados durante diez ciclos consecutivos sin ningún cambio apreciable tanto de su sensibilidad como de la forma de la curva TL.

Con el programa PCSDTLA.FOR de Fortran, se determinaron eficientemente los parámetros cinéticos de los espectros TL. Con este programa se determinó también la temperatura máxima de cada uno de los picos TL. Los diferentes picos observados presentaron una cinética de primer orden.

Con este programa es posible la deconvolución de espectros hasta con 15 picos, bondad muy apreciable comparada con lo reportado por otros autores, donde se menciona la deconvolución de espectros con un máximo de 8 picos.

Con los parámetros cinéticos obtenidos por este método de deconvolución, se contribuye al conocimiento científico del fenómeno de termoluminiscencia.

Por su alta sensibilidad y equivalencia con el tejido, este nuevo dosímetro podrá ser utilizado en monitoreo ambiental, así como en las diferentes aplicaciones médicas de las radiaciones ionizantes.

Por su óptima calidad en sus propiedades dosimétricas, así como por su fácil preparación, este dosímetro TL podrá sustituir a los dosímetros de importación.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## REFERENCIAS

- 1.- Sharmann A. History and Theory of TL and TLD. Applied Thermoluminescence Dosimetry (ISPRA Courses, Madrid), (1987).
- 2.- Wiedemann E. and Schmidt G.C. Weber Luminesce. Ann. Phys. Chem. Neue Folge 54, 604 (1895).
- 3.- Urbach E. Luminescence of Alkali Halides. Sber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 139, 363 (1930).
- 4.- Daniels F. TL Final Report USAEC Contract AT(11-1), 178 (1953).
- 5.- Curie D. Luminescence in Crystals (Methuen, London), (1963).
- 6.- Fowler W.V. Physics of Color Centers (Academic Press, New York and London), (1968).
- 7.- Klick C.C., Claffy W.E., Gorbics C.S., Attix F.H., Schulmann J.H. and Allard J.G. TL and Color Centers. J. Appl. Phys. 38, 3867 (1977).
- 8.- Azorín J. Estudio de las Propiedades Termoluminiscentes y Ópticas de los Principales Materiales Termoluminiscentes Dosimétricos. Tesis Doctoral. UAM-I, (1993).
- 9.- Horowitz Y.S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry (CRC Press, Inc., Boca Raton), (1984).
- 10.- Nambi K.S.V. Discovery of TL. Health Phys. 28, 482 (1975).
- 11.- Schulmann J.H. Survey of Luminescence Dosimetry. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim. USAEC CONF-650637, NTIS, Springfield, (1965).
- 12.- Levy P.W. Physical Principles of TL and Recent Developments in its Measurements. Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y., (1974).
- 13.- Azorín J. Luminescence Dosimetry. Theory and Applications (Ed. Técnico-Científicas, México, D.F.), (1990).
- 14.- Halperin A. and Braner A.A. Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves. Phys. Rev. 117, 408 (1960).
- 15.- Chen R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).

- 16.- Balarin M. Direct Evaluation of E from Half-Width of Glow Peaks and Special Monogram. Phys. Stat. Sol. (a) **31** K111, (1975).
- 17.- Chen R. Glow Curves with General Order Kinetics. J. Electrochem. Soc. **166**, 1254 (1969).
- 18.- Randall J.T. and Wilkins M.F.H. Phosphorescence and Electron Traps. Proc. Roy. Soc. **184A**, 365 (1945).
- 19.- Hoogenstraaten W. Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors. Phillips Res. Rept. **13**, 515 (1958).
- 20.- Horowitz Y.S., Moscovitch M. and Oduko J. LiF TLD Via Computerized First Order Kinetics Glow Curve Analysis. Radiat. Prot. Dosim. **6**(1), 157 (1986).
- 21.- Horowitz Y.S., Moscovitch M. and Wilt M. Computerized Glow Curve Deconvolution Applied to Ultra Low Dose LiF TLD. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **A244**, 556 (1986).
- 22.- Cabral A., Jiménez H., Torres M., Fuentes G.A., Córdova A., Azorín J., Gutiérrez A., González P. and López J. Method to Enhance the Resolution of Broadened Spectra. Rev. Mex. Fis. **38** Supl.(1), 110 (1992).
- 23.- López E.J. Ajuste del Modelo de Chen de Orden Cinético General, Aproximado a la Podgorsak, a Datos Experimentales de Dosímetros TL. Informe Técnico-Científico No. DSCIGI-03-94/A, ININ. (1994).
- 24.- Azorín J. Determination of Thermoluminescence Parameters from Glow Curve A Review. Int J. Radiat. Appl. Instrum. Part. D: Nucl. Traks **11**(3), 159 (1986).
- 25.- Chen R. Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry (Ed. Y.S. Horowitz, CRC Press, Boca Raton). (1984).
- 26.- Haake C.M. Critical Comment on a Method for Determining Electron Trap Depths. J. Opt. Soc. Am. **47**, 649 (1957).
- 27.- Azorín J. La Termoluminiscencia y sus Aplicaciones. Ciencia y Desarrollo **54**, 47 (1984).
- 28.- Cameron J.R., Zimmerman D. and Bland R. Thermoluminescent Radiation Dosimetry Utilizing LiF. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim., Standford. (1965).
- 29.- Cameron J.R., De Werd L., Wagner J., Wilson C., Dopkpe K. and Zimmerman D. Stability of the Increased Sensitivity of LiF as a Function of Temperature. Proc. Solid St. Chem. Radiat. Dosim. Med. Biol. STI-PUB-138 IAEA, Vienna. (1967).



- 30.- Claffy E.W., Klick C.C., and Attix F.H. Thermoluminescence Processes and Color Centers in LiF. Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg. (1968).
- 31.- Cameron J.R., Suntharalingam N., Wilson C.R. and Watanabe S. Supralinearity of Thermoluminescent Phosphors. Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg. (1968).
- 32.- Portal G. Etude et Development de la Dosimetrie par Radiothermoluminescence. Rapport CEA-R-4943. (1978).
- 33.- Azorín J. Rubio J., Gutiérrez A., González P. and Rivera T. Dosimetric Characteristics and Glow Curve Kinetics Analysis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C Thermoluminescence Detectors. J. Thermal Anal. 39 1107-1116 (1993).
- 34.- Davy D.R. and O'Brien B.G. An Adapted Model for LET Dependence of LiF Thermoluminescence. Health Phys. 17, 471 (1969).
- 35.- Katz R. and Kobetich E.J. Particle Tracks in Emulsion. Phys. Rev. 186, 344 (1969).
- 36.- Sunta G.M., Nambi K.S.V. and Bapat V.N. Neutron Monitoring for Radiation Protection Purposes (IAEA, Vienna), (1969).
- 37.- Weng P.S. and Chen K.M. Response of CaSO<sub>4</sub>(Dy) Phosphors to Neutrons. Nucl. Instrum. Meth. 117, 98 (1974).
- 38.- Azziz N. and Azorín J. Thermoluminescence Neutron Dosimetry in Mixed Fields. Nucl. Sci. J. 30(5), 371 (1993).
- 39.- Azorín J. González G., Gutiérrez A. and Salvi R. Preparation and Properties of a Highly Sensitive CaSO<sub>4</sub>:Dy Thermoluminescent Dosimeter. Health Phys. 46(2), 269 (1984).
- 40.- Rivera T. Estudio y determinación de las Propiedades Termoluminiscentes de un Nuevo Dosímetro de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Veracruzana, Xalapa, Ver.
- 41.- Daniels F. Rep. 4th Symp. on Chemical Physics and Radiation Dosimetry. EDGE Wood, Meryland, 148 (1950).
- 42.- Cameron J.R., Zimmerman D., Kenny G.N., Buch R., Bland R. and Grant R. Thermoluminescent Radiation Dosimetry Utilizing LiF. Health Phys. 10, 25 (1964).
- 43.- Nakajima T., Murayama Y., Matsuzawa T. and Koyano H. Development of a Highly Sensitive LiF Thermoluminescent Dosimeter and its Applications. Nucl. Instrum. Meth. 157, 157 (1978).

- 44.- Harshaw Chemical Co. Patent USA No. 1059518 Complete Specifications: Phosphors. Filed 1964, published 1967.
- 45.- ANSI N 545-1975 and Revisions.
- 46.- ICRP Publ. 26 Recommendations of ICRP. Pergamon Press Oxford (1977).
- 47.- Cameron J.R., Suntharalingam N. and Kenney N. Thermoluminescent Dosimetry (The University of Wisconsin Press, Madison). (1968).
- 48.- Azorín J., Gutiérrez A., Niewiadomski T. and González P. Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL Phosphor Prepared at ININ, Mexico. Rad. Prot. Dosim. 33(1/4), 283 (1990).
- 49.- Wu D., Sun F. and Dai H. A High Sensitivity LiF Thermoluminescent Dosimeter-LiF(Mg,Cu,P). Health Phys. 46, 1063 (1984).
- 50.- Mc Keever S.W. and Horowitz Y.S. Charge Trapping Mechanism and Microdosimetric Processes in Lithium Fluoride. Radiat. Phys. Chem. 36, 35 (1990).
- 51.- Bhuwan C., Laksmanan A.R., Bhatt R.C. and Vohra K.G. Annealing and Re-Usability Characteristics of LiF(Mg,Cu,P) TLD Phosphor. Radiat. Prot. Dosim. 3, 161 (1982).
- 52.- DeWerd L.A., Cameron J.R., Wu-Da-Ke, Papini T. and Das I.J. Characteristics of New Dosimeter Material; LiF(Mg,Cu,P). Radiat. Prot. Dosim. 6, 350 (1984).
- 53.- Azorín J., Furetta C. and Scacco A. Preparation and Properties of Thermoluminescent Materials. Phys. Stat. Sol. 138, 9 (1993).