

2 3

00576

24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EFFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN
CRISTALES CON POTENCIAL DOSIMETRICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES

P R E S E N T A
EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

MEXICO D.F.

JUNIO 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

262852



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTAS TENDR NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Sergio Ramos Bernal del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, por haber sugerido el trabajo y dirigido esta tesis además de su apoyo permanente. También a los doctores Héctor Murrieta Sánchez y José Manuel Hernández del Instituto de Física UNAM, por las sugerencias en la discusión de los resultados.

Estoy en deuda con los doctores Juan Azorín Nieto (UAM-I), Alicia Negrón Mendoza (ICN UNAM), Guillermina Burillo Amezcua (ICN UNAM), Héctor Murrieta Sánchez (IF UNAM) y Peter Schaaf (IG UNAM), por aceptar formar parte de mi jurado y los comentarios durante la revisión.

Mi agradecimiento al Instituto de Ciencias Nucleares por permitirme realizar el desarrollo de esta tesis en sus instalaciones, y al Instituto de Física UNAM por la disposición para el trabajo experimental de laboratorio.

RESUMEN

Los defectos generados por la interacción de la radiación ionizante con sólidos como NaCl y LiF, en particular los centros de color, son capaces de modificar algunas propiedades del cristal.

El objetivo de esta tesis fue investigar los cambios del NaCl dopado con plomo divalente en función de la concentración del plomo como impureza, y de la intensidad de la radiación gamma.

Con este fin, lo primero que se determinó fue la cantidad de plomo divalente que entra substitucionalmente en la red y que estaría formando dipolos en el cristal. Esto se llevó al cabo haciendo medidas de corriente iónica termoestimulada en una serie de cristales dopados desde 20 ppm hasta 270 ppm. Ellos fueron irradiados a diferentes razones de dosis; 0.45 Gy/s y 0.018 Gy/s. La evolución de las curvas de centros de color del cristal dopado son similares a las predicciones del modelo teórico desarrollado anteriormente y que nos permiten algunas opciones de interpretación (18,19). De aquí se infiere que a partir de 270 ppm el plomo divalente deja de ser soluble en el NaCl. También se determinó el cambio de valencia que sufren los átomos de plomo debido a la razón de dosis, para esto se utilizó fotoluminiscencia para excitar al plomo divalente en el cristal y obtener la evolución del espectro de absorción en función de la irradiación. Para una alta concentración de plomo en las muestras, los espectros de absorción muestran un comportamiento que sido asociado a la presencia de precipitados de la impureza y agregación de dipolos al inicio de la irradiación.

Por otro lado para investigar sobre algunos otros tipos de defectos originados por la interacción de la radiación con monocristales de halogenuros alcalinos, también se monitorearon los cambios en las propiedades de LiF:Mg,Ti irradiado con rayos gamma, utilizando también el fenómeno de luminiscencia pero ahora como termoluminiscencia. Para ello se determinó el espectro termoluminiscente del LiF después de cada una de las irradiaciones sucesivas de este sólido y se graficó en función de la dosis de irradiación, y del número de irradiaciones considerando hasta 183 días de envejecimiento de las muestras. Las dosis de irradiación variaron desde 2 Gy hasta 200 Gy con distintas razones de dosis. Se obtuvo que el LiF cambia su espectro termoluminiscente si se efectúan irradiaciones sucesivas recuperándose el cristal después de cada una de ellas. Una importante pérdida de la respuesta termoluminiscente del LiF (es decir como material dosimétrico) después de cada irradiación, aunque en el caso del NaCl:Pb²⁺ la pérdida es mayor; esta es debido a un daño severo presumiblemente causado por un cambio estructural de los defectos en el cristal.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS.	3
A. DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS	3
A1. Vacancias e intersticiales	4
A2. Impurezas	7
A3. Agregación dipolar	8
B. DAÑO POR RADIACION EN HALOGENUROS ALCALINOS	10
B1. Procesos de daño por radiación	13
B2. Defectos inducidos por radiación ionizante	24
C. ABSORCION OPTICA POR DEFECTOS	29
C1. Absorción y emisión en halogenuros alcalinos	29
C2. Interacción de la radiación con el estado líquido	51
C3. Absorción en sólido amorfo	56
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	62
A. Equipos y técnicas experimentales	62
A1. Absorción óptica	62
A2. Luminiscencia	64
B. Preparación de muestras	69
C. Uso y preparación de dosímetros	72
CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.	73
A. Cristal con impureza divalente NaCl:Pb	73
B. Cristal doblemente dopado LiF:Mg,Ti	87
CONCLUSIONES.	102
APENDICE. La ecuación de Smakula	107
REFERENCIAS.	116

LISTA DE FIGURAS

Figuras del Capítulo 1.

Página:

1. Variación de la cantidad de impurezas en función de la temperatura.	10
2. Asociación de impurezas y vacancias.	11
3. Algunas impurezas sustitucionales en función de su número atómico.	12
4. Desplazamientos a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$.	20
5. Espectros de absorción óptica de halogenuros alcalinos.	29
6. Colisión a lo largo de una fila de aniones en la dirección $\langle 110 \rangle$.	35
7. Razón de emisión y coloración bajo excitación con rayos X.	36
8. Esquema del modelo propuesto por Hersh.	38
9. Influencia de la razón de dosis sobre las curvas de coloración.	39
10. Espectros de absorción del LiF:Mg,Ti a diferentes temperaturas.	47
11. Esquema del modelo de Mayhugh-Cooke para la termoluminiscencia en LiF:Mg,Ti.	49
12. Radiólisis del polimetilmetacrilato PMMA bajo irradiación gamma.	59

Figuras del Desarrollo experimental.

2.1 Arreglo experimental del espectrofotómetro.	63
2.2 Espectrofotómetro de fotoluminiscencia.	65
2.3 Espectros de emisión y excitación.	66
2.4 Arreglo experimental del equipo para medición de corriente termoiónica estimulada ITC y curva de concentración de dipolos.	68
2.5 Arreglo experimental para el lector termoluminiscente.	69

Figuras de Resultados experimentales

1. Relación entre las concentraciones de dipolos y plomo de la banda A de absorción en el NaCl:Pb ²⁺ .	76
2. Curvas de coloración de centros F en función del tiempo de irradiación a temperatura ambiente, para muestras NaCl:Pb ²⁺ templadas de 20, 140 y 270 ppm y la respuesta bajo razones de dosis distintas 0.45 Gys ⁻¹ y 0.018 Gys ⁻¹ .	77
3. Disminución en la intensidad de la banda A en función de la	

concentración de plomo divalente y el tiempo de irradiación.	79
4. Disminución en la intensidad de la banda A bajo irradiación.	80
5. Relación de la cantidad de centros F creados, número de dipolos destruidos y cantidad de iones que cambian de valencia bajo irradiación gamma de Co^{60} para muestras dopadas a 270 ppm.	82
6. Relación entre las cantidades de centros F creados, dipolos destruidos y iones que cambian de valencia en muestras dopadas a 140 ppm ante dos razones de dosis distintas.	83
7. Espectro de emisión de muestras de NaCl:Pb^{2+} dopadas a 270 ppm a 77 K, e irradiadas a distintos tiempos usando 0.45 Gys^{-1} .	86
10. Cambio en la respuesta del LiF:Mg,Ti expuesto a 0.018 Gys^{-1} .	88
11. Respuesta del LiF:Mg,Ti antes y después de almacenamiento de un período de 183 días.	89
12. Respuesta TL del LiF:Mg,Ti desde 10 a 200 Gy, para una y ocho veces de irradiaciones sucesivas.	91
13. Recuperación TL después de almacenamiento de 183 días.	92
14. Emisión TL del LiF:Mg,Ti y NaCl:Pb para 50,100,150 y 200 Gy, ante seis ciclos de lecturas, antes de almacenamiento.	93
15. Emisión del LiF:Mg,Ti y NaCl:Pb después de 183 días de almacenamiento, irradiados a dosis bajas y leídos siete veces.	94
16. Distribución de las fuentes de cobalto-60 y ubicación de dosímetros PMMA y de Fricke en el irradiador Gammabeam 651PT.	96
17. Comportamiento de la razón de dosis en función de la distancia a las fuentes de Co^{60} .	98
18. Comportamiento de la razón de dosis en función de la altura de las fuentes.	99
19. Distribución de las curvas de isodosis para el lado A del irradiador.	100
20. Distribución de isodosis en el lado B del irradiador gamma.	101

INTRODUCCION

La intención de este trabajo es estudiar la interacción de la radiación con la materia, en particular la de los fotones muy energéticos de la radiación gamma con diferentes materiales en fase sólida cristalina o amorfa, así como en fase líquida.

En especial en la fase sólida donde tenemos varios modelos que aplicar, nos interesan aquellos defectos producidos por la interacción con los fotones. De los múltiples defectos producidos en un cristal que interacciona con radiación ionizante, está la formación de los centros de color que ha sido monitoreada para determinar la curva de coloración utilizando espectrofotometría de la radiación visible.

También resulta interesante entender que los defectos, presentes originalmente o inducidos, en los halogenuros alcalinos están relacionados directamente con las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y magnéticas, y estas se pueden ver modificadas sensiblemente por la presencia de: i) defectos producidos por irradiación, ii) la introducción de impurezas catiónicas divalentes en la estructura cristalina.

En particular el fluoruro de litio dopado con magnesio y titanio ha sido de los sólidos más utilizados como dosímetro. Esto se ha debido a su capacidad de absorción de radiación, lo cual nosotros medimos utilizando la liberación de energía por medio de termoluminiscencia. Esta propiedad del LiF como dosímetro la hemos relacionado con el entendimiento de los defectos provocados por la energía absorbida por el sólido, pero cuestionándonos su capacidad de reusabilidad cuando la intensidad de dosis es muy alta.

En este trabajo se determinó la respuesta del cristal a bajas y altas intensidades de dosis de radiación gamma, y el cambio que esta respuesta sufre después de irradiaciones sucesivas (con los blanqueos que son normalmente utilizados). Los resultados sugieren se deben tomar precauciones importantes para uso en dosimetría de gammas.

Cuando se utilizan sólidos cristalinos como dosímetros, es necesario entender el efecto que tienen las impurezas del cristal en esta interacción con la radiación, en particular en la respuesta a altas intensidades de radiación ionizante. Es por esto que en este trabajo, se parte primero de las curvas de coloración de sólidos simples dopados con impurezas divalentes (NaCl:Pb^{2+}) y después analizamos las dosis recibidas por sólidos simples doblemente dopados (LiF:Mg,Ti).

El interés creciente que ha venido recibiendo el entender los daños que tienen los cristales al interaccionar con gammas, en particular los halogenuros alcalinos dopados, ha motivado que esta tesis sea dirigida hacia defectos puntuales e interacción radiación-materia.

En el primer capítulo se señalan conceptos básicos, se hace una descripción de los defectos presentes en el sólido, se mencionan algunos defectos inducidos en los halogenuros alcalinos por la radiación ionizante, y se habla de sus propiedades ópticas. También nos referimos a los efectos de la radiación ionizante en el estado líquido, en particular el mecanismo de reacción química en un sistema acuoso.

En el segundo capítulo se explica la manera en que se llevó a cabo el trabajo experimental, y se mencionan los equipos utilizados.

En el tercer capítulo se presentan y se analizan los resultados. Finalmente, en el último apartado se dan las conclusiones.

CAPITULO 1. FUNDAMENTOS

En la interacción de los fotones ionizantes con la materia, uno de los procesos más comunes es la producción de electrones, lo cual dependerá de la energía del fotón y del número atómico del medio absorbedor. Así, pueden ocurrir con mayor probabilidad tres interacciones: el efecto Compton, el efecto fotoeléctrico y la producción de pares. El primer efecto es el más importante en el caso de las fuentes de radiación gamma, a saber: que sólo una parte de la energía del fotón sea transferida al electrón y ambos queden libres en el material irradiado.

Debido a la complejidad de la interacción de la radiación gamma con el estado sólido, se utiliza como primera aproximación para comprenderla, sólidos sencillos tales como los halogenuros alcalinos, porque sus estructuras son relativamente simples respecto a los demás tipos de cristales. Por otro lado, para entender la interacción de los gammas con el estado líquido se hace uso de la radiólisis tanto del agua como de soluciones acuosas.

Dado que en este trabajo uno de los principales intereses se ubica en los defectos puntuales, para ello en este capítulo se describen algunos de los defectos presentes en un cristal en equilibrio térmico. También nos referimos a los defectos inducidos por la radiación ionizante en halogenuros alcalinos, y se mencionan algunos de estos defectos reportados en la literatura, y las diferentes propuestas de como entender la generación de los mismos debido a la irradiación. Por último, se mencionan algunas de las propiedades ópticas en los sólidos en donde se señalan la absorción y la emisión, y el fenómeno de luminiscencia en halogenuros alcalinos.

En el último apartado, señalamos el mecanismo de reacción química que se genera en el sistema acuoso de Fricke bajo la influencia de la radiación ionizante, así también el de un material amorfo como el polimetilmetacrilato. Las reacciones que ocurren en el líquido y el daño en el amorfo, nos permitirán medir la cantidad de energía depositada por los fotones en los cristales bajo irradiación, además, nos da un entendimiento general de los efectos de la radiación en los medios cristalino, amorfo y acuoso.

A. DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS

Se sabe que en los sólidos cristalinos, los átomos o moléculas están separados a distancias del

orden de los radios atómicos, y además se encuentran ubicados de forma periódica con cierto patrón repetitivo a través del sólido. Sin embargo, la idea de un patrón de estructura regular nos lleva a la posible existencia de un cristal perfecto con simetría traslacional, pero existen razones relacionadas con la energía libre del cristal que impiden tal existencia (1).

Así en un sólido cristalino todos los átomos están ordenados de forma periódica, pero la presencia de cualquier alteración en esta estructura atómica se dice que constituye un defecto. Estos pueden ser de varias clases: a) Dinámicos, como fonones, excitones, polarones, etc. y b) Estáticos, como defectos puntuales, lineales, fronteras de grano, falta de estequiometría y defectos de volumen.

En los cristales reales existe alta concentración de defectos puntuales o imperfecciones, como los átomos intersticiales y vacancias.

A1. VACANCIAS E INTERSTICIALES

Las vacancias son defectos puntuales producidos por la ausencia de un ion en una posición normalmente ocupada por este en la red cristalina. Mientras que los iones o átomos intersticiales, que ocupan los espacios de la red que normalmente deberían estar vacíos, son átomos que han sido desplazados de su posición original. Esto puede llevarse a cabo por efectos de la radiación ionizante, o bien son átomos impurezas presentes originalmente o también pueden ser activadores de tierras raras y metales agregados al material.

En un cristal iónico la presencia de una vacante de ion positivo o negativo en la red cristalina hace que la red no sea eléctricamente neutra, pues la vacante tiende a generar un campo coulombiano a su alrededor ya que actúa como una carga neta contraria a la del ion faltante.

De forma similar ocurre con el intersticial. Para compensar esta neutralidad se tiende, con una alta probabilidad, a generar aquellos defectos que mantengan la neutralidad eléctrica del cristal.

En los cristales generalmente existen dos tipos básicos de defectos puntuales; uno de ellos es debido a los átomos que han sido desplazados de sus posiciones normales en la red cristalina y pasan a ocupar posiciones intersticiales en ella dejando una vacancia correspondiente. A el intersticial y la vacancia se les llama par de Frenkel o defectos de Frenkel. Otro defecto consiste en que uno de los átomos de la región cercana a la superficie se pasa a un sitio de la superficie dejando una vacante móvil que puede difundirse hacia el interior del cristal, y este defecto estaría formado por una vacancia positiva y una negativa en el cristal, este es el defecto de

Schottky.

Estos defectos son de importancia para entender los cambios en algunas de las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos debido a daños por radiación o por la introducción de impurezas. Es necesario para entender cuáles son los cambios del cristal saber cuáles son los mecanismos de la interacción de la radiación en ellos. Uno de esos mecanismos es el par de Frenkel, de lo cual es necesario hablar un poco más.

La idea del par, fue sugerida como una hipótesis de trabajo por Yakov I. Frenkel (2), a fin de explicar ciertos fenómenos en un cristal iónico, tales como la circulación de corriente eléctrica, el crecimiento de esta a medida que se eleva la temperatura, etc.. En esa hipótesis se propone que algún ion situado en la superficie del cristal, puede de manera casual separarse de ella, abandonando el sitio donde se encontraba, para este acontecimiento casual es preciso que el ion haya adquirido la energía necesaria para ello. En general, puede decirse que no existen prohibiciones para que el átomo no pueda abandonar el sitio en el volumen del cristal para pasar al espacio intersticial, pero dependerá de la energía necesaria para realizarlo.

Si el átomo abandona el sitio, pasando al espacio intersticial y después, habiendo efectuado unos cuantos saltos de intersticio en intersticio, se aleja del sitio original, entonces surgen simultáneamente dos defectos: el sitio vacante y el átomo en el intersticio (allí donde no debería estar). Estos dos defectos, originados en esta acción se les denomina par hueco-intersticio o par de Frenkel. Ambos partes están cargadas y bajo la acción del campo eléctrico, pueden desplazarse en una dirección determinada por la red cristalina, y lo más importante es que eso significa, que también pueden transportar carga. Sin embargo, no es de sorprenderse que el ion lleve la carga, pero en cambio el hueco o la vacante esté cargada si es sorprendente; pero si se tiene en cuenta la magnitud y el signo de la carga, entonces se está hablando de que la huida del ion del sitio junto con carga, se puede presentar como la llegada al sitio vacío de una carga equivalente, en cuanto a su magnitud, y de signo contrario a la carga del ion desalojado. Cuando se va el catión queda una vacante con carga negativa, mientras que si se desplaza el anión, tendremos una vacante con carga positiva.

Por otro lado, el átomo intersticial se desliza con facilidad puesto que al lado de aquel intersticio en el cual se encuentra, siempre están disponibles otros intersticios hacia los cuales puede saltar. El hueco puede desplazarse debido a que el ion más próximo a él puede ocupar su sitio, lo que significa que resultará vacante aquella posición que antes ocupaba dicho ion. Durante este

proceso, el hueco se desplaza una distancia interatómica.

La concentración de los pares se puede comprender incluso de manera cualitativa, pues como ya sabemos, hay una cierta cantidad de defectos que de forma obligatoria tienen que estar presentes en el cristal, de estos algunos serán pares, ya que su surgimiento puede ser interpretado como una consecuencia de la fluctuación de la energía. Pero como sabemos la fluctuación en la energía es aquello que no puede dejar de tener lugar, entonces los "pares" parece como si no fueran defectos, puesto que el cristal no puede existir sin ellos. La termodinámica, que exige la presencia de fluctuaciones, hace que los pares sean imprescindibles para la interpretación del cristal.

Sin embargo, los pares de Frenkel prácticamente no pueden surgir porque el tránsito desde el sitio al intersticio requiere una fluctuación energética demasiado grande: el ion es voluminoso, mientras que el intersticio es pequeño, por lo que "introducirse" en este último significaría comprimir fuertemente los átomos que se encuentran en la vecindad inmediata al intersticio dado. Para eso se requiere una gran energía. Por lo menos esto se refiere a cristales como los halogenuros alcalinos que estamos estudiando. La necesaria fluctuación de la energía es grande y por eso la conformación del "par" es poco probable.

En la interacción entre la radiación gamma y los sólidos, la idea del par es atractiva porque según se dejó claro bajo la influencia de la irradiación el átomo puede abandonar por la fuerza el sitio de la red, sin esperar para ello el que aparezca la energía necesaria, que le puede ser suministrada por las veleidades de la suerte. El átomo se sale del sitio de la red, desplazándose a uno de los intersticios más próximos, así nace el famoso "par". El par de Frenkel representa uno de los tipos fundamentales de defectos que surgen en los cristales cuando estos se someten al bombardeo con partículas nucleares o fotones muy energéticos.

En cristales iónicos tanto el anión como el catión pueden colocarse en posición intersticial pero, si tienen diferentes tamaños es de esperar que las energías para realizarlo sean diferentes. En el caso de los halogenuros alcalinos estas energías son del mismo orden (1). Las vacantes de red y los átomos en posición intersticial existen siempre en el cristal real por ello se les llama defectos intrínsecos.

En la tabla I se dan las energías (en eV) de formación de un par de Schottky (E_s), para un par de Frenkel de la subred catiónica (E_p) y de la aniónica (E'_p), la energía por par de iones (E_p), y las energías de activación para la difusión de la vacante aniónica (E_D) y catiónica (E'_D), del

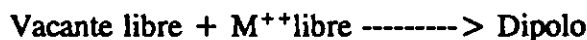
E_s	E_F	E'_F	E_P	E_D	E'_D
2.45	5.18	4.62	7.94	0.86	0.65

A2. IMPUREZAS

Otro tipo de defectos que se pueden encontrar en un sólido cristalino son las impurezas, que son átomos o iones diferentes a los de la red cristalina. Estos pueden provenir, por contaminación natural o incorporados intencionalmente al cristal. Las impurezas intencionales también se las conoce como defectos extrínsecos.

Una de las impurezas intencionales más frecuentes son las catiónicas (iones positivos) divalentes y en particular nos interesan en cristales como los halogenuros alcalinos, entran en la red generalmente en forma sustitucional, es decir, ocupando el lugar de un catión M^+ lo que origina como consecuencia un desequilibrio en la neutralidad eléctrica del cristal, esas impurezas catiónicas divalentes generan otros defectos, pues deben compensar su carga positiva extra para satisfacer la neutralidad del cristal, lo que se forman son vacantes catiónicas. Con la evidencia experimental existente, se ha encontrado que la vacante se presenta a primero o segundo vecino de la impureza. Puesto que los iones metálicos divalentes, M^{++} , tienen una carga extra positiva que es compensada por la vacante y existe una atracción entre las dos. Este apareamiento de un ion divalente y una vacancia constituye un dipolo (ion-vacancia o I-V), en el que la impureza presenta una carga positiva en exceso y la vacante de ion positivo es equivalente a una carga neta negativa respecto a la red cristalina.

La atracción impureza catiónica-vacancia es con una energía de enlace E_{dip} . Si se considera que la concentración fraccional de iones M^{++} es X y la de vacantes libres (las que están muy separadas de los iones M^{++}) es X_v , habrá una fracción $(X-X_v)$ de pares de impureza-vacante (dipolos). La concentración fraccional de iones M libres es también X_v . Entonces la asociación de vacante-ion M^{++} tiene la siguiente forma de reacción:



y la ley de acción de masa nos da (4):

$$X_v/(X-X_v) = 1/12 \exp(-E_{dip}/kT)$$

donde el factor $1/12$ proviene de las 12 orientaciones equivalentes del par impureza-vacante en la red cristalina para cada lugar catiónico ocupado por una impureza. Esta última ecuación dice que, a altas temperaturas la mayoría de las vacantes están libres, pero que a baja temperatura casi todas estarán en forma de dipolos. Para casi todos los metales divalentes en halogenuros alcalinos E_{dp} es del orden de 0.5 eV de forma que para temperaturas inferiores a 100 °C la concentración de dipolos es muy próxima al 100%.

Los átomos de impureza pueden estar ocupando lugares intersticiales o sustitucionales ello dependerá generalmente de su tamaño iónico, de la concentración y temperatura (5). También pueden formar grupos de átomos de impureza (agregados), o incluso como precipitación de una fase de impureza saturada. El hecho de que el átomo se encuentre libre, agregado o formando una fase depende fuertemente de la concentración y temperatura. Usualmente hay un límite de solubilidad que nos da la cantidad de impureza que puede ser incorporada en solución para obtener átomos aislados y que depende de la temperatura. A concentraciones mayores que el límite de solubilidad se forman precipitados, esto es, el exceso de impurezas puede formar una nueva fase dentro del cristal originando los agregados de dos, tres, cuatro o más iones de impurezas y, finalmente precipitados (agregados con un gran número de impurezas).

A3. AGREGACION DIPOLAR

Se ha dicho que los iones M^{++} como impurezas sustitucionales en halogenuros alcalinos tienen por pareja una vacante catiónica formando un dipolo. La interacción entre dipolos es de tipo coulombiana, y en condiciones de movilidad pueden tender a unirse y formar agregados (6). Por ejemplo, se han observado en NaCl:Mn , que inicialmente la cinética de agregación es de segundo orden, (es decir, dos dipolos impureza-vacancia interactúan y se neutralizan formando el primer agregado, y se tendría una cinética inicial que va como la segunda potencia de la concentración de dipolos) lo que implica una formación de dímeros (dos dipolos) y a continuación sigue una cinética de tercer orden, es decir, de formación de trímeros, tres dipolos, etc.(7.a). Comportamiento similar ocurre cuando los halogenuros alcalinos NaCl , KCl , KBr y RbBr son dopados con europio divalente, como muestran los trabajos de J.Rubio O, A.Muñoz F y col.(7.b). La cinética de agregación es consistente con los resultados obtenidos por EPR (8) y corrientes termoiónicas (9) sin embargo, la formación de agregados de impureza puede

considerarse como una cuestión no completamente entendida y es tema de investigación actual.

Efecto de los tratamientos térmicos.

Uno de los procesos normalmente utilizado para conseguir desagregar las impurezas y los dipolos es el de templado térmico, es decir, elevar la temperatura del cristal y a continuación enfriarlo rápidamente. Al elevar la temperatura del cristal, los dipolos comienzan a ser móviles y se tiene una distribución homogénea en el cristal. El enfriamiento brusco da lugar a que los dipolos queden "congelados" en esta situación homogénea que sería de desequilibrio para esta temperatura, pues a esta el movimiento es tal que no les permite agregarse en un tiempo corto (por ejemplo, para el NaCl:Mn del 50% a temperatura ambiente, F.J.López, F.Jaque y colaboradores (10)). Sin embargo, los dipolos se forman muy rápidamente y esto es debido a que la energía de activación para la difusión de vacantes catiónicas es muy pequeña (en el ejemplo anterior de NaCl sería 0.65 eV).

La disolución de los dipolos impureza-vacancia puede investigarse siguiendo la variación del cantidad de dipolos conforme transcurre el tiempo, usando técnicas como el de corriente termoestimuladas (ITC) (11), absorción óptica, y resonancia paramagnética electrónica (EPR) (12-14) entre otras. Los precipitados se han verificado usando espectros de difracción de rayos X (15), microscopía electrónica, así como por espectroscopía Moessbauer (16).

En experimentos llevados al cabo (1,6,7,10,17) para tratar de determinar la rapidez de la agregación dipolar, se ha encontrado que la cantidad de impurezas dipolares en solución, presentes en un cristal, es una función creciente de la temperatura tal como se muestra en la Figura 1. De esta forma si durante el crecimiento del sólido a una temperatura T_c se incorpora una cantidad N_c de impurezas en el cristal, y la muestra se envejece a una temperatura T_e fija, la cantidad de impurezas disueltas, en forma dipolar, se reduce a N_e y la cantidad restante se precipita en la matriz formando dímeros (agregado compuesto de dos dipolos I-V simples), trímeros (agregado compuesto de tres dipolos simples) o en agregados de orden superior Figura 2. (3,5-7,18,19).

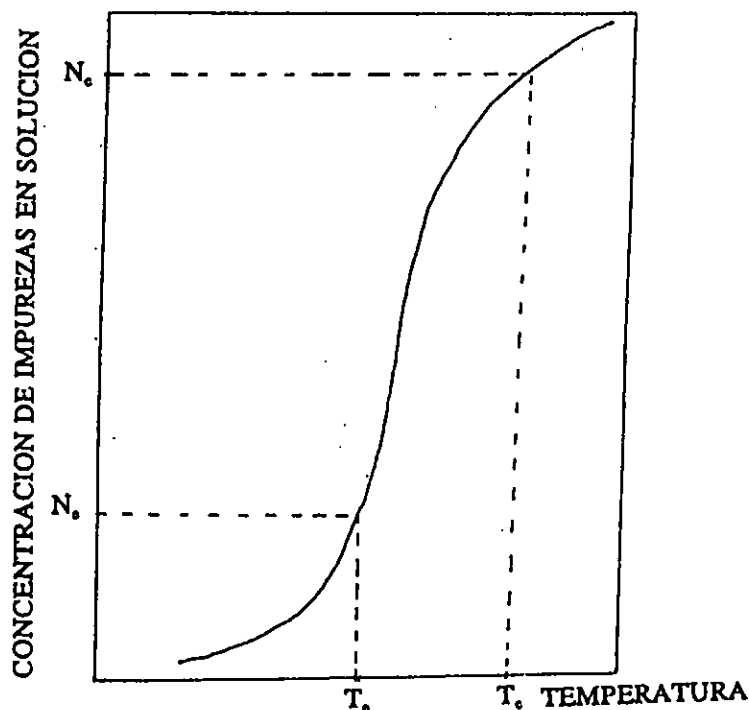


Figura 1. Variación de la cantidad de impurezas en función de la temperatura.

B. DAÑO POR RADIACION EN HALOGENUROS ALCALINOS

Se ha mencionado que al irradiar un cristal se genera una gran concentración de electrones y huecos, pero ¿cuál es el efecto de las impurezas en el cristal cuando se irradia?

En principio diremos que la energía en las que se encuentran los estados electrónicos en un sólido se caracterizan por ser bandas. Estos estados energéticos pueden ser utilizados para conocer importantes comportamientos en el sólido cristalino, a través de lo que llamamos la absorción óptica.

En algunos sólidos los niveles energéticos de los electrones de valencia, de átomos en estado base, se dice que están localizados en una banda de energía llamada banda de valencia. Cuando los electrones adquieren mayor energía algunos de ellos podrían ser transferidos a una banda de nivel energético superior denominada banda de conducción, dejando los correspondientes huecos en la banda de valencia. Sin embargo, entre ambas bandas existe una zona de niveles de energía no permitidos para los electrones llamada banda prohibida. Las perturbaciones de los niveles energéticos se pueden dar por ejemplo por la presencia de defectos o de impurezas atómicas en el sólido que pueden perturbar los niveles de energía del cristal y permitir que se generen niveles de energía metaestables en la banda prohibida. En el caso de los halogenuros alcalinos, el ancho de banda prohibida es desde 6 eV hasta 7 eV, por lo que son transparentes al visible, y su

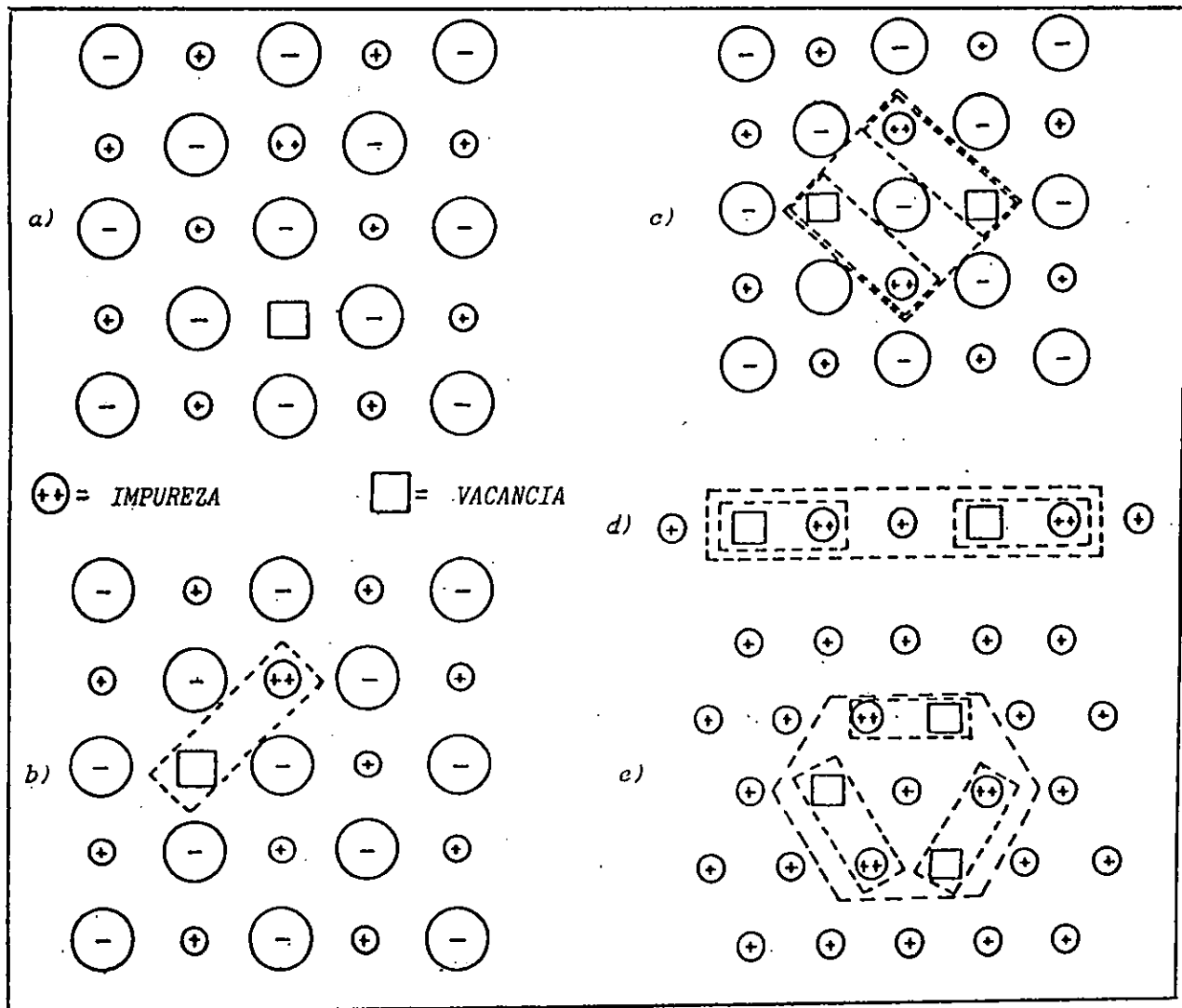


Figura 2. a) Impureza catiónica divalente y vacante catiónica en un cristal de halogenuro alcalino (M^+X^-), b) Asociación de la impureza con la vacante para formar un dipolo impureza-vacante (I-V), c) Dímero con momento de cuadrupolo, d) Dímero a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$, e) Trímero en un plano $\langle 111 \rangle$.

absorción óptica inicia aproximadamente en 250 nm en el ultravioleta.

Una impureza en el cristal, además de provocar un estado metaestable, puede desplazarse y ser atrapada o retenida dentro de una vacancia generando una trampa. La captura de electrones por impurezas ha sido evidenciado experimentalmente en relación a los cambios de valencia en cristales dopados con impurezas. Sobre el efecto de las impurezas catiónicas divalentes en los halogenuros alcalinos, Jain hace una revisión al respecto (20), en la cual divide las impurezas en dos tipos: I_A (Ca, Sr,...) y tipo I_D (Mn, Mg, Zn, Ti,...). Las primeras elevan la formación de defectos por radiación y las segundas la disminuyen. Las impurezas I_D tienen su segundo potencial de ionización mayor que las I_A en un 35 a 100%, es decir, que los iones I_D tienen una apreciable mayor afinidad electrónica que los iones I_A . Así hay evidencia de que impurezas I_D capturan electrones producidos por irradiación y forman los iones monovalentes y los átomos de impureza. Otra diferencia es que las impurezas I_D se agregan más rápidamente a temperatura ambiente que las I_A . En la Figura 3, se observa en puntos blancos las impurezas I_D y en negro las I_A .

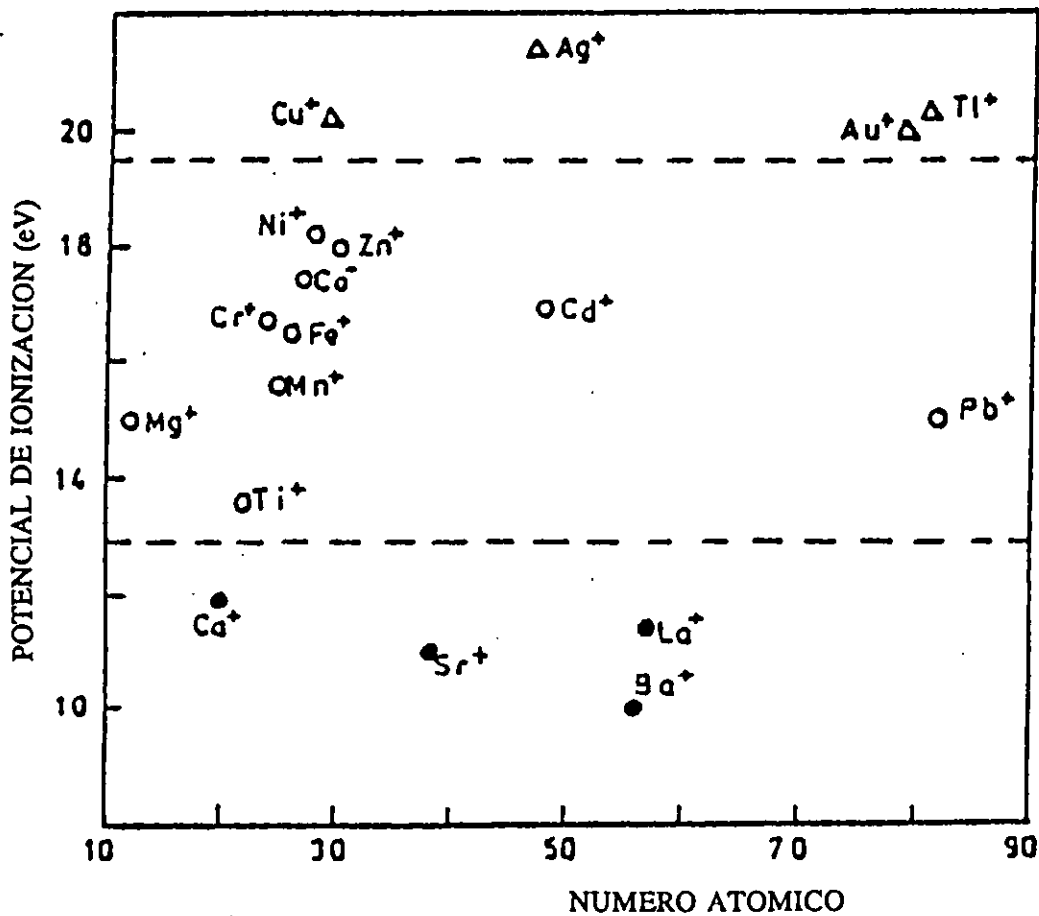


Figura 3. Algunas impurezas sustitucionales en función de su número atómico. En círculos llenos, impurezas tipo I_A y en círculos vacíos están las impurezas monovalentes; es de observar su aún mayor segundo potencial de ionización.

Las impurezas monovalentes tienen también un papel análogo en el proceso de captura de electrones y huecos. Así han sido ampliamente estudiadas la Ag, Tl, Cu, (C.J.Delbecq y colaboradores (21,22)) existiendo amplia bibliografía, pues han sido más estudiadas dado que la presencia de vacantes catiónicas en los cristales como impurezas divalentes aumenta el grado de complejidad en la interpretación de los resultados experimentales, en parte porque las vacantes catiónicas rompen la simetría que ve la impureza; también por los procesos de agregación debido a los dipolos y porque las vacantes pueden actuar como trampas de los intersticiales producidos durante la irradiación.

La mayoría de las impurezas monovalentes y un cierto número de las divalentes son suficientes para capturar tanto electrones como huecos. La mayor parte de las impurezas I_D capturan electrones y las I_A no. Este comportamiento, está fuertemente relacionado a la posición en la cual se encuentran los niveles de los distintos estados de valencia de cada impureza dentro de la estructura de bandas del cristal. El cálculo de la posición de estos niveles se vuelve complicado, sin embargo algunos autores (F.E.Williams (23), F.Agulló-López y F.J.López (24)) han llevado a cabo cálculos para localizar el nivel de los distintos estados de valencia de las impurezas en halogenuros alcalinos.

Es ahora claro que, puesto que pueden existir varios estados de valencia de las distintas impurezas en halogenuros alcalinos, estas actuarán como trampas de electrones. Veremos más adelante su importancia en termoluminiscencia.

B1. PROCESOS DE DAÑO POR RADIACION

En esta sección discutiremos los mecanismos por los cuales se producen defectos (y cuáles) en cristales iónicos sometidos a radiación (A.E.Hughes y D.Pooley, P.D.Townsen y J.C.Kelly, N.W.Thompson, (25,26,27)).

Comúnmente se clasifican los procesos de daño por radiación en tres clases: colisiones elásticas, procesos electrónicos, y mecanismos fotoquímicos o radiólisis.

La clase electrónica, incluye todos los procesos en los cuales ningún defecto iónico es formado, pero hay un cambio de estado electrónico o alguna carga es movida por la absorción de energía radiante.

Las colisiones elásticas son aquellas en las cuales, átomos o iones son desplazados debido a la transferencia de energía y momentum desde las partículas o fotones incidentes.

Los procesos de radiólisis o fotoquímicos son aquellos en los cuales, defectos atómicos o iónicos son formados por una serie de reacciones comenzando con una excitación electrónica.

Antes de considerar los procesos de daños por radiación es necesario discutir las formas en las cuales la radiación de alta energía interacciona con el sólido.

Interacción del sólidos con radiación de alta energía

Realmente no se puede decir dónde inicia la alta energía y dónde termina la baja energía, por esta razón diremos que la radiación de alta energía es aquella que puede causar cambios permanentes en el sólido en cuestión.

Gracias al amplio conocimiento que hoy se tiene de los efectos de la radiación podemos clasificar ésta, en los cuatro grupos siguientes: a). Fotones altamente energéticos (rayos X, rayos gamma), b). Partículas ligeras cargadas (electrones, protones, partículas alfa), c). Átomos pesados o iones, d). Neutrones.

De estos grupos, sólo nos interesan la interacción de fotones de alta energía con el cristal.

a). Fotones de alta energía.

Cuando se usa la expresión "alta energía" para describir fotones, normalmente se refiere a aquellas energías superiores a los 100 eV. Sin embargo, debido al rango de la mayor parte de los generadores de rayos X y fuentes isotópicas, el rango más importante es el comprendido entre los 10 KeV y 10 MeV. Los fotones comprendidos en este rango de energía interaccionan con los sólidos de tres formas: por absorción, dispersión y producción de pares. En el primer caso el fotón, es completamente absorbido por un átomo en el sólido, en el segundo solamente parte de la energía del fotón es absorbida y el resto la lleva el fotón dispersado de más baja energía que el incidente. En el tercero, el fotón es absorbido por el sólido, creándose un par electrón-positrón en el proceso.

Se puede definir un coeficiente de absorción fotoeléctrica macroscópico, de la forma siguiente: Si I es la intensidad del haz incidente de fotones, después de atravesar un espesor x queda reducida a $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$. Usualmente α tiene valores comprendidos entre 10^3 y 10^5 m^{-1} para fotones en el rango de 10 KeV a 100 KeV. Esto quiere decir que cuando irradiamos una muestra con rayos X producidos por una fuente cuyo cátodo se encuentra, por ejemplo, a 50 KV (que

produce rayos X con energía menor de 50 KeV) estos son prácticamente absorbidos en los primeros milímetros de la muestra.

b). Partículas ligeras cargadas.

Es de notarse que de las partículas ligeras cargadas, protones de alta energía, partículas, y electrones; el mecanismo de interacción más importante entre estas partículas y los átomos del sólido es coulombiano, es decir, la transferencia de energía de la partícula incidente a los electrones y núcleos del sólido se realiza por fuerzas electrostáticas. La razón entre la energía transferida a los electrones a la transferida a los núcleos, es igual a la razón entre la masa del núcleo y la del electrón; por tanto, las partículas cargadas pierden casi toda su energía cediéndosela a los electrones del sólido y solamente una fracción despreciable (10^3 a 10^4 veces menor) se la comunican a los núcleos. Por lo tanto, si en el sólido considerado, solamente se produce "daño por radiación" debido a la energía transferida directamente al núcleo (es decir, cuando la partícula incidente desplaza al átomo de su posición de red debido a la colisión) las partículas ligeras cargadas son relativamente ineficientes. Sin embargo, en aquellos materiales en que la excitación electrónica puede conducir a "daño por radiación", como es el caso de los halogenuros alcalinos, el bombardeo con partículas ligeras cargadas es muy eficiente para dañarlo.

La energía máxima, E_m , que puede ser transferida a un átomo de la red de masa M por colisión directa de una partícula proyectil de masa m y energía E , es $E_m/E = 4Mm/(M+m)^2$, si el proyectil es un electrón se tiene que E_m/E es aproximadamente a $4m/M = 10^{-4}$, por tanto irradiar con electrones en el rango de 1 a 10 KeV, sólo comunican una E_m entre 0.1 y 1 eV. Puesto que el umbral de energía para el desplazamiento de un átomo de su lugar de red debe ser del orden de la energía de enlace del átomo en el sólido, esto es, del orden de la energía de Madelung en el caso de los halogenuros alcalinos, o más exactamente, el valor de la energía de formación de un par Frenkel (aproximadamente 5 eV), esto quiere decir que E para el rango de electrones de 1 a 10 KeV es siempre por lo menos un orden o dos de magnitud menor que el umbral de energía y además experimentalmente se ha obtenido que incluso con electrones de 50 eV se produce daño por radiación en halogenuros alcalinos (P.D.Townsend y J.C.Kelly (28)), esto nos lleva a la conclusión de que el daño por radiación producido por las partículas ligeras cargadas en halogenuros alcalinos es principalmente debido a la excitación electrónica producida

por la interacción coulombiana de la partícula incidente con los electrones de los átomos del sólido.

Otro hecho interesante, es que cuando se irradia con electrones, debido a su gran ángulo de dispersión por choque, su penetración en un sólido es muy pequeña usualmente entre 10 y 100 monocapas atómicas para el rango de 1 a 10 KeV.

c). Partículas pesadas.

En cuanto a las partículas pesadas, estas también pierden energía principalmente por transferencia a los electrones siempre y cuando su energía esté por encima de la energía de ionización (definida por $E_i = im/4m_e$, donde i es el potencial de ionización del átomo del sólido, usualmente entre 1 y 10 eV para la mayoría de los átomos, y m la masa de la partícula) o por encima de la energía de ionización del átomo proyectil (definida análogamente por $E_i = Im/4m_p$). Este segundo proceso se denomina de "stripping".

Por debajo de E_i la partícula no pierde energía por cesión a los electrones, y por debajo de E_i es incapaz de permanecer eléctricamente cargada. Por consiguiente si la partícula está por debajo de E_i y E_i la partícula pesada se moverá como un átomo neutro y colisionará con los átomos neutros como una "bola rígida".

d). Neutrones.

A falta de carga estos no interaccionan con los electrones, pero si con los núcleos a través de fuerzas nucleares, que son de muy corto alcance. Por consiguiente las colisiones entre neutrones y núcleos son muy raras, pero dependiendo de la energía incidente que para aplicación en radiación ionizante es común referirse al intervalo de 10 keV a 10 MeV (y recientemente hasta 70 MeV), pueden producir mucho daño, puesto que, o expulsan el átomo de su posición en la red o hay una captura neutrónica dependiendo de la sección eficaz del átomo, o bien se producen reacciones nucleares fisionando el núcleo produciendo nuevas partículas muy energéticas, la fisión ocurriría en elementos de número atómico mayor a 30 sometidos a neutrones de hasta varias centenas de MeV, o también se presenta la fisión abajo de 10 MeV a partir de número atómico 90.

Daño por radiación en halogenuros alcalinos

Se han mencionado los procesos de daño por radiación, ahora nuestra atención estará hacia los rayos gamma y X como tipos de irradiación, y a los halogenuros alcalinos como muestra, por

su aplicación al presente trabajo.

Como se ha dicho, suelen clasificarse los procesos de daño por radiación en tres clases:

Colisiones elásticas. Es cuando partículas energéticas, tales como electrones que pasando a través de un cristal, pueden colisionar con el núcleo de los átomos o iones de la red y expulsarlos de su posición.

Vimos que la energía máxima E_m que puede ser transferida a un átomo de la red en halogenuros alcalinos, por electrones en el rango de 1 a 10 KeV era uno o dos órdenes de magnitud menor que la energía de enlace y en consecuencia, no es de esperar que se produzca daño por colisión directa.

Procesos electrónicos. Se dijo también, que los fotones o electrones de alta energía interactúan principalmente con los electrones del sólido. Usualmente estos son excitados desde las bandas llenas o de valencia a la de conducción, formándose pares electrón-hueco (enlazados o separados). Después de la excitación electrónica ocurren dos clases de procesos de relajación: los que ocurren tan rápidamente que se les puede considerar instantáneos, y aquellos que pueden ocurrir muy lentamente e incluso ser permanente bajo condiciones apropiadas.

a). Procesos de relajación rápidos. Los electrones más fuertemente enlazados están en bandas que corresponden a las cortezas de electrones más internos (capas K) de los átomos constituyentes. Los electrones menos enlazados a los átomos individuales forman las bandas de valencia y conducción (llenas y vacías respectivamente). La energía cinética de un electrón en la banda de conducción puede ser tan grande que el electrón abandone el cristal si el hecho ocurre cerca de la superficie. El nivel de energía que hace esto posible es llamado nivel de vacío. Si por otro lado, el electrón excitado está en el volumen del cristal entonces puede alcanzar energías incluso superiores a la del nivel de vacío, de hecho existe un continuum de posibles estados por encima del nivel de vacío.

En un proceso de excitación electrónica general causado por un fotón o electrón de alta energía, se excitará el electrón desde una de las bandas llenas profundas (tal como la correspondiente a un electrón K) al continuum por encima del nivel de vacío. El primer suceso que ocurre entonces es que los electrones y huecos energéticos reparten su energía con los otros electrones del sólido, produciendo nuevos pares electrón-hueco. De esta forma una única excitación electrónica de alta energía se degrada rápidamente en un gran número de excitaciones electrónicas de mucha menor energía. El tiempo en que ocurre todo este proceso es de unos 10^{-15}

segundos.

b). Procesos de relajación lentos. Cuando la energía de los electrones y huecos es menor que la necesaria para producir nuevos pares, pierden energía más lentamente, del orden de 10^{-12} seg. creando fonones, permaneciendo los huecos en la banda de valencia (B.V.) y los electrones en la de conducción (B.C.). El resultado neto es que un único suceso de excitación de energía E_0 es rápidamente transformado en un gran número de huecos en la banda de valencia y electrones en la de conducción. Si la anchura de la banda de energía prohibida entre la B.V. y la B.C. es de E_G entonces aproximadamente $E_0/3E_G$ pares electrón-hueco son creados (29,30) y el resto de la energía se pierde en creación de fonones.

Una vez que la energía es redistribuida y tenemos electrones en la B.C. y huecos en la B.V., entonces, puesto que los electrones y huecos se atraen unos a otros por fuerza de Coulomb, pueden recombinarse. Esta recombinación puede ser radiativa o no-radiativa. La recombinación radiativa produce la denominada luminiscencia intrínseca.

Si el sólido contiene impurezas, éstas pueden actuar como trampas para los electrones o los huecos, o ambas, manteniéndolos separados e impidiendo su recombinación. Existen numerosos ejemplos de atrapamiento de carga en los halogenuros alcalinos y muchas impurezas han sido estudiadas y caracterizadas, tales como Tl (31), Ag,Cu,Pb,Au (32-36,10).

En halogenuros alcalinos a temperatura suficientemente baja, no es necesario tener impurezas para atrapar los huecos producidos. En estos materiales el hueco en la banda de valencia produce que los iones cercanos se muevan desde sus posiciones de red normales combinándose el hueco con dos iones halogenuros para dar una molécula ionizada de halógeno (ion-molecular) en la que la distancia entre los dos halógenos es menor que en la red perfecta. Esto se conoce como un "hueco auto-atrapado" (o polarón del hueco con masa efectiva muy grande). Se ha comprobado que a baja temperatura no es móvil (37,38) pero que sin embargo a altas temperaturas se difunde saltando de un lugar de red, en el cual está atrapado el hueco, al vecino. El movimiento de estos huecos en diversas redes, ha sido estudiado extensamente en los últimos años (38-42) y parece que la energía de activación para su difusión depende de la fuerza de enlace halógeno-halógeno y de los tamaños relativos del anión y del catión en la red.

Este defecto se produce en todos los halogenuros alcalinos y, actualmente, se le designa como un centro $/X_2^-/$ (en notación de Sonder y Sibley (38)), años atrás se le denominaba por su famosa notación de centro V_k y el mecanismo de recombinación del hueco con el electrón o lo que es

lo mismo las transiciones del ($V_k + e$) o excitación.

Este defecto se puede formar debido a que la vida media del estado excitado es más larga que el tiempo requerido por los iones para relajarse en la configuración de ión molecular. El defecto tiene simetría $\langle 110 \rangle$ y puede ser orientado por luz polarizada (37,43) (ver Figura 4).

Si la temperatura durante la irradiación es superior a la temperatura a la cual el centro V_k se hace móvil (o si se calienta el cristal después de irradiarlo a baja temperatura) entonces las impurezas presentes en el cristal pueden actuar como trampas del V_k debido a la distorsión elástica de la red. Así se ha detectado por medio de EPR centros V_k atrapados al lado de impurezas monovalentes y que se les conoce como centros V_{kA} (44,45). Si los dos cationes al lado del V_k se han substituido por impurezas monovalentes entonces se tiene un centro V_{kAA} . También se han detectado centros V_k al lado de impurezas divalentes (46). Además, se pueden formar centros complejos tipo $V_k - H$ tanto a baja temperatura (47) como alta (48). Otros tipos de centros son los V_F (49) y los V_i (50) que consisten respectivamente de un V_k al lado de una vacante catiónica y al lado de una aniónica (aunque más recientemente se discute la interpretación de este último (51)).

Otro centro que es una trampa para huecos es el centro H, que consiste en un átomo halógeno neutro que se encuentra insertado en posición intersticial en una fila de iones halógenos, es decir, es un V_k colocado en el lugar de un halógeno y con su eje en la dirección de unión de los dos halógenos adyacentes (ver Figura 4) y orientado según la dirección $\langle 110 \rangle$. Kanzing (52) propuso que la función de onda del hueco asociado con el X_2^- se extendería a los dos iones halógenos vecinos, es decir, el centro H sería una molécula X_4^- . Al igual que el V_k , su energía de activación para la difusión depende del tamaño relativo de los iones de la red (53). Como veremos más adelante, se forman a partir del centro V_k . El centro H sólo es térmicamente estable a muy bajas temperaturas. Su simetría es también $\langle 110 \rangle$.

Si la temperatura de irradiación está por encima de la difusión del centro H, éste puede formar centros complejos del tipo impureza-H (54,55), H- V_k (47,48) o agregados intersticiales junto a impurezas (56). Los centros impureza-H se denominan centros H_A cuando la impureza es monovalente y H_2 cuando es divalente. También pueden formarse centros I por captura de electrones por el centro H si la temperatura de irradiación es muy baja (55).

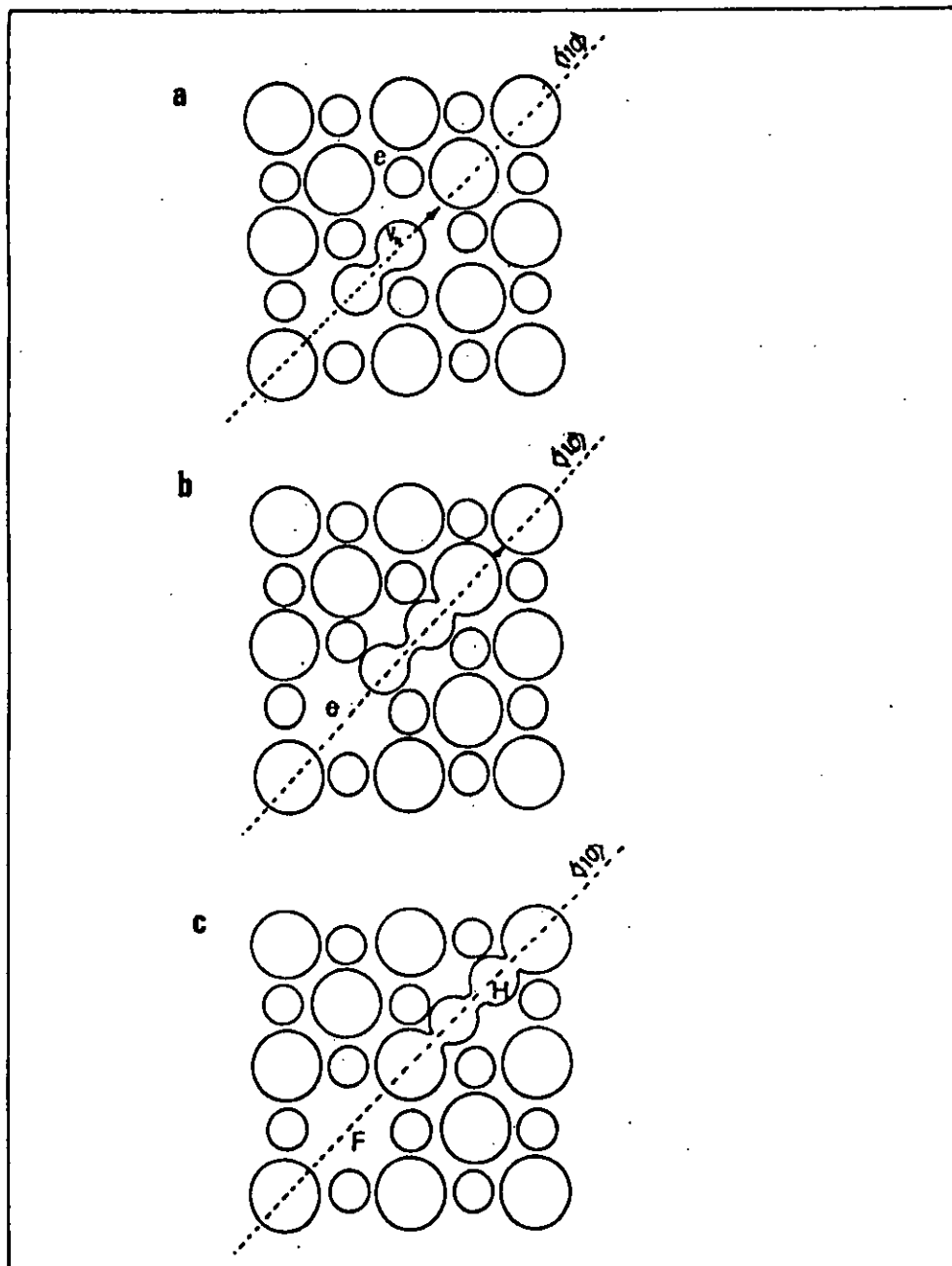


Figura 4. Se sabe que a temperaturas altas un ion halógeno puede separarse tal que es posible una recombinación no-radiativa. Bajo esta circunstancia, la energía cinética se transfiere a la red y se inicia una secuencia de desplazamientos a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. El resultado del desplazamiento, en pocos picosegundos, un centro F (vacancia de aniones con un electrón atrapado) se forma al principio de la cadena de colisión y un centro H (un átomo de halógeno en una posición intersticial) se genera al final de esa cadena.

a) El hueco auto-atrapado (centro V_k) y el electrón libre después de irradiación, b) Disociación del excitón auto-atrapado, la molécula X_2^- se dirige en dirección $\langle 110 \rangle$ siguiendo recombinación no-radiativa del e^- y del V_k , c) el centro H (el intersticial X^3) es formado a cierta distancia del centro F.

Una vacante de halógeno (centro α) es en sí una trampa efectiva para capturar un electrón y poder así restablecer un equilibrio electrostático de la red. Esto es lo que se le denomina un centro F. Este centro ha recibido más atención que cualquier otro, tanto teórica como experimentalmente, y por tanto es bien comprendido (57).

Las transiciones electrónicas, de este electrón atrapado en una vacante aniónica, desde su estado fundamental al excitado (su absorción) ocurren en el visible en casi todos los halogenuros alcalinos (excepto LiF), de aquí su denominación de "centro de color" y la expresión "coloración" de un cristal que significa producción de centros F. De aquí también su nombre, que es la inicial del vocablo alemán "Farbzentren". El electrón no está completamente confinado a un lugar de la red, así que el centro F es ligeramente positivo comparado con ella y puede débilmente atraer un segundo electrón formando un centro F' o F^+ .

El centro F es una vacante de ión halógeno con un electrón, por tanto, cuando es formado bajo irradiación, es de esperar ver un centro intersticial complementario producido a la misma velocidad. Tal centro es el H.

Durante la irradiación la cinética de crecimiento de los centros F con el tiempo de irradiación sigue una curva, denominada de coloración, que ha sido muy estudiada experimentalmente (38). Asimismo se han realizado muchos trabajos teóricos para explicar la forma de esta curva y su dependencia con el contenido de impurezas, intensidad de irradiación y temperatura. Existen dos trabajos de Comins (58) que estudia sólo la primera zona de coloración y el de Aguilar y colaboradores (56) que explican por medio de un modelo de nucleación heterogénea las tres zonas de que consta la curva de coloración y su dependencia con temperatura, intensidad y contenido de impurezas.

Los cuatro centros, F, V_k , I y el H, son detectables por espectroscopía EPR y absorción óptica.

Proceso fotoquímico o de radiólisis. Este parte de una excitación electrónica para producir defectos atómicos o iónicos. Así en un halogenuro alcalino, cuando es expuesto a la radiación de alta energía (rayos X, gammas, etc.) el efecto más notable es la aparición de pares de Frenkel en la subred de halógenos, así también centros de color. Se cree que la formación de defectos en su etapa inicial tiene su origen en un proceso de radiólisis. Se han propuesto varios mecanismos (59-62) con el objeto de explicar esto. Sin embargo el proceso no parece ser tan

simple, puesto que dichos defectos se pueden producir con fotones cuya energía es pequeña comparada con aquella requerida para producir un par de Frenkel por colisión directa (aproximadamente 25 eV (8,63,64)). Incluso es posible producir pares de Frenkel por excitación con luz ultravioleta (65). Esta alta eficiencia en producción de daño por irradiación en los halogenuros alcalinos, ocurre debido a que la energía perdida por la radiación en causar excitación electrónica, es capaz de crear defectos de red por un proceso fotoquímico (66). En tal proceso debe haber tres etapas:

En la primera, debe ocurrir una excitación electrónica que produzca momentáneamente un defecto electrónico en la red.

En la segunda etapa, la energía del defecto electrónico debe ser convertida en energía cinética de un ion de red.

Y en tercer lugar, debe existir algún camino para el movimiento de este ion, suficientemente lejos de su vacante asociada, para que el defecto sea estable.

Hacia la identificación del par Frenkel producido, los trabajos de Kanzing y Woodruff en 1958 (67) de EPR, dieron la evidencia definitiva de que a baja temperatura de irradiación los intersticiales eran formados como centros H. Este descubrimiento fue apoyado por el de Compton y Klick (1958) (68) que mostraron ópticamente que los centros H eran producidos a baja temperatura en proporción al número de centros F formados y concluyeron que los centros F y H eran creados simultáneamente. Posteriores medidas (69-75) dieron evidencia de que los pares Frenkel son producidos por rayos X a todas las temperaturas de irradiación.

Así el par de Frenkel en halogenuros alcalinos se produce como la pareja de defectos intrínsecos F-H de la subred de halógeno.

De manera independiente, los grupos de Hersh (EE.UU), Lushchik (URSS) y Pooley (U.K.), llegaron a la conclusión de que el mecanismo de producción F, estaba estrechamente asociado con la recombinación no-radiativa de electrones con centros V_k . El grupo de Pooley, en 1966 (59) mostraron que para varios halogenuros alcalinos, la eficiencia de producción F estaba anticorrelacionada con la recombinación luminiscente electrón-hueco. Experimentos posteriores más cuidadosos han mostrado que esta primera conclusión no es totalmente cierta, pero permanece la idea de un proceso alternativo.

La evidencia más convincente de que la recombinación del V_k con el electrón es el mecanismo de producción F en halogenuros alcalinos, son los experimentos de EPR de Keller y Patten (60)

que, aprovechando que tanto el centro V_k como el H son observables por EPR, encontraron una exacta correlación entre la desaparición de los centros V_k y la formación de centros H. Trabajos de Lushchik (61) y Goldstein (62) mostraron que los centros F se producían con luz ultravioleta, con energía solamente suficiente para formar pares electrón-hueco enlazados o excitón, e insuficiente por tanto para ionización.

Así pues, en la primera etapa del proceso fotoquímico la excitación o defecto electrónico cuya energía produce el par de Frenkel es el excitón.

Todavía no se ha identificado el estado electrónico del excitón que conduce a la formación del par de Frenkel, por consiguiente, ni se conoce gran cosa de la segunda etapa del proceso fotoquímico. Pero puede suponerse que de algún modo le ha sido comunicada una cierta energía cinética al ion o átomo halógeno.

En la tercera etapa, si el ion posee energía cinética deberá haber algún camino para el desplazamiento alejándose de su vacancia asociada para que el defecto sea estable. Pooley (76) postula que debido a la orientación $\langle 110 \rangle$ del centro $\{X_2\}$ en la red y la proximidad de los dos iones haluros que forman el centro, la recombinación no-radiativa causa que los dos iones halógenos sean repelidos a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. Una secuencia de reemplazamiento por colisión de aniones sería entonces propagada a lo largo de la fila compacta de haluros, de forma que la captura posterior de un electrón por la vacante dejada atrás, formaría el centro F. Smoluchowski (77) ha dado una reciente modificación al modelo de Pooley. En su modificación se sugiere que el ion halógeno se ioniza al dejar la vacante, la cual se queda con el electrón dando un centro F (78). El átomo neutro, X^0 , es el que inicia la secuencia de colisiones en la dirección $\langle 110 \rangle$ formando centros F y H. En el modelo de Smoluchowski no hay retraso entre la formación de la vacante y la formación del centro F, como debería de ser (79), a diferencia del modelo de Pooley. Además en esta hipótesis el centro F y el centro H se forman en el estado fundamental, lo que está en acuerdo con las observaciones (80) sobre el centro F.

En unos experimentos de Pooley y Still (81) se encontró que la velocidad de coloración se reducía en cristales mixtos de halogenuros alcalinos como KCl:KBr. Esto se explica en función de la interrupción de la cadena de colisiones de tal modo que las vacantes de halógeno y el intersticial no alcanzan una separación de equilibrio.

Una demostración más clara de que el proceso de separación del átomo de la vacante envuelve una cadena de colisiones de reemplazamiento en la dirección $\langle 110 \rangle$ viene de los experimentos

de "sputtering" (emisión de átomos desde una superficie que está siendo irradiada). En estos experimentos (82) los halogenuros alcalinos emiten átomos desde la superficie por irradiación con electrones de baja energía (28) o luz ultravioleta (83) y el patrón de emisión mostraba un agudo pico de halógenos en la dirección $\langle 110 \rangle$ mientras que los átomos alcalinos eran emitidos al azar. La eficiencia de emisión de átomos parece ser una función simple de la geometría de los iones en la red y decrece con el parámetro S/D , donde S es el espacio entre iones halógenos adyacentes y D el diámetro del átomo halógeno (84). Estos resultados son de esperar para cualquier mecanismo que involucre una cadena de colisiones de reemplazamiento en la dirección $\langle 110 \rangle$ de los halógenos (85).

Una sugerencia de Itoh (86), es que un V_k excitado es más móvil que otro en estado fundamental. De acuerdo con esta hipótesis es de esperar una mayor producción de pares Frenkel a la temperatura en que el V_k se hace móvil. Esto ha sido observado por Sonder (87) y Alvarez-Rivas (88) que encuentran que el rendimiento de producción F aumenta abruptamente a temperaturas cercanas a 150 K que es precisamente cuando el V_k se hace móvil (89,90).

En recientes estudios (92), a muy bajas temperaturas, se indican que el par de Frenkel $F-H$ es el producto primario de la irradiación, y también se genera otro tipo de par, el $\alpha-I$ o F^+-I , como un producto secundario donde el centro I es un ion halógeno intersticial, es decir, el $\{X_k\}$. La estructura atómica del centro I y su formación no han sido todavía establecidas, a pesar de que se han hecho algunos modelos y cálculos teóricos (91).

B2. DEFECTOS INDUCIDOS POR RADIACION IONIZANTE

El hueco auto-atrapado en halogenuros alcalinos

Como se ha dicho los procesos electrónicos en los halogenuros alcalinos, la recombinación del V_k con el electrón produce la luminiscencia intrínseca y el daño por radiación por relajación del excitón auto-atrapado que se forma. Así, el centro V_k es de importancia fundamental para explicar estos procesos, y aquí conviene hablar sobre auto-atrapamiento de las cargas en halogenuros alcalinos.

Como se ha dicho, el V_k es un hueco auto-atrapado en un cristal iónico. Por tanto no es un "defecto" en el sentido usual de la palabra, sino que es simplemente un hueco en la banda de valencia que causa una gran distorsión local de la red. Esta distorsión produce una relativa inmovilidad del hueco, pudiéndose observar ópticamente y por resonancia de spin como si fuese

un defecto convencional.

En todos los haluros alcalinos su configuración básica es una molécula X_2^- que reemplaza a dos aniones próximos $(X^-)_2$ en la dirección de empaquetamiento compacto $\langle 110 \rangle$.

Esta descripción da muy buen resultado pues muchas de las propiedades del V_k son similares a la de la molécula libre de X_2^- a la distancia internuclear apropiada.

La primera cuestión sobre los huecos auto-atrapados es, obviamente, porqué se atrapan. Gilbert (93,94) ha resumido cuáles son las razones para que el hueco se auto-atrape. El observa que se puede ir en tres pasos; desde que el hueco está deslocalizado en una red sin distorsionar hasta otra situación donde hay una configuración de auto-atrapamiento. El auto-atrapamiento es favorable si la suma total de los cambios de energía en esos pasos es negativa.

En el primer paso se "localiza" el hueco. Una carga localizada en una celda unidad del espacio real del cristal estará completamente deslocalizada en el espacio de momentos, por tanto hay que usar la representación Wannier (94). Su energía en un estado localizado será entonces aproximadamente el valor medio de la energía de la banda a la que pertenece. Así, para el caso de un hueco la energía necesaria para localizarlo será la mitad del ancho de la BV. Como ésta energía es positiva quiere decir que cuanto más estrecha sea una banda (la BC o la BV) más fácil será autoatrapar la carga correspondiente.

El segundo paso consiste en la polarización de la red debida a un hueco localizado. Esta da una reducción de energía de $E_{pol} < 0$.

Por último, el tercer paso consiste en la relajación de la molécula X_2^- hasta su separación de mínima energía y que será la energía de enlace de dicha molécula: $E_{enl} < 0$.

Las primeras estimaciones energéticas de Gilbert (95,96) condujeron al resultado de que en halogenuros alcalinos sólo se auto-atrapa el hueco. Así por ejemplo para KCl obtuvo:

Tabla II

Energía	hueco	electrón
E. de loc.	+0.03 eV	+1.9 eV
E. de pol.	-0.5 eV	-0.3 eV
E. de enl.	-1.5 eV	-0.3 eV
E. Total:	-1.7 eV	+1.3 eV

Para una comprensión básica de las propiedades electrónicas del centro $/X_2^-/$ es conveniente construir un modelo simple de orbitales moleculares (OM) (95,97), pues puede facilitar la comparación de los datos con propiedades conocidas de los átomos de halógeno. Ese tipo de modelo es apropiado para el centro $/X_2^-/$ por la débil interacción entre los dos iones halogenuros que comparten el hueco.

Absorción óptica del V_k

Para poder realizar buenas medidas ópticas es deseable trabajar con un sistema bien definido en el cual las bandas de absorción se encuentren aisladas. Sin embargo, durante la irradiación se producen otros centros adicionales que pueden traslapar las bandas del V_k . Pero, por fortuna, su anisotropía V_k permite identificar y medir sus bandas por medio de su polarización. En efecto, si tomamos un cristal de halogenuro alcalino dopado con una impureza que atrape electrones y lo irradiamos, tendremos un exceso de centros V_k distribuidos uniformemente entre las seis direcciones $\langle 110 \rangle$. Si iluminamos a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ con luz polarizada en las direcciones $\langle 011 \rangle$ y $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ y restamos los dos espectros obtenemos uno que consiste solamente de las bandas anisotrópicas del centro V_k . Este método fue usado por Delbecq y Yuster (43,37), siendo capaces de localizar las principales transiciones ópticas del $/X_2^-/$ en un gran número de halogenuros alcalinos.

Ellos encontraron que las transiciones principales invariablemente comprenden una banda simétrica en el rango de 3 a 4 eV y una más débil, en el rango de 1.5 a 1.7 eV. (ver Tabla III).

El cálculo teórico de las energías de transición ha sido realizado por Gilbert y Wahl (96).

Es de notar que todos los parámetros de las bandas dependen grandemente del tipo de halógeno y poco del catión, lo que apoya la hipótesis inicial de que el ion molecular X_2^- es débilmente perturbado por la red.

Tabla III

		Energías de transición del V_k (eV)					
		LiF	NaF	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
BANDA UV	Experi.	3.48	3.38	3.15	3.28	3.39	3.40
	Teórico	3.30	3.30	2.69	2.65	2.37	2.20
BANDA IR	Experi.	1.65				1.65	
	Teórico	1.60				1.23	

Hoy en día, no ha sido observada ninguna luminiscencia debida a transiciones internas del hueco auto-atrapado. Una posible explicación de este hecho es que el X_2^- se disocia espontáneamente cuando se le coloca en su estado excitado. Esto puede ser consistente con el hecho de que la reorientación (98,99) del centro puede ser realizada excitando ópticamente en cualquier transición.

En unos experimentos para determinar la estabilidad térmica de los centros V_k Murray y col. (100), en NaCl dopado con Tl, Ag y Pb, e irradiado con rayos X, encuentran que la velocidad máxima de cambio de las bandas de absorción del V_k ocurre a la temperatura de 151 K y obtiene picos de termoluminiscencia a 151 K y 147 K (con Tl y Ag respectivamente), y concluyen que la temperatura de 150 K corresponde a la difusión de centros V_k y su aniquilación en lugares con exceso de electrones. También, Sonder (87) en NaCl puro e irradiado con electrones, llega a la conclusión de que el hecho de que el V_k se haga móvil a 155 K es consistente con la temperatura a la que él observa que es máxima la eficiencia de producción F (214 K). Por otra parte, a partir de unos experimentos de luminiscencia fotoestimulada realizados en URSS (101), el grupo de Lushchik llega a la conclusión de que el V_k es móvil a unos 160 K. Otras medidas realizadas por EPR en halogenuros alcalinos (102,103) han permitido obtener con precisión las temperaturas a las cuales los V_k se vuelven móviles.

Excitones

Como se ha mencionado, un par electrón-hueco es producido cuando un fotón de energía mayor que la existente entre la banda de valencia y la de conducción es absorbido por el cristal. El electrón y el hueco producido de esta forma son libres de moverse independientemente a través del cristal. El movimiento del hueco a través de la red es por un movimiento de salto de sitio a sitio, es decir, es muy diferente al movimiento de propagación de los electrones en la banda de conducción. Pero debido a que un electrón y un hueco tienen una interacción de Coulomb atractiva, es posible formar un par electrón-hueco enlazado. Dicho de otra manera, si un electrón es llevado a la banda de conducción pero tiene una energía tal que no puede disociarse totalmente de su hueco, ambos permanecen acoplados. Este par electrón-hueco enlazado, es conocido con el nombre de excitón. La energía del fotón requerida para crear el par enlazado a partir de la banda de valencia, será menor que la diferencia, E_G , de energía entre el fondo de la banda de conducción y el tope de la de valencia. Así el excitón podrá moverse a través del

cristal transportando solamente la energía de excitación pero ninguna carga, y al moverse por el cristal puede ceder su energía de formación al recombinarse, entendiéndose por recombinación a la caída del electrón al estado de hueco del cual proviene.

Los excitones absorben en una región del espectro electromagnético que se encuentra localizada en la región ultravioleta al inicio de la absorción fundamental, nombre que se ha dado a la fuerte absorción que presentan los materiales y en la que los electrones son transferidos de la banda de valencia a la banda de conducción. Se puede considerar dos tipos de excitones que representan dos límites de aproximación. Un modelo, debido a Frenkel (2), en el cual se considera al electrón y hueco estrechamente ligados, y otro debido a Mott y Wannier (104,105) que consideran que la ligadura es débil y que la distancia que separa el electrón y el hueco es grande, en comparación con la distancia de red.

En un excitón Frenkel la excitación está localizada sobre un sólo átomo o en sus proximidades, es decir, que el hueco está en general en el mismo átomo que el electrón, aún cuando el par puede estar en cualquier parte del cristal. Un excitón de Frenkel es esencialmente un estado excitado de un átomo, pero la excitación puede saltar de un átomo a otro en virtud del acoplamiento que existe entre los vecinos, así la excitación puede desplazarse a través del cristal. En halogenuros alcalinos los excitones de más baja energía están localizados en los iones halógenos negativos puesto que tienen más bajos niveles electrónicos de excitación que los iones positivos. Los cristales de halogenuros alcalinos cuando son puros son transparentes en la región visible del espectro, pero en la región ultravioleta vacío, muestran una considerable estructura en los espectros de absorción. El ya clásico el trabajo de Eby y Teegarden (106) donde dan estos espectros de absorción a 80 y 300 K para casi todos los halogenuros alcalinos. En la Figura 5 se dan algunos espectros. Se sabía, desde los trabajos de Apker y Taft, que no se producen electrones y huecos libres cuando la luz es absorbida en la región del pico de absorción de más baja energía. Por tanto era de pensar que esta absorción producía excitones.

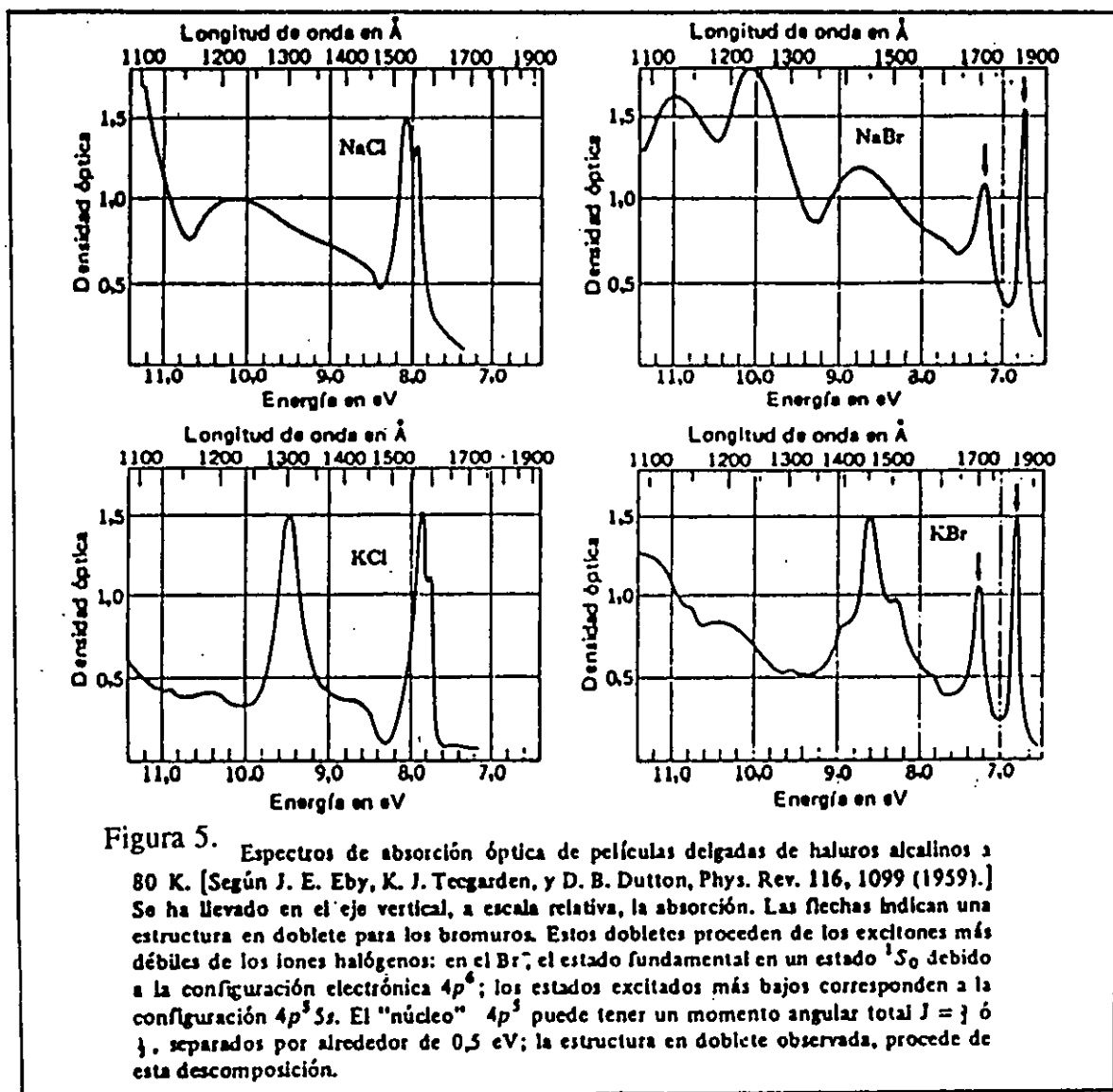
Los trabajos de Knox y col. (107) mostraron que los dos modelos existentes sobre formación del excitón en halogenuros alcalinos, eran esencialmente equivalentes en cuanto a las previsiones de la multiplicidad de la estructura de absorción. Estos dos modelos eran los siguientes: el modelo "excitón" según el cual el excitón se forma elevando un electrón a un estado excitado de un ion halogenuro, y el "modelo de transferencia de carga" en el que se supone que el electrón de un ion halogenuro es compartido por los vecinos próximos. En los cloruros y bromuros se observa

un doblete en el primer pico de excitación.

C. ABSORCION OPTICA POR DEFECTOS

C1. Absorción y emisión. El excitón relajado en halogenuros alcalinos.

En los halogenuros alcalinos se ha observado tanto absorción óptica como emisión luminiscente relacionada con excitones. Ambos procesos deberían de poder ser descritos con el principio de Frank-Condon (108,109), de tal modo que el núcleo pueda suponerse fijo en cada transición.



Sin embargo, las energías correspondientes a la absorción y la emisión son muy diferentes (110,111), indicando una gran relajación de red en el estado excitado. Así en el NaCl, la banda

de absorción más baja se encuentra a 8 eV y la banda de emisión más alta a 5.3 eV. En el caso de los halogenuros alcalinos el punto de vista aceptado es que, después de la excitación del electrón a estados de la banda de conducción, la red en torno al hueco se distorsiona hasta una configuración similar a la del centro V_k . Esto tiene lugar en un tiempo del orden de 10^{-13} seg., que es mucho menor que la vida media de la excitación (10^{-9} a 10^{-6} seg.). Posteriormente, un electrón excitado se recombina con el hueco, bien directamente desde un estado de de la B.C. o, más probablemente desde un estado de excitón. Esta recombinación retorna la red a su configuración no distorsionada. Así, en esencia, el hueco auto-atrapado captura un electrón en un orbital relativamente difuso y, por tanto, el excitón puede considerarse como un estado cargado del V_k (112,113).

Aunque la teoría de excitones en semiconductores y algunos aislantes está muy desarrollada (ver por ejemplo el famoso libro de Dexter y Knox "Excitons" (113)), sólo hasta la década de los 70 se empezaron a realizar cálculos en halogenuros alcalinos. También están los cálculos de Stoneham (97,114) para excitones auto-atrapados en NaCl. Estos cálculos están realizados suponiendo que el excitón es una molécula formada por el ion halógeno donde está localizado el excitón y los iones próximos. Hay otros trabajos (115,116) sobre excitones auto-atrapados para halogenuros de potasio.

Luminiscencia intrínseca en halogenuros alcalinos

La luminiscencia de halogenuros alcalinos excitados por radiación ionizante ha sido muy estudiada. A temperatura ambiente la luminiscencia se ha relacionado con la presencia de impurezas en el cristal (117). Pero la primera asociación convincente de las emisiones luminiscentes con el cristal puro y la comprensión de su origen fue dado por Kabler (118), Murray y Keller (119). El conocimiento de los estados electrónicos del par electrón-hueco intrínseco relajado proviene casi exclusivamente de las investigaciones de la recombinación luminiscente. Los estados que inician la transición luminiscente pueden ser poblados o con radiación ionizante, o con fotones ultravioleta de una energía igual o mayor que la más baja absorción del excitón. Los estados de excitón relajados producidos en esta forma, sin intermedio de X_2^- aislados, son idénticos a los estados metaestables producidos desde la recombinación de un electrón con un centro X_2^- pre-existente. Es decir, las emisiones luminiscentes, su vida media, polarización y variación con la temperatura, son las mismas en todos los casos

(100,120,121). Esto es debido a que el excitón relajado, a suficientemente baja temperatura, se encuentra auto-atrapado debido a un enlace covalente entre dos iones haluros excitados adyacentes, resultando el ion molecular X_2^- o mejor $(\backslash X_2 \backslash + e^-)$, que es $(V_k + e^-)$. Trabajos teóricos de Wood y de Anselm (122,123) llegan a esta conclusión. Los experimentos claves de Fuller, Williams y Kabler (120) sirvieron para la comprensión de los estados excitados del sistema $(V_k + e^-)$. El experimento consistía en medir los espectros de absorción del excitón auto-atrapado producido por irradiación de pulsos de electrones a bajas temperaturas.

Efecto de la intensidad de irradiación

En halogenuros alcalinos el mayor daño por radiación con los iones de energías del orden de MeV, proviene de la ionización producida cuando el ion se mueve a alta velocidad. Los excitones y las ionizaciones producidos conducen a una alta concentración de defectos. Las vacantes resultantes, que dan origen a centros F, son producidas predominantemente a lo largo de la ruta del ion de bombardeo y los intersticiales (centros H) quedan en la periferia (124,125). La tendencia para esos centros a agregarse, depende de la probabilidad de que se unan durante la vida media de su estado excitado y por tanto de su equilibrio entre producción y aniquilación. Un incremento en el flujo iónico, aunque produce una mayor densidad de defectos excitados, al mismo tiempo eleva la probabilidad de aniquilación por solapamiento entre las regiones de centros F y H. La comparación de haces atómicos y moleculares, sin embargo, no tiene esta desventaja. Un haz de ion molecular al doble de voltaje y mitad de corriente de la del ion atómico correspondiente produce el mismo flujo atómico en la muestra. Después de la disociación de la molécula en la superficie, cada átomo posee la misma velocidad que uno de los iones atómicos, produciendo casi el doble de concentración de defectos pero dejando las regiones de población F y H separadas. Así es de esperar que bombardeo con iones-moleculares tendrá una mayor eficiencia en producción de agregados de defectos que el equivalente haz de ion-atómico.

Efecto de la coloración

En 1966 se observó que el crecimiento de la banda F durante la irradiación U.V. en el borde de absorción fundamental, era proporcional a la raíz cuadrada del número de fotones absorbidos, es decir, a la raíz cuadrada del tiempo de irradiación. Esto implica, que la velocidad de crecimiento de los centros F es inversamente proporcional al número ya creado. Puesto que la

teoría de Pooley sobre formación de defectos postula que la producción de centros F es obtenida por la recombinación no luminiscente del excitón, se supuso que también debe variar la luminiscencia intrínseca con el número de centros F presentes en el cristal. El pionero en estos trabajos fue Goldstein (126).

Un cálculo teórico sencillo dado por Goldstein y por Hayashi y col. (127), predice la forma de la extinción luminiscente en función de la concentración de defectos, n_F . Consideremos que $1/\tau_L$ es la probabilidad de relajación del excitón a un estado desde el cual emite luz, $1/\tau_D$ la probabilidad de que la recombinación sea no-radiativa debido a algún tipo de interacción con alguno de los defectos formados por irradiación y por último $1/\tau_A$ la probabilidad de otras recombinaciones no radiativas. Entonces la intensidad luminiscente I (abajo de 80 °K), será proporcional a $(1/\tau_L)/(1/\tau_L + 1/\tau_D + 1/\tau_A)$. Pero si además se supone que $1/\tau_D = c \cdot n_F$, con n_F la concentración de centros F, y que la probabilidad de que ocurran otros decaimientos radiativos sea mucho mayor que $1/\tau_L$ se obtiene la relación:

$$I/I_0 = 1/(1 + c \cdot \tau_L \cdot n_F)$$

donde el valor de $c \cdot \tau_L$ cambia a temperatura baja y se eleva al aumentar la temperatura. Así, pues, $I_0/I-1$ debe ser lineal (en el rango de temperatura 20 a 75 °K) al número de defectos creados n_F responsables de la perturbación. Esta última relación fué la misma que utilizó Goldstein para explicar sus resultados obtenidos a 77 °K.

En experimentos de irradiación con luz UV en las cercanías del pico de excitón, Goldstein en KI (126), Hayashi y col. en KI y RbI (127) y Hayashi y col. (128) en KI:TI han comprobado esta ley, con n_F la concentración de centros F. Sin embargo, el grupo de Lyon (Guillot, Nouailhat, Mercier y Pinard) en una serie de artículos (129,130,131) de irradiación del KI con electrones (y KBr y CsI) obtienen una ley exponencial para la variación de la intensidad luminiscente con la concentración de centros F de la forma $I = I_0 \exp(-\beta n(F))$. Una justificación de esta ley se encuentra en esos trabajos.

Por otra parte, Hayashi y col. concluyen (128) que el centro responsable de la extinción luminiscente es la vacante aniónica (centro α) a baja temperatura y los centros V para alta temperatura. El grupo de Lyon demuestra que los grupos intersticiales son los centros responsables del descenso de la luminiscencia. Las razones de esta conclusión son las siguientes: en primer lugar las medidas de luminiscencia en cristales coloreados aditivamente con centros

F muestran que el descenso observado durante la irradiación a 80 °K no pueden ser atribuidas a los centros F. Así mismo experimentos de blanqueo óptico de centros F (durante el cual no desaparecen los centros intersticiales) y experimentos de blanqueo térmico (donde se recombinan una parte de los intersticiales) parecen confirmar este punto de vista. También encuentran que la velocidad de descenso depende de la temperatura y lo atribuyen a que los intersticiales se estabilizan de diferentes formas a distintas temperaturas.

Un intento de explicación de estos distintos resultados entre Hayashi y col. y el grupo de Lyon, ha sido realizado por Aguilar y col. (132) que han estudiado la dependencia con la coloración de la intensidad de la luminiscencia intrínseca del NaCl puro y dopado. Encuentran que el descenso de la luminiscencia tiene tres estados: el primero es uno muy rápido, para coloraciones muy bajas (del orden de las obtenidas por el grupo japonés) y cuya cinética depende grandemente del contenido de impurezas. El segundo estado consiste en un intervalo temporal durante el cual la intensidad es constante y cuyo nivel de luz desciende linealmente con la concentración de impurezas. Por último, el tercer estado consiste en un descenso lento de la luminiscencia, que sigue una cinética exponencial con la concentración de defectos similar a la dada por el grupo francés, y que ocurre a coloraciones del mismo orden que las obtenidas por dicho grupo. Con respecto al descenso del nivel de luz en las muestras dopadas, Aguilar y col. (132) lo explican como debido a dos procesos: por una parte, las impurezas cambian de valencia durante la irradiación y capturan electrones y huecos, impidiendo su recombinación, además en el caso de impurezas que no cambian de valencia, el excitón se recombina al lado de la impureza produciéndose otras transiciones distintas.

Efecto de las impurezas

En los últimos años se han realizado diversos trabajos sobre el efecto de las impurezas en la posición de las bandas de emisión intrínseca, es decir, sobre la posibilidad de producción de nuevas emisiones debidas a perturbaciones o cambios en el excitón. En este orden se han realizado trabajos con cristales dopados con otro halógeno y así se han observado las emisiones debidas a un excitón mezcla de dos halógenos. El término de "excitón localizado" se usa generalmente para caracterizar el estado excitado de la impureza halógena, principalmente debido a que tiene la misma configuración electrónica que los halógenos de la red (p^6). Así, por ejemplo, dopando NaCl con Br pueden obtenerse excitones tipo (ClBr + e^-) y tipo ($Br_2 + e^-$) en

un cristal de NaCl (133,135). Las bandas de emisión de estos excitones son a 315 nm (135) o 325 y 240 nm (133) respectivamente. Dopando con otras impurezas monovalentes, tales como NaCl:Ag⁺ (133,134) y KI:Tl⁺ (136), también se observa la emisión de la impureza incluso a bajas temperaturas. Esto, junto con el hecho observado por Tanimura y col. (137) de que al aumentar la cantidad de Na en el KBr aumenta la emisión $(X_2^- + e^-)_A$, pero permanecen constantes las intrínsecas, descendiendo la eficiencia F, hace pensar que es el excitón "caliente" (hot-exciton) el que emigra para producir o la luminiscencia de la impureza o los centros F. Las estrechas bandas de absorción en el ultravioleta lejano observadas en los halogenuros alcalinos fueron interpretadas como debidas a excitones tipo Frenkel. Y por otra parte, la luminiscencia intrínseca (que aparece en el visible o ultravioleta cercano y por tanto muy desplazadas con respecto a la absorción) fueron interpretadas como debidas a la recombinación de excitones después de su relajación y pérdida de movilidad. Esto era debido a la localización del hueco del excitón formando el excitón relajado o auto-atrapado $(V_k + e^-)$.

Parecía evidente la búsqueda de una aniquilación radiativa de los excitones antes de su relajación axial. El primero en llamar la atención sobre este punto fue Lushchik (138) en 1970. En 1975, Kuusman y col. (139), exponen las primeras observaciones de la luminiscencia de excitones no relajados o luminiscencia de borde (edge luminescence) en halogenuros alcalinos. La excitación la realizan con electrones, rayos X y luz U.V. A partir de la dependencia con la temperatura de la luminiscencia de borde encuentran la energía de activación para el relajamiento del excitón que es en todos los casos menor de 20 meV (por tanto sólo se observa por debajo de 50 K). Hoy en día, sólo se ha detectado la luminiscencia de borde en los ioduros alcalinos debido probablemente al hecho de que son los que tienen el primer pico de excitón a energías más bajas y por tanto experimentalmente es relativamente sencilla su observación. Sin embargo, para fluoruros y cloruros donde el pico del excitón se encuentra por debajo de 150 nm (es decir, por encima de 8 eV) la detección de la emisión es bastante complicada (140).

Mecanismos de formación de defectos

Se han hecho varias propuestas (141-149) para explicar la formación de los defectos generados por irradiación vía procesos primarios y secundarios (3,42,141).

De los modelos tendientes a explicar el mecanismo primario de formación de defectos están, el de Varley de 1954, Howard y Smoluchowski, Dexter, Klick, y Chadderson y colaboradores en

1966. De estos, es de mencionarse el de Williams en 1962. Considera que los centros compuestos de un átomo de cloro adyacente a un ion de este, pueden ser tratados como un ion molecular Cl_2 . Su interés estaba en calcular la constante de tiempo para la separación de los dos huecos localizados en halógenos adyacentes; y así determinar si este tiempo es suficiente para que el movimiento atómico tenga lugar durante la relajación electrónica. De su estimación, concluye que hay una probabilidad apreciable de que los átomos se muevan antes de que los huecos vayan a posiciones más lejanas. Además las energías involucradas le hicieron pensar que el complejo estaba formado por dos iones moleculares Cl_2 en lugar de una molécula Cl_2 , los que se pueden formar inicialmente. Por otro lado energía química suficiente podría ser convertida en energía cinética a través de efectos dipolares inducidos para iniciar una colisión de reemplazo a lo largo de una fila de halógenos en la dirección $\langle 110 \rangle$.

También es de notarse el trabajo de Balarin (142,143,148,150) en 1964, denominado como "modelo de desplazamiento directo". Hace notar que en cristales con estructura tipo NaCl, las colisiones de reemplazo a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ en la subred de aniones, pueden requerir valores más pequeños para la energía de desplazamiento (E_d) que los observados en metales o cristales covalentes; por lo que podría ser factible generar defectos por choque directo. La energía puede propagarse a lo largo de una fila de halógenos para obtener una colisión aproximadamente frontal, como se muestra en la Figura 6. El reemplazo tiene lugar cuando un átomo o ion vence la barrera de potencial producida por las filas de átomos adyacentes localizados a la mitad de la distancia entre los átomos que van a chocar.

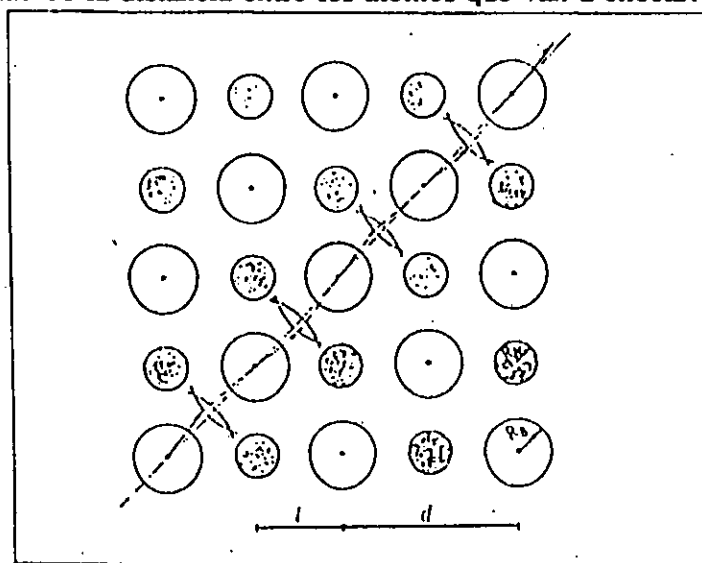


Figura 6. Colisión enfocada a lo largo de una fila de aniones en la dirección $\langle 110 \rangle$.

El principal problema del mecanismo de Balarin fue el escaso rendimiento en la producción de defectos. Para explicarlo, podemos pensar en los electrones en el rango de 50 KeV pierden casi toda su energía en el sólido por ionización, pues la sección eficaz es muy amplia en oposición con las interacciones elásticas en el núcleo, cuya sección eficaz es más pequeña por varios órdenes de magnitud. Por lo tanto un fotoelectrón recién producido tiene oportunidad de hacer no más de una colisión con una transferencia de energía de aproximadamente 2 eV, luego su energía se pierde por otros efectos después de lo cual ya no puede producir desplazamientos en los halógenos. En consecuencia, cuando un fotón de rayos X es absorbido produce un electrón cuya energía es menor que la necesaria para producir un centro F.

Hersh (149,151) en 1966, pensando en un mecanismo excitónico de producción de defectos primarios por irradiación, propuso un nuevo modelo. A partir de observaciones experimentales en KI, supone que la formación de defectos ocurre por decaimiento excitónico no radiativo. Él observó que a muy bajas temperaturas la producción de centros F y V_2 es muy baja, en contraste con la luminiscencia intrínseca observada (producida por decaimiento excitónico), mientras que a temperaturas más elevadas sucede lo contrario. Es decir, la luminiscencia es muy débil y la producción de centros es elevada. Este hecho puede visualizarse en la figura 7, donde se presenta la razón de emisión durante la coloración y la razón de coloración como función de la temperatura.

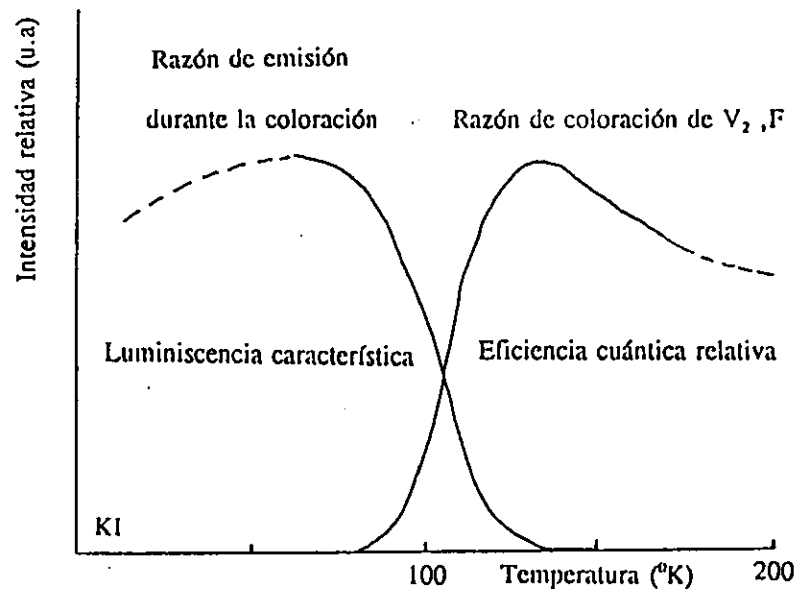
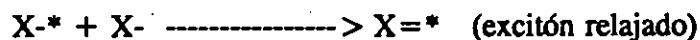


Figura 7. Razón de emisión y coloración bajo excitación con luz ultravioleta o rayos X, como función de la temperatura.

Otra observación importante es el hecho de que los centros F pueden ser creados con luz ultravioleta (152,153) y que la dependencia de su crecimiento con la temperatura es la misma que cuando son producidos por rayos X (151-153).

El modelo se puede resumir en los siguientes pasos, y también se dan otras reacciones que pueden ocurrir a una molécula con un excitón relajado $X=*$.

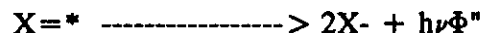
Por irradiación, se tiene la formación de excitones relajados en la subred de halógenos:



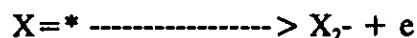
1). Decaimiento radiativo de un excitón con producción de luminiscencia característica.



2). Decaimiento de un excitón relajado con producción de calor.



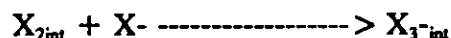
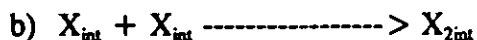
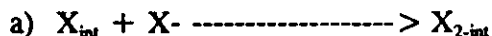
3). Ionización de un excitón relajado para dar una molécula X_2^- .



4). Disociación del excitón $X=*$ dejando un átomo X intersticial y una vacante.



5). Reacciones para formar moléculas de halógeno.



Durante la irradiación, en el cristal existe una alta población de moléculas $X=*$ en estado estacionario de las cuales algunas decaen radiativamente pero otras no. Hersh propone que todas estas moléculas son formadas inicialmente en un estado pre-disociativo y que la disociación de algunas genera vacantes y halógenos intersticiales. Además, que las transiciones radiativas de moléculas no disociadas da lugar a la luminiscencia intrínseca.

Los procesos anteriores 1) y 2), pueden explicar la luminiscencia característica a bajas temperaturas.

El proceso 3), es un proceso de ionización en el que un electrón es liberado de la molécula $X=*$ para dejar una molécula X_2 no excitada.

En el proceso 4) se muestra como la disociación de una molécula puede dar lugar a un átomo

de halógeno intersticial y una vacante. La idea importante en este proceso, es que la asociación de un halógeno excitado X^* y uno normal X^- producen una molécula X_2^* en un estado que se encuentra suficientemente excitado, o en estado pre-disociativo, que con una o varias vibraciones de la molécula se disocia. Así, por medio de la formación de un enlace covalente, entre un ion de halógeno excitado y uno normal, la energía potencial dada al ion por un fotón casi sin momento puede ser convertida en energía cinética, y suficiente momento puede ser ganado para mover un halógeno, siendo un intersticio de la red el único lugar donde este puede ubicarse.

El proceso 5), muestra algunas reacciones moleculares típicas. La expresión 5a) señala la formación de un centro H y la 5b) una reacción para crear un centro V_2 que está constituido por dos átomos de halógeno intersticiales y un ion de halógeno normal.

En la figura 8, se señala las etapas que tiene lugar para la generación de vacantes en un cristal perfecto.

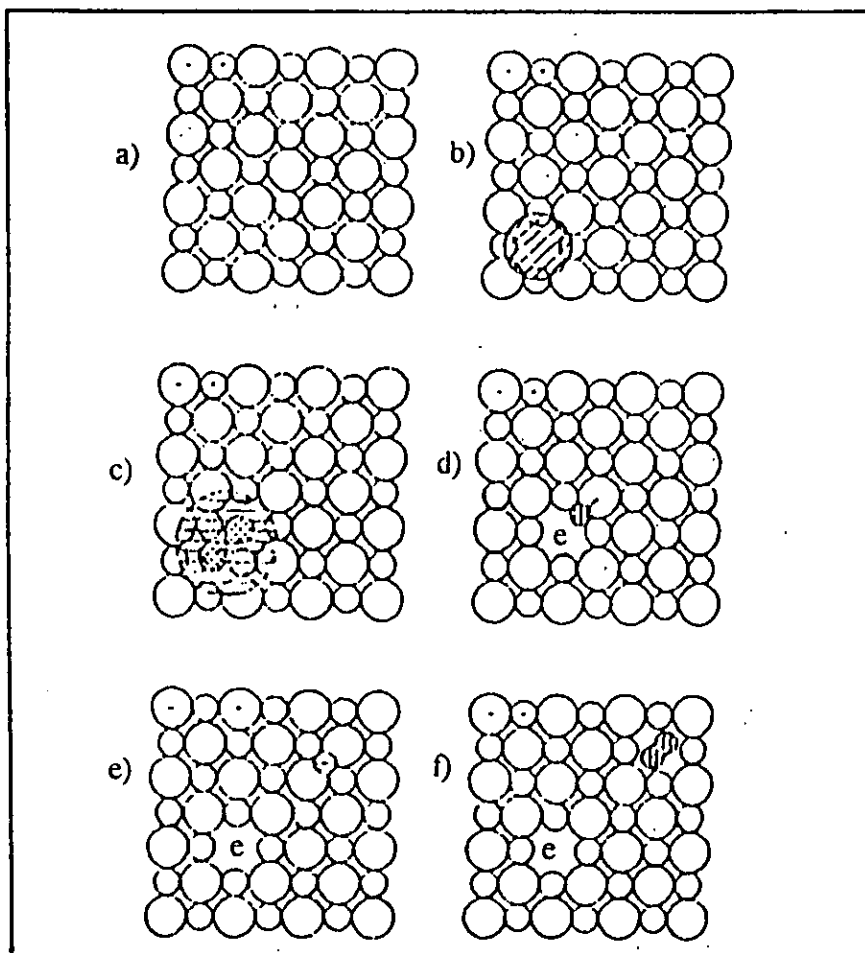


Figura 8. Esquema representativo del modelo propuesto por Hersh (142,151,154).

En esa figura 8, en a) se representa al cristal perfecto con todos los intersticios de la red vacíos. En b), un ion absorbe un cuanto de energía suficiente para llevarlo a un estado excitado. En c) se muestra su asociación con un ion de halógeno normal para formar una molécula dihaluro excitada, que después de una o varias vibraciones se disocia, d) muestra el átomo de halógeno X (que es fragmento de la reacción), que tiene energía cinética suficiente para ir a una posición intersticial dejando su electrón en la vacante creada. El átomo intersticial se retira al menos con 1 eV de energía cinética, alejándose del centro F formado y posteriormente es capturado por un ion X⁻ de la red para formar un centro H como se muestra en la figura de inciso f).

Además de los mecanismos descritos anteriormente, que tienen que ver sólo con los procesos primarios en la formación de defectos, existen los procesos secundarios de los que todavía no se conocen muchos detalles. Experimentalmente (6,18,155), se han obtenido concentraciones típicas para centros F en halogenuros alcalinos que han sido dopados con alguna impureza catiónica divalente. Por ejemplo, una curva de coloración F en KCl (156,157) presenta tres etapas bien definidas como se muestra en el recuadro de la figura 9.

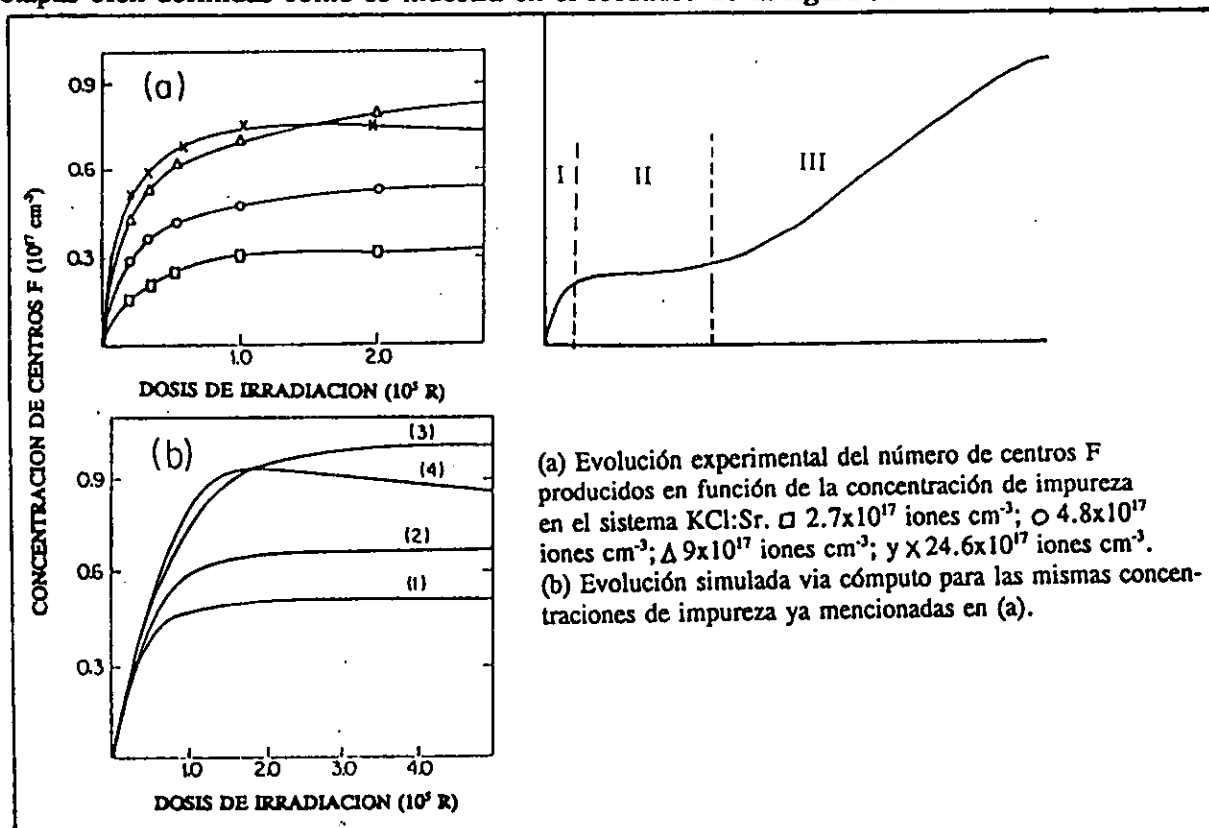


Figura 9. Influencia de la razón de dosis sobre la forma de la curva de coloración F en KCl a

temperatura ambiente. Tomado de referencias 18 y 19 de S.Ramos B, J.Rubio O. y col., ellos logran con su modelo (19) un buen acuerdo con resultados experimentales de J.Kowalczyk y J. Z.Damm (a), para la evolución de la curva de coloración.

En esta última figura, la etapa I corresponde a un rápido crecimiento en la concentración de los centros F. La etapa II es la saturación de la primera etapa y se aproxima razonablemente por una línea recta con pendiente pequeña. A altas dosis de radiación, ocurre un nuevo incremento en la producción de centros, y esto da lugar a la etapa III de la curva. Esta disposición depende fuertemente de la razón de dosis como se muestra en la otra parte de la misma figura.

La primera etapa es asociada con el atrapamiento de halógenos intersticiales por los defectos pre-existentes tales como; vacantes catiónicas, dipolos I-V y agregados dipolares; que dan lugar a la formación de centros del tipo V_2 .

Después de la saturación de estas trampas la razón de coloración es muy pequeña. Se forman algunos defectos intersticiales que constituyen el núcleo para la formación de cúmulos de intersticiales; por lo tanto la etapa II es una etapa de nucleación. A medida que la dosis de irradiación aumenta, la cantidad de centros de nucleación estables crece y el atrapamiento adicional de intersticiales de estos centros trae como consecuencia la tercera etapa en la curva de coloración.

El efecto más notable de las impurezas catiónicas divalentes en la curva de coloración de centros F es el incremento en el nivel de saturación de la primera etapa y el alargamiento de la segunda, inhibiendo por lo tanto, la aparición de la tercera. En algunos sistemas como por ejemplo $KCl:Eu^{2+}$ se ha establecido por Murrieta y col.(56,58,158,159), que el nivel de saturación de la primera etapa la coloración (la eficiencia de coloración η_{FD}) es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de la impureza en el límite de bajas concentraciones. Esto ha dado validez a los modelos propuestos por Agulló-López y col.(160), por S.Ramos B., J.Rubio O. y col.(18,161). Pero además han encontrado (6,16,19,160,162,163) que el efecto en la curva de coloración de otro tipo de impurezas tales como Pb^{2+} y Mn^{2+} dejan de cumplir esta proporcionalidad.

Termoluminiscencia

Los defectos producidos por la irradiación (como centros H, F, V_k , I, etc) almacenan una parte de la energía de la radiación en la forma de energía de red. Exceptuando el centro V_k , los

defectos producidos por la radiación son esencialmente defectos Frenkel con distintas configuraciones (por ejemplo, $I+\alpha$ o $F+H$). La energía de un par Frenkel (energía de formación) dependerá de su configuración. Por otra parte, es evidente que la estabilidad térmica del par considerado dependerá también de su configuración. Por tanto, cuando un cristal irradiado es calentado, la liberación de la energía almacenada al producirse la aniquilación de defectos complementarios (par Frenkel) tendrá lugar en varios pasos, cada uno correspondiente a un par Frenkel distinto.

La aniquilación de los defectos al combinarse el par complementario produce una liberación de la energía almacenada en la forma de energía térmica (cedida a la red) y/o luz. La primera se puede medir por medio de un calorímetro diferencial (medidas de "energía almacenada").

Debido a las pequeñas energías en juego son medidas muy difíciles de realizar. Ejemplos de este tipo de medidas se encuentran en las referencias 164 (KCl irradiado a 5 °K) y 19 (irradiado a temperatura ambiente). En el caso de que la energía se libere en forma de emisión de luz, su medida es un típico experimento de termoluminiscencia (TL).

La termoluminiscencia en halogenuros alcalinos ha sido muy estudiada por varias razones. La más importante, desde el punto de vista aplicado, ha sido para el desarrollo de dosímetros, y, en particular el más estudiado es el LiF. Otra razón importante ha sido la obtención de información acerca de los mecanismos de producción de defectos. Estas dos razones produjeron un gran número de trabajos sobre TL de cristales irradiados a temperatura ambiente. Sin embargo, en parte debido a la gran complejidad de los defectos y reacciones que se producen a estas temperaturas, y en parte debido a un interés en dilucidar los mecanismos intrínsecos de termoluminiscencia, en los últimos 15 años se han empezado a realizar trabajos de TL en cristales irradiados a baja temperatura.

Como se expuso anteriormente, la aniquilación de defectos se produce en varios pasos debido a la diferente estabilización de defectos. Por esta razón a continuación se expone la TL dividida en dos apartados, el primer rango de temperatura (80 y 300 °K) en que se hacen móviles defectos característicos. En el rango de baja temperatura (5 a 80 °K) no es de interés aquí, pues prácticamente todos los trabajos en este rango de temperaturas han sido realizados en cristales de KBr (165-169, 170-173) y KCl (164, 170, 174-180), también en este rango de temperatura Riggin y colaboradores han estudiado la TL de RbCl, RbBr (181) y LiF, NaF y KF (182). El segundo rango, mayor a 300 °K, lo consideraremos por su interés aplicado. Es de señalarse que

para el rango de baja temperatura, debajo de la del nitrógeno líquido, los resultados son de interés porque en todos los halogenuros alcalinos el centro H tiene su temperatura de movilidad por debajo de esta temperatura. La temperatura de 77 a 300 °K, es importante debido a que la temperatura de movilidad del V_k se encuentra en todos los halogenuros alcalinos entre 77 y 300 °K. Por último, a temperaturas superiores a la ambiente se encuentran todas las aplicaciones de interés tecnológico como son daño por radiación, dosimetría, almacenamiento de información, etc.

TL entre 80 y 300 °K

El espectro de TL de los halogenuros alcalinos entre 80 °K y temperatura ambiente es más complejo que a temperaturas inferiores a 80 °K. La cantidad de trabajos publicados sobre TL en este rango de temperaturas es muy grande, sin embargo, tampoco en este caso existen conclusiones definitivas sobre los mecanismos de emisión de luz de la TL en este rango.

Además de la gran cantidad de picos de TL observados en este rango de temperaturas, la posición y número de picos varían de un autor a otro, así como la interpretación. Quizás, el mayor problema sea debido a que, entre 80 y 300 °K, están las temperaturas críticas de la mayoría de las trampas de huecos, electrones y de las diferentes clases de defectos producidos por irradiación y estabilizadas por impurezas (como centros H, I, V, etc.). Como tanto las trampas de electrones y huecos con las de defectos están relacionadas con impurezas, cuyos estados de valencia además cambian con la irradiación se comprende que el problema sea bastante complejo y que exista una gran disparidad en los resultados experimentales y en las interpretaciones. Así, los primeros modelos para explicar el origen de la TL en halogenuros alcalinos, en este rango de temperatura, eran una traslación directa de los modelos de atrapamiento de cargas en semiconductores.

En efecto, quizás el primer trabajo metódico en este campo es el de Ghormley y Levy en 1952 (183), donde se propone por primera vez la hipótesis de electrones auto-atrapados (según la idea de Landau (184)) y de trampas de electrones próximas a la banda de conducción desde donde se liberan térmicamente los electrones. Esta misma idea es mantenida posteriormente en algunos trabajos donde se intenta determinar el origen de las trampas de electrones (Halperin y col.(185, 186), Townsend y col.(187), Clark y Newman (188), Panizza (189), Teegarden y Weeks (190), etc.). Esta situación duró cerca de 15 años, y es a partir de 1963 que se empezaron a proponer otras hipótesis y hoy en día se ha abandonado casi completamente la idea de liberación térmica

de electrones. Sin embargo, desafortunadamente, persiste esta idea al analizar los picos de TL y hablar de sus parámetros característicos de un pico de TL están basados en la idea de liberación de electrones desde el nivel cercano a la banda de conducción, a una distancia que es la energía de activación, E , y una frecuencia de salto del electrón atrapado, S . Pero, el cuestionamiento tardó en hacerse sobre cual es el significado de estos parámetros teniendo en cuenta las nuevas hipótesis sobre el origen de estos picos (las nuevas interpretaciones de estos parámetros se encuentran en los trabajos de Fabrikán y Kotomin (191) y López, Aguilar y Argulló-López (192)). Desde 1960 prácticamente todos los trabajos sobre TL de halogenuros alcalinos (para el rango $80 < T > 300$ °K) proponen como origen de los picos o liberación térmica de centros tipo hueco ($V_K, V_F, V_I, V_{KA}, V_{KAA}$) o de intersticiales, neutros, tipo H (H, H_A, H_2) o cargados, tipo I (I_A, I_2). En el caso de procesos que involucran huecos, el electrón se encuentra atrapado en alguna impureza que ha cambiado su valencia (en un nivel muy profundo).

La razón de estas asignaciones se encuentra, como en el caso de TL de baja temperatura, en la coincidencia de la temperatura a la que aparecen los picos con la de desaparición de la absorción (óptica o de EPR) de alguno de los centros descritos anteriormente.

Con respecto a los autores que defienden la liberación térmica de centros H atrapados en impurezas con origen de la TL, el mecanismo propuesto por todos ellos para explicar la emisión de luz es básicamente el mismo: recombinación del H liberado con un centro F. Los principales trabajos son: los de Tanimura y col. (193,194) que atribuyen varios picos de la TL del KBr a liberación de centros H_A , atrapados en impurezas de Li. Otra serie de trabajos importantes son los del grupo de Alvarez-Rivas (195) en NaCl y KCl que atribuyen todos los picos observados en estos materiales (excepto uno) a recombinación $F + H$.

Un caso aparte es el del LiF donde, debido a que la movilidad del centro H (con orientación $< 110 >$) se encuentra a aproximadamente 110 °K, se incluye aquí, pero que, debido a que el centro H es el que es móvil, debería de estar en el anterior apartado. En el LiF se ha observado un pico de TL a 115 °K que ha sido atribuido a la movilidad térmica del centro H por varios autores (187,196). Sin embargo, Kanzing (197) lo atribuye (en base a sus resultados de EPR) a la emisión térmica de un electrón por el centro H (que se convierte en una molécula F_2). El electrón se aniquila con un centro V_K produciendo la emisión de luz. Es difícil de creer esta posibilidad.

Entre los autores que atribuyen a los centros tipo V_K el origen de la TL se puede hacer una

nueva clasificación según el mecanismo propuesto:

i). la primera idea fue la de que se liberaba un hueco del centro V_k , que pasaba hasta la BV, donde debido a su movilidad acababa recombinándose con un electrón emitiendo luz (de nuevo la imagen de los semiconductores, ver por ejemplo referencias 187, 190 y 198). Esta idea ha sido completamente abandonada hoy en día.

ii). La siguiente hipótesis presentada fue una modificación de la anterior, es decir, se considera al V_k como una entidad que a cierta temperatura se mueve por difusión. Al ser un hueco, cuando se aproxima a un centro con exceso de electrón se produce la recombinación y la luz es emitida. En este segundo paso nada se dice del centro donde se encuentra el electrón ni del mecanismo de recombinación. Ejemplos de este mecanismo se encuentran en las referencias 181, 182, 100, 196 y 199.

iii). El siguiente paso era, obviamente, la determinación del centro donde se encontraba el electrón con el cual se recombinaba el V_k al hacerse móvil. En la mayoría de los trabajos se identifica el centro con una impureza que cambia de valencia: el Cu, en NaCl:Cu⁺ (200) y en KBr:Cu⁺ (201), el Tl en KCl:Tl⁺ (202) y en KI:Tl⁺ (203), la Ag en KCl:Ag⁺ (204).

Es curioso que algunos de estos últimos autores proponen también que algunos picos son debidos a la liberación térmica de electrones desde las impurezas (202,203).

iv). Otro centro que se propone en algunos trabajos como aniquilador del V_k es el F (194,200). Su recombinación daría lugar a un centro α . También se ha propuesto el centro F⁻ (F') (192) que daría lugar a un centro F.

Por último, los picos de TL que no aparecen a la temperatura de movilidad del V_k , ni están correlacionados con una caída F, han sido atribuidos a distintos tipos de centros tipo hueco. Así, Kansing (197) para el LiF, propone como origen de dos picos de TL la liberación térmica de centros V_F y V_t . Tanimura, en KBr, propone como origen de un pico de TL la liberación de un centro I_A que se recombina con un V_k dando lugar a un centro H (205), y como origen de otro pico, la liberación de un V_k atrapado en una impureza de Na (205).

Con respecto al mecanismo final de emisión de luz, en el caso del V_k , existen básicamente dos: a) la recombinación $e^- + h^+$ ocurre en la impureza y la luz que se observa es la de la impureza (200), y b) la luz observada corresponde a la transición, desde el nivel donde se encuentra el electrón en la impureza, al V_k (202,204). Desafortunadamente, como puede observarse, hay pocos trabajos que presentan los espectros de emisión de la TL en este rango de temperaturas

a pesar de la gran cantidad de trabajos que existen sobre TL entre 80 y 300 °K.

TL de alta temperatura ($T > 300$ °K)

Los mecanismos involucrados en los procesos termoluminiscentes observados en este rango de temperatura han sido, y siguen siendo, objeto de dura controversia. En efecto, a despecho de la enorme cantidad de trabajos publicados sobre TL de halogenuros alcalinos puros y dopados e irradiados con todo tipo de radiación a temperatura ambiente, no existe hoy día una explicación unánimemente aceptada.

La gran mayoría de los trabajos publicados en este rango de temperaturas se refieren al LiF debido a su amplia utilización como dosímetro. Como se verá más adelante la mayor diferencia de opiniones sobre el origen de los picos de TL se encuentra al comparar las hipótesis propuestas para el LiF con las propuestas para el resto de los halogenuros alcalinos.

Además del LiF, los dos halogenuros alcalinos más estudiados en este rango de temperaturas son el NaCl y el KCl, por lo que se les mencionará más adelante.

LiF

El LiF es un fósforo termoluminiscente de muy alta sensibilidad cuando está dopado con pequeñas cantidades de ciertas impurezas. Uno de los más usados como dosímetro es el TLD-100 que es LiF dopado con Mg y Ti. Esta sensibilidad depende fuertemente del tratamiento térmico administrado al material antes de la irradiación (206) y se considera que este efecto está asociado a la diferente forma en la cual las impurezas divalentes están distribuidas en la red del LiF. Cuando se dopa el LiF, después de irradiación, aparecen unas bandas de absorción que algunos autores han correlacionado con picos de TL (207,208,209).

Estas bandas de absorción mencionadas no tienen un origen muy claro, aunque parece que están relacionadas con las impurezas presentes en el cristal.

Con respecto a la importancia de los centros F en la TL del LiF, tanto Miller y Bube (210) como Nakajima (211) llegan a la conclusión de que la emisión de luz en ninguno de los picos de TL del LiF nada tienen que ver con dichos centros.

Estudios del efecto de la deformación sobre los picos de TL parecen apoyar también esta misma idea (212,213) de que los F no intervienen en el mecanismo de producción de luz, aunque pueden actuar como trampas o centros de recombinación no radiativa.

Klick y col. (208) obtienen los espectros de emisión de la luminiscencia durante irradiación X y durante TL (quizás el único caso en los estudios de TL en este rango) y observan que la distribución espectral de ambas emisiones es la misma.

Fairchild y col. (214) también dan los espectros en un trabajo ya clásico donde dan gráficas tridimensionales de temperatura, intensidad y longitud de onda.

Similarmente Grant y Cameron (215) han mostrado una correlación entre un pico de TL y las pérdidas dieléctricas debidas al dipolo Mg^{++} -vacante catiónica, aceptándose hoy en día que el pico a 115 °C es debido a dipolos.

Análisis exhaustivos de los tipos de cinéticas y parámetros de los picos se encuentran por ejemplo, en las referencias 216, 217 y 218.

Un fenómeno que ocurre en este material es la denominada supralinealidad de la respuesta termoluminiscente a la dosis de irradiación (219,220). Este resultado no ha sido explicado satisfactoriamente hoy en día, aunque hay una explicación del grupo Alvarez-Rivas (221) en base a la liberación de intersticiales de agregados de diferentes tamaños, y parece la más convincente.

Se han empleado una variedad de técnicas para obtener información acerca de los defectos responsables de la termoluminiscencia (TL) del LiF. Medidas de absorción óptica (222) han confirmado que la absorción óptica a 310 nm está muy asociada con el pico principal de dosimetría TL -el llamado pico 5 a 200 °C, ver Figura 10. Cuando se consideran medidas de relajación dieléctrica (223) el resultado indica que el defecto responsable para el pico 5 y para la banda de absorción están referidos a un trímero complejo de Mg. Examen de luminiscencia inducida por rayos X y el espectro de emisión TL (222,224) indican que la longitud de onda exacta en el cual ocurre la emisión es dependiente del estado de agregación del Mg, lo que indica que hay una relación cercana entre los defectos del Mg y la luminiscencia de los activadores. Hay trabajos (225,226) de absorción óptica y fotoluminiscencia que muestran que el activador de la luminiscencia es el Ti (posiblemente asociado con radicales OH^{\cdot} , (227)) por lo que se puede decir que el defecto más importante en la generación TL para el pico 5 es un trímero complejo de Mg-Ti (222,224). McKeever señala que la luminiscencia del LiF:Mg,Ti se revierte de ese Mg libre, a medida que el Mg es precipitado de la solución sólida. Una interpretación sugerida de este hecho es que el precipitado de Mg crece heterogeneamente en el trímero complejo Mg-Ti y que, como el núcleo rico en Mg crece, el Ti es rechazado de la nueva

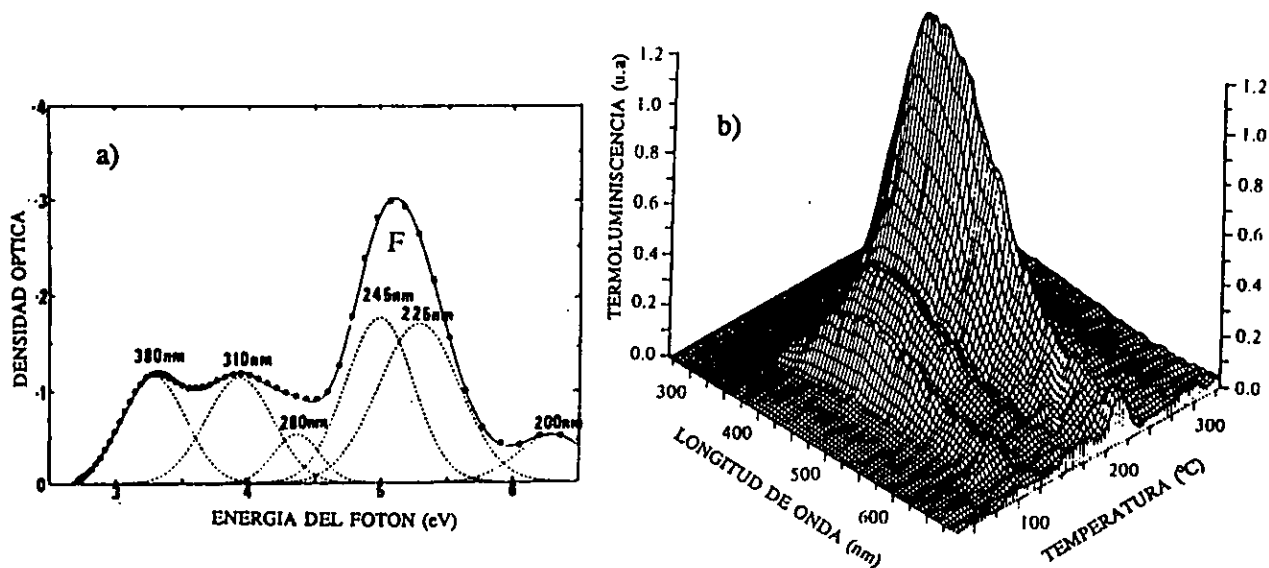


Figura 10. a) Espectro de absorción para LiF:Ti,Mg a temperatura ambiente. Se muestran las bandas de absorción respecto del centro F. Las líneas punteadas son cálculos para las bandas de absorción gaussiana. La línea sólida, representa la suma de las punteadas. Los círculos llenos representan puntos experimentales (Datos de R.Nink y H.J.Kos, Phys.Stat.Sol. A35, 121 (1976)). b) Espectro de emisión del LiF:Ti,Mg a distintas temperaturas, y la intensidad TL en función de la longitud de onda de emisión (Townsend y col., Radiat.Eff. 72, 245 (1983), (236))

fase y permanece disuelto dentro de la matriz LiF (224,228). Una consecuencia inmediata del proceso precipitación-agregación es que el tamaño del pico, por ejemplo el 5, decrecería uniforme conforme al estado temprano de la precipitación. Es decir, el pico TL será extremadamente sensible al fenómeno de precipitación y, como un resultado la pérdida de la señal TL ocurre durante el almacenamiento, incluso a temperatura ambiente donde el precipitado se desarrolla es muy lento y cuando la mayor parte de los Mg está todavía en solución sólida. También se puede notar que las reacciones de agregación ocurren incluso después que los defectos de Mg han atrapado carga durante la irradiación. Esto es indicado por medidas de absorción óptica (222) que revelan cambios debidos a la agregación o cúmulos durante el almacenamiento después de la irradiación. Desde luego el cúmulo puede todavía ser aumentado por la radiación (229). Entonces las reacciones de agregación ocurren antes, durante y después de la irradiación, cada uno causa una reducción en la señal termoluminiscente, la cual puede observarse experimentalmente (230). Uno también puede notar que la temperatura a la cual ocurre el pico 5 está en el rango de temperatura en la que los trímeros de Mg son inestables y disociados en dipolos de Mg. Estos defectos últimos, cuando se agregan con Ti, son

considerados como la causa de que la señal TL ocurra alrededor de 100 °C (pico 2) (222,228) y cualquier carga atrapada por estos defectos serían entonces inestables en la región de temperatura en la que se emite el pico 5. Por lo tanto, una posibilidad para el disparo de la producción de la TL en pico 5 es el rompimiento de los trímeros de Mg, seguido por la liberación de las cargas atrapadas y enseguida la emisión TL en el sitio del Ti (231,232).

La banda de emisión principal varía en el LiF (i.e. LiF:Mg,Ti) de entre 400 y 430 nm, confirmado por medidas de los espectros (233,234). El análisis detallado de gráficas (235) indican que la máxima emisión ocurre al disminuir las longitudes de onda con incremento de la temperatura a la que ocurre el pico. Townsend y col.(236) observa que el pico 2 emite en 460 nm, el pico 3 en 435 nm, el pico 5 en 425 nm y el pico 6 (a 270 °C) en 425 nm. La conclusión es que el sitio de emisión está muy asociada con las impurezas. Townsend nota que en el LiF:Ti hay sólo una emisión para todos los picos, en 410 nm. Sin Ti, la emisión es en 415 nm. Cuando el Mg es añadido, los intersticiales pueden recombinarse con centros Z, así como con centros F (237) y el Mg perturba la emisión por una cantidad que depende en qué forma está (dipolo, trímero, etc.). Para otras impurezas diferentes a Mg y Ti, ocurre también perturbación en la emisión, pero la emisión en longitud de onda permanece en el mismo rango espectral (238).

McKeever (239) ha encontrado que la alteración en la emisión de la longitud de onda varía con el estado de agregación del Mg en la red cristalina usando luminiscencia inducida por rayos X, y sugiere que el Mg y Ti están en un arreglo espacial muy cercano dentro de la red. Por otra parte, Horowitz (240) ofrece argumentos en favor de los mecanismos de supralinealidad en LiF:Mg,Ti e indica que debe ser evidente una correlación cercana entre la trampa y el sitio de luminiscencia. Entonces, la razón de que la intensidad del pico 2 no está directamente relacionado a la concentración del dipolo I-V puede ser que el defecto del pico 2 es un complejo el cual incluye ambos dipolos, de Mg y Ti. La trampa y el centro de recombinación pueden ser vistos como partes diferentes del mismo defecto complejo (241,242).

La discusión inmediata anterior, sobre el proceso de recombinación supone que la emisión de luz proviene de la recombinación vacancia-intersticio. Sin embargo, esto no necesariamente es así y fundamentar la naturaleza de las especies móviles durante la termoluminiscencia en el LiF ha sido tema de discusión al menos por dos décadas. Este modelo mencionado brevemente, llamado modelo de Mayhugh (243), ha sido generalmente aceptado al menos hasta el trabajo de Sagastibelza y Alvarez Rivas (237) quienes están a favor del movimiento de átomos intersticiales

que movimientos de electrones como en el modelo de Mayhugh (Figura 11). La ventaja del modelo de Mayhugh, que originalmente fue desarrollado para describir la TL por arriba de temperatura ambiente y extendido por Cooke y Rhodes (244) para describir la forma de la curva entre 10 y 300 °K (244,245), es que predice la desaparición de los centros V_3 y F, en 310 nm y 380 nm, respectivamente. La desventaja del modelo es que este predice la ocurrencia de picos TSC correspondientes a cada forma de pico, el cual no ha sido todavía encontrado (aunque tales corrientes son difíciles de confirmar arriba de temperatura ambiente por la presencia de alto fondo de conductividad iónica); y esto no facilita la explicación de la observación que los picos a temperatura alta son favorecidos sobre aquéllos a temperaturas bajas para altas dosis. La base para el modelo de recombinación vacancia-intersticio proviene de la clara indicación de la cinética de primer orden para todos los picos relevantes (246,247) implicando procesos de recombinación correlacionados.

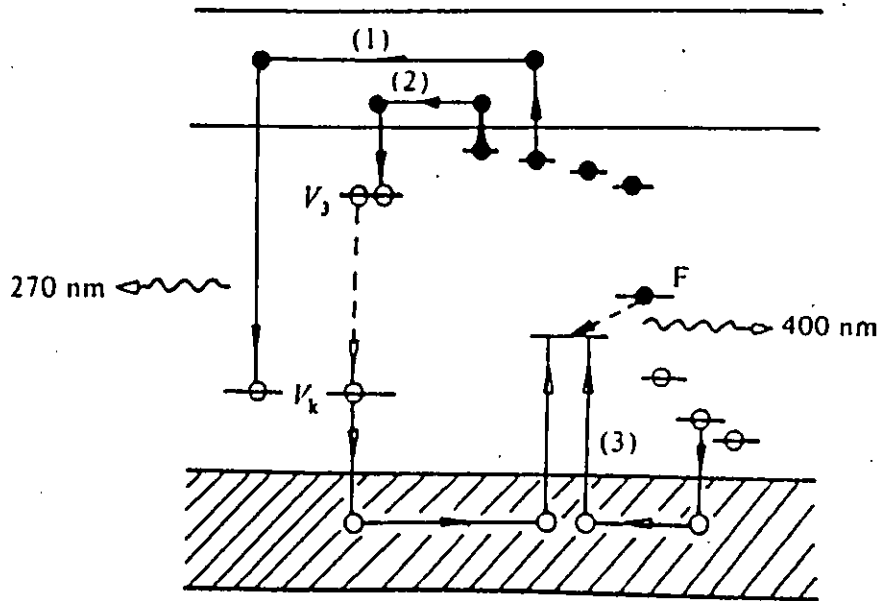


Figura 11. El modelo de Mayhugh-Cooke (D.W.Cooke y J.F.Rhodes, J.Appl.Phys. 52, 4244 (1981) para la TL en LiF:Mg,Ti. El proceso 1 es la liberación de electrones atrapados y su recombinación con huecos atrapados en centros V_k produciendo emisión en 270 nm durante la TL por abajo de 160K. Por encima de 160K, el proceso 2 ilustra la recombinación de electrones con centros V_3 , convirtiéndolos a estos en centros V_k . Estos inmediatamente liberan huecos los cuales se recombinan, en los sitios de Ti, con electrones los cuales son tuneleados por los centros F para dar emisión en 400 nm. En el proceso 3, la liberación de huecos atrapados poco profundos también estimulan la emisión de 400 nm.

Finalmente, una mención debe hacerse del hecho de que el pico principal de dosimetría, pico

5, parece estar relacionado con trímeros Mg-vacancias. Sin embargo, la temperatura a la que obtiene este pico está dentro del rango de temperaturas en la que ocurre la disociación del trímero (234). Esto incrementa la posibilidad de que la disociación del trímero dispare la emisión TL; los trímeros más las cargas atrapadas, pueden disociarse en dipolos, más cargas atrapadas, lo cual es posteriormente liberada térmicamente para recombinación y producir la TL. La energía de activación sería interpretada entonces como la suma de la energía de disociación del trímero (aproximadamente 0.95 eV) más la energía de carga liberada, para producir una energía de activación total de 2 a 2.2 eV (248,249). Esta sugerencia fue planteada por McKeever (239) y a partir de ello que el pico 5 estaría asociado con la liberación múltiple de cargas más que liberación simple de cargas, las evidencias de esto ha sido presentado por Vana y Ritzinger (247). Es claro que todavía se necesita entender la estructura de los defectos del material para poder interpretar el desarrollo de la termoluminiscencia que se observa.

NaCl

En estos cristales, la mayoría de los trabajos existentes, apuntan a un mecanismo en el cual los centros F juegan un papel importante.

Los primeros trabajos de Bonfiglioli y col (250) proponían, para explicar la TL, que se producía una liberación de e⁻ desde una única trampa, el centro F. Los diferentes picos se producían como resultado de la recombinación en centros de distinta sección eficaz. Sobre la base de esta teoría ellos esperan y, en efecto, obtienen, una única energía de activación (0.72 eV) y diferentes longitudes de onda de emisión para cada uno de los 3 picos del NaCl.

Sin embargo, un trabajo anterior de Hill y Schwed (251) da una profundidad de la trampa diferente (1.3 eV), aunque también igual para todos los picos del NaCl.

En total desacuerdo con la anterior teoría están los resultados experimentales del grupo de Halperin (186,252) que obtienen diferentes valores de la energía de activación, pero un espectro de emisión igual para todos los picos.

Murty y Murthy (253) obtienen un resultado intermedio: algunos picos tienen la misma energía de activación. También proponen como origen de la TL liberación de e⁻ de centros F.

A partir de 1972 cambia el panorama debido a la propuesta por Ausín y Alvarez-Rivas (254) de que la TL del KCl (a $T > 300$ °K) es debida a recombinación de centros F con intersticiales liberados térmicamente de trampas, donde se encontraban estabilizados. Sus estudios sobre el

efecto de la deformación plástica (en KCl) (255) y de la dosis de irradiación recibida (256,257) y temperatura (258) confirman plenamente sus hipótesis. El mismo mecanismo básico es invocado en el trabajo de Herreros y Jaque (259) y López y col.(192) con pequeñas variantes. El espectro de emisión de los picos de TL de alta temperatura en NaCl puro o dopado consta de una banda a 400-410 nm, más la emisión de la impureza en el caso de los cristales dopados. La emisión a 410 nm ha sido atribuida a la recombinación $F + H$.

En el caso del KCl, cabe señalarse que es muy similar al del NaCl, también los primeros trabajos daban una gran importancia al centro F en diferentes formas (260,261). A partir del trabajo anteriormente citado de Ausin y Alvarez-Rivas (254) y sus posteriores publicaciones (255, 256, 262, 263), donde pulen su mecanismo, se puede decir que el mecanismo aceptado de la TL de alta temperatura es recombinación del centro F con intersticiales liberados térmicamente.

Quizás la innovación más importante que se les debe a Ausin y Alvarez-Rivas es el abandono de la idea de liberación de cargas (electrones y huecos), como mecanismo para explicar la TL, y proponer la liberación térmica de átomos intersticiales neutros.

El grupo de Alvarez-Rivas ha obtenido resultados similares en la TL a $T > 300$ °K del KBr, KI y NaF. Un artículo de revisión sobre TL, bastante completo en este rango de temperaturas es el de Alvarez-Rivas dado en la referencia 264.

C2. INTERACCION DE LA RADIACION CON EL ESTADO LIQUIDO

Desde la hipótesis de Weiss (265) en 1944, acerca de que la irradiación del agua con radiación ionizante produciría los llamados radicales libres H y $OH\cdot$, y confirmada experimentalmente, la interpretación de muchos de los resultados en química de radiación se hizo sobre la base de la teoría de radicales libres de la radiólisis del agua (la teoría de radicales libres fué hecha a partir de razonamientos físicos), siendo el agua un medio favorito por su composición y densidad cercana a otros.

Generalmente en el proceso de absorción de la radiación ionizante por el medio, y dependiendo de la energía transferida, pueden ocurrir la ionización, la excitación y la disociación de moléculas, y de las interacciones de la radiación gamma de Co^{60} con el medio el evento más probable de ocurrir es el efecto Compton y es el más importante en la radiólisis del agua y de compuestos orgánicos.

Es bien conocido que en las soluciones acuosas ocurre una descomposición causada por la transferencia de energía de la radiación ionizante, y que el comportamiento de la solución dependerá en gran parte de los efectos causados por la radiación en el agua (266).

Radiólisis del agua

A pesar de que la explicación del mecanismo de la descomposición del agua y de las soluciones acuosas no es simple, se conocen los caminos de formación, los rendimientos y las reacciones de los especímenes intermedios responsables de los procesos que son observados finalmente.

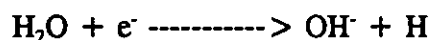
En la descomposición del agua se pueden apreciar tres etapas importantes:

La etapa física que consiste en la transferencia de energía gamma a las moléculas de agua o sistema acuoso, y ocurre de 10^{-16} a 10^{-14} segundos, provocando excitación o ionización de ellas.

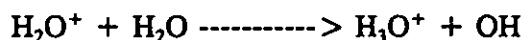
La etapa fisicoquímica ocurre en un tiempo de 10^{-14} a 10^{-12} segundos, en la que ocurre un equilibrio térmico del sistema y se da la combinación de moléculas ionizadas con las no ionizadas. Las moléculas excitadas ceden su energía disociándose produciendo radicales, y el electrón que emerge durante la ionización se termaliza volviéndose solvatado (hidratado). Este electrón solvatado en el estado líquido, hace las veces de un electrón atrapado en el estado sólido.

Finalmente en la etapa química se llevan al cabo difusión y reacciones químicas de las especies primarias (electrones hidratados, radicales OH, H_3O^+ y átomos de hidrógeno), y tienden al equilibrio químico. Esto inicia alrededor de 10^{-11} segundos después del paso de la radiación y alrededor de 10^{-10} segundos en el bulto de la solución.

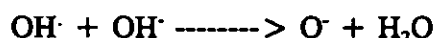
En el proceso de la radiólisis del agua se pueden obtener la formación de especies primarias, principalmente a pH neutro, tales como: $H\cdot$, e_{aq}^- , H_3O^+ , H_2 y H_2O_2 . Así al interaccionar la radiación ionizante con el agua, se tendría un ion de agua H_2O^+ y un electrón libre, este último reaccionaría con el agua para dar un ion estable OH^- y de ese modo se liberaría un átomo de hidrógeno libre;



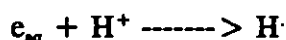
y por su parte el ion positivo H_2O^+ , en un medio tan polar como el agua, cedería un protón al agua para formar un ion ácido muy estable H_3O^+ y así liberaría un radical OH:



Aunque la formación de las diferentes especies dependerán del pH de la solución. Por ejemplo, a pH de 11 a 14 el radical hidroxilo estará en equilibrio con el ion hidroxilo y se producirán O^- y H_2O de la manera siguiente:



Pero a pH ácido el electrón hidratado favorece la formación de átomos de hidrógeno, es decir;



En la radiólisis del agua, el número de moléculas descompuestas se puede expresar en términos del número de moléculas de las especies que han sido formadas. Para ello se usa el concepto del rendimiento radioquímico G, como el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida por el sistema acuoso. Así, el balance de masa es de la forma:

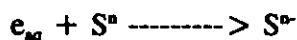
$$G_{H_2O} = G_H + 2G_{H_2} + G_{e_{aq}^-} = G_{OH\cdot} + G_{H_2O_2}$$

y los valores G de los productos radiolíticos generados en el agua con gammas son muy bien conocidos (266), y también las reacciones químicas más importantes de las especies primarias en el agua irradiada. Así por ejemplo, durante el proceso de ionización el ion más abundante es H_2O^+ y en seguida OH^+ , H^+ y H_3O^+ y pequeñas cantidades de O^+ , H^+ y O^- .

Propiedades de las especies reactivas

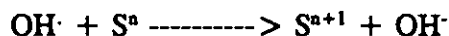
Las especies reactivas que se forman en la radiólisis del agua; el electrón hidratado, el radical hidroxilo y el átomo de hidrógeno, son causantes de los cambios químicos en cualquier soluto debido a sus propiedades químicas. Se puede pensar que el electrón hidratado, es un electrón rodeado de moléculas de agua.

De las propiedades interesantes del electrón hidratado, una de ellas es que se comporta como un nucleófilo al reaccionar con compuestos orgánicos. Su potencial de reducción estándar es de -2.9 volts por lo que reacciona rápidamente con especies de potencial de reducción más positivo. Así sus reacciones se representan como un proceso de transferencia de carga



donde n es la carga (+) del soluto.

En el caso del radical hidroxilo su potencial de reducción estándar en un medio neutro es de 1.8 volt, su reacción con alguna molécula ocurre un proceso de transferencia de carga



donde n es la carga del ion. De aquí que el $OH\cdot$ sea un electrófilo, y generalmente se adiciona

a centros de insaturación.

Una propiedad importante del átomo de hidrógeno, es ser un ácido conjugado del electrón hidratado y en el medio ácido es la principal especie reductora. Su potencial de reducción estándar es de -2.3 volt, por lo que es menos reactivo que el electrón hidratado.

El átomo de hidrógeno reacciona con los compuestos orgánicos de dos maneras; abstrayendo átomos de hidrógeno de moléculas saturadas, y adicionando átomo de hidrógeno a centros de insaturación.

Atrapadores

Puede suceder que en una solución acuosa la absorción de energía ionizante ocurre primero en el agua y las especies radiolíticas formadas reaccionan con el soluto, entonces se habla de un efecto indirecto. Pero cuando los cambios químicos ocurren primero en el soluto se dice que es un efecto directo, y este proceso será más importante siempre que la solución sea más concentrada.

Al agregar intencionalmente un compuesto en una reacción para que reaccione con un posible intermediario de esta, y pudiendo reaccionar con los radicales libres del agua en competencia con el soluto, se habla de un compuesto atrapador. Los compuestos usados como atrapadores incluyen radicales estables, compuestos que eliminan radicales por transferencia de electrones o compuestos que reaccionan para generar radicales libres relativamente estables en vez de radicales activos presentes originalmente.

El rendimiento de los radicales libres producidos en sistemas irradiados se determina midiendo el cambio de concentración al agregar un atrapador durante la radiólisis. Los atrapadores más usados son cloruro férrico, compuestos insaturados, los alcoholes como atrapadores de átomos de hidrógeno y radicales hidroxilo, y radicales libres estables. Un método simple para determinar las constantes de velocidad de las reacciones, es observar un producto de la reacción a diferentes proporciones de concentración del soluto y el atrapador en cuestión.

Efecto de la radiación ionizante y determinación de la energía absorbida

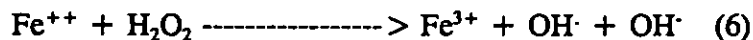
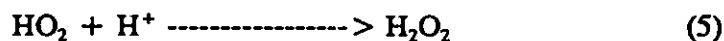
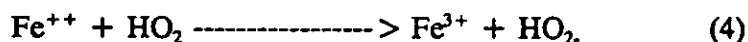
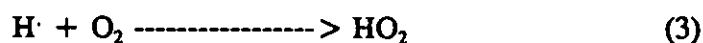
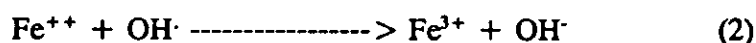
El efecto de la radiación va a depender de la composición de la solución y de la cantidad de energía depositada en ella. Una de las sustancias más utilizadas para determinar la energía depositada en un medio han sido los sistemas acuosos (267,268), y la determinación de la cantidad de energía absorbida se conoce como dosimetría. Uno de los sistemas acuosos, más

usados es una solución de sulfato ferroso, denominado también como dosímetro de Fricke. Este sistema es bien conocido (269). Para gammas y electrones de 1 a 10 MeV, la razón de dosis absorbida deberá ser menor a 1 MGy/s. Su rango en dosis va de 40 a 400 Gy, pero puede llevarse hasta 10 KGy al incrementarse la concentración de sulfato ferroso a 0.01 mol/l y excluyendo el cloruro de sodio y saturando la solución con oxígeno (270). Esta solución dosimétrica ha sido aceptada como una referencia por su precisión de 1 a 2%, y la dosis se obtiene de la concentración del ion férrico después de la irradiación.

La reacción fundamental del dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación ionizante.

La oxidación de iones ferrosos es a través de especies reactivas primarias; electrón hidratado e_{aq} , el átomo de hidrógeno H y radical hidroxilo $OH\cdot$ generados por radiólisis del agua.

El mecanismo simplificado de las reacciones son de la forma siguiente:



Donde cada átomo de hidrógeno forma un radical hidroperóxido (HO_2), y cada uno de esos radicales oxida tres iones ferrosos; uno por reacción (4) y dos por reacciones (5),(6) y (2). Cada radical oxida un ion ferroso, y cada molécula de peróxido de hidrógeno oxida dos iones ferrosos. Por lo tanto, la respuesta a la irradiación está dado por la relación siguiente (266,271):

$$G(Fe^{3+}) = 2G_{HO} + 3(G_{H\cdot} + G_{e_{aq}} + G_{HO}) + G_{OH}$$

donde el valor G denota el rendimiento primario de las especies reactivas. Medidas independientes para $G(Fe^{3+})$ dan $1.61 \times 10^{-6} \text{ molJ}^{-1}$ equivalente a 15.6 iones/100 eV a un pH de 0.46 (271,272) y a 25 °C.

En presencia de impurezas orgánicas, en particular si estas tienen afinidad por radicales, causan descomposición por competencia en reacciones con radicales $H\cdot$ y $OH\cdot$. Los radicales reaccionan con oxígeno disuelto para formar un peróxido (RO_2), que actúa como el radical HO_2 y oxida tres iones ferrosos. La reacción se termina cuando se agota el oxígeno. Tales impurezas serían atrapadores e incrementarían la concentración de productos de radiólisis H_2 y H_2O_2 y causarían

alto valor de G que gradualmente decrecería con la dosis. Para mantener la proporcionalidad entre el ion férrico formado y la dosis absorbida, se agrega NaCl a la solución normal de Fricke. El ion cloro en solución ácida reacciona con el radical OH· para formar un átomo de Cl· el cual, en consecuencia oxida Fe²⁺ más rápidamente que con impurezas orgánicas, así que al final cada OH· da un Fe³⁺. La cantidad de iones Fe³⁺ formados por radiólisis puede determinarse por espectrofotometría, comparando la densidad óptica de la solución irradiada y la no irradiada a longitudes de onda en la que los iones férricos presentan máxima absorción, aproximadamente en 3040 Å o en 3045 Å (273). La densidad óptica en función de la concentración deberá ser una relación lineal para cumplir con la ley de Lambert-Beer.

En general, el rendimiento G(X) a la radiación se expresa como el número de moléculas o iones transformados del producto X por cada 100 eV de energía absorbidos. Cuando una reacción se observa dentro de un rango para el cual la relación de la cantidad de x formadas es lineal respecto a la dosis, entonces se tiene que el rendimiento es de la forma:

$$G(X) = 100 (\Delta n / \Delta E)$$

en donde Δn es el número de moléculas de X formadas por unidad de volumen y ΔE es la cantidad de energía en eV absorbida por unidad de volumen. La cantidad Δn puede determinarse por análisis químico, y la energía absorbida por calorimetría o ionización. Por otro lado, cuando G(X) se conoce, la energía absorbida en electrón volts por unidad de volumen puede calcularse. Si la concentración de X se expresa en mol/litro, (M), la energía absorbida en electrón volts por litro (eV/litro) puede expresarse como:

$$\Delta E = \Delta M(6.02 \times 10^{25}) / G(X)$$

pero como un rad (que puede convertirse a Gray por un factor de 10⁻²) equivale a 100 erg/g y 1 eV equivale a 1.602x10⁻¹² erg y la dosis en rad se puede obtener de la relación siguiente:

$$D \text{ (rad)} = (\Delta M \times 9.64 \times 10^8) / G(X) \rho$$

donde ρ es la densidad del sistema irradiado y G(X) deberá ser medido para cada tipo de radiación, y en la determinación de la dosis absorbida en el espécimen considerado deberá considerarse un equilibrio electrónico entre el sistema y su alrededor para radiación electromagnética y de electrones.

C3. ABSORCION EN SOLIDO AMORFO

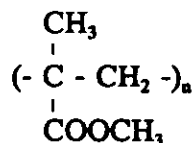
En los sólidos cristalinos los átomos tienen un arreglo regular que pueden formar un arreglo

tridimensional a partir de cierto patrón unitario. Cuando la periodicidad del patrón se extiende a través de cierto pedazo del material se habla de un cristal simple. En materiales policristalinos la periodicidad de la estructura se ve interrumpida por las llamadas fronteras de grano, el tamaño de los granos vienen siendo comparable al tamaño del patrón unitario, uno no puede hablar de un cristal, dado que la característica esencial es su periodicidad en su estructura; uno habla de un sólido amorfo. Para la mayoría de los sólidos, el estado cristalino es una forma natural dado que la energía del arreglo ordenado de átomos es más baja que la de un arreglo irregular de los átomos. Sin embargo, cuando los átomos no tienen la oportunidad de arreglarse apropiadamente, inhibiendo su movilidad, un material amorfo se puede formar. Un ejemplo, son ciertos polímeros compuestos de macromoléculas que a su vez están constituidas por un enlace químico sucesivo de uno, dos, y a veces tres tipos de moléculas pequeñas (unidades repetitivas), en tal caso un arreglo cristalino no es fácil de obtener (274). En otros casos, el estado sólido puede corresponder a un líquido sobre-enfriado en el cual el arreglo molecular del estado líquido es congelado; debido al enfriamiento rápido y una alta viscosidad del líquido, los cristales no pueden tener tiempo para crecer y un material amorfo puede formarse. En el caso de los polímeros, sus propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y eléctricas, se pueden modificar bajo ciertas condiciones de temperatura, peso molecular, etc., por un método de polimerización de radicales libres (275,276) con ayuda de calor o por radiación ionizante. Estos radicales atacan a un monómero abriendo su cadena molecular y otras moléculas pueden añadirse propagándose así la cadena del polímero hasta terminar su crecimiento. Hoy existe abundante literatura al respecto.

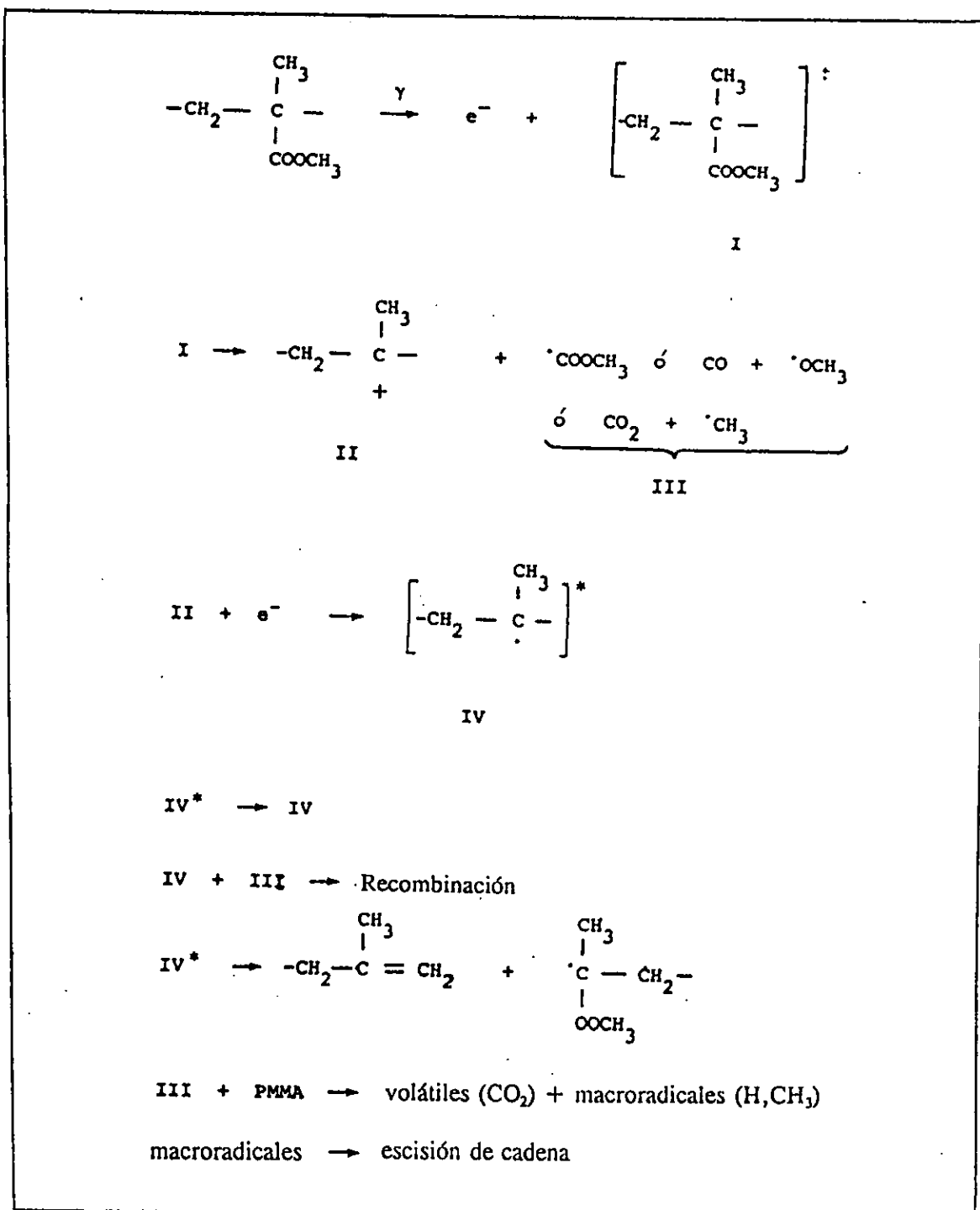
En el caso de los sólidos amorfos, los efectos de la radiación ionizante se vuelven muy complicado, no obstante que muchos de los daños por irradiación gamma y de rayos X se pueden presentar de manera similar que en un cristal por tratarse de estructura del sólido.

Es de esperar que si en un material polimérico coexisten regiones amorfas y cristalinas, deben ocurrir reacciones diferentes porque habría diferencias en densidad, movilidad de especies excitadas, y concentración de impurezas, más aún en materiales amorfos que han sido dopados intencionalmente.

Un material amorfo polimérico, entre otras sustancias líquidas o sobre-enfriadas, que ha sido utilizada frecuentemente por su propiedad óptica de respuesta ante la radiación ionizante, es el poli(metil metacrilato), PMMA, conocido como plexiglas, cuya expresión es (277,278):



o bien $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_n$. Debido a que el PMMA es un compuesto orgánico, este ha sido estudiado extensamente desde el punto de vista de los químicos. En estudios de radiólisis del PMMA, se ha definido que este presenta la reacción que se muestra en el Esquema I, cuando se le somete a la interacción de la radiación ionizante (279). El principal efecto en el polímero sometido a irradiación es la escisión de las cadenas principales y la creación de radicales libres, principalmente, así como dobles enlaces y entrecruzamiento. El polímero PMMA posee alto número de unidades repetitivas ($n = M_c/M_o = 54$, donde M_c es la masa molecular promedio de la porción de cadena entre dos hileras vecinas y M_o es la masa de la unidad repetitiva), da una alta probabilidad de que pase de estado elástico al vítreo formando un polímero amorfo. Este amorfo tiene la propiedad óptica de cambiar su coloración ante la influencia de la radiación ionizante, propiedad que ha sido utilizada para determinar la cantidad de energía absorbida debida a la radiación (280,281). Frecuentemente se le ha utilizado con colorantes y en diferentes concentraciones tanto en tubos como en películas, pero sus características químicas han sido protegidas comercialmente. Sin embargo, se sabe que el efecto de la radiación ionizante en ellos genera cambios en su respuesta en la conductividad eléctrica y en luminiscencia. Esta última propiedad está fundamentada en la idea de defectos en el sólido, pues hay evidencias experimentales por espectroscopía de ESR, principalmente, acerca de la existencia de electrones atrapados en los polímeros, cuya concentración depende de la dosis de irradiación, y su decaimiento de población depende de la temperatura. Boustead y Charlesby (282), de estudios de termoluminiscencia en polietileno irradiado, han sugerido que el atrapamiento del electrón ocurre en los defectos asociados con doble enlace en las regiones cristalinas y en cavidades físicas asociadas con la estructura de las cadenas plegadas tanto en la superficie como en el volumen del material. De esto, uno puede pensar que la habilidad para atrapar electrones dependerá de la cantidad de regiones cristalinas en el polímero, y luego a medida que sea cada vez más amorfo presentará mayor dificultad para atrapar electrones, pero si es un amorfo orgánico puede ayudar la presencia de colorantes. Todavía hacen falta más evidencias en este sentido para definir conclusiones. Los materiales orgánicos han sido estudiados por varios años, y una técnica útil ha sido la luminiscencia (282-286), en particular usando termoluminiscencia



Esquema I. Radiólisis del PMMA. El proceso primario principal es una adición de un electrón seguido por una escisión de la cadena adyacente (I). La escisión en la posición β en el radical IV es responsable del 50% de la escisión de la cadena principal formada en el polímero cuando es irradiado a 77 °K. El 50% remanente de las escisiones de la cadena son formadas por descomposición de macroradicales secundarios durante el calentamiento de la muestra a temperatura ambiente. Estos radicales se forman cuando los radicales pequeños que resultan de la descomposición de la cadena adyacente desaparece por adición de un átomo H de la cadena principal (279).

se han conocido algunas propiedades tales como, movimiento molecular y transiciones de su estructura, difusión de las cargas y atrapamiento, la influencia de impurezas en la estructura física y química. Se sabe que el mecanismo de termoluminiscencia tiene que ver con la ionización inicial dentro del material debido a la incidencia de la radiación ionizante, y habrá atrapamiento de electrones si la temperatura es baja. El subsecuente calentamiento (o blanqueo óptico) promueve la recombinación de iones y la formación de moléculas excitadas neutras, que en algunos casos, regresan al estado base por emisión radiativa. Se han visto muchos casos que los polímeros por sí solos no dan una luminiscencia significativa sino que la emisión observada proviene de las impurezas o de moléculas adicionales entre las cadenas poliméricas. Además, la recombinación de electrones con algunos de los iones del polímero (bajo calentamiento) pueden aumentar aún más la excitación y puede excitar o ionizar a las moléculas luminiscentes. En general, hay tres tipos de trampas para electrones que podemos esperar; "cavidades" que vienen siendo un espacio limitado por un arreglo local de cadenas moleculares, moléculas neutras con afinidad a electrones positivos, y los radicales libres. Luego entonces mientras la luminiscencia de muchos polímeros se debe en gran parte a las impurezas, el atrapamiento de carga se debe en mayor parte a la estructura del polímero incluyendo defectos en la cadena del polímero y las especies producidas por la radiación. Los radicales libres son como trampas para electrones a altas dosis y pueden inhibir en cierto grado la emisión de la luminiscencia.

Mediciones hechas en polímeros y en otros materiales orgánicos muestran que los picos de emisión TL están asociados con algún tipo de movimiento molecular o con cambios en su estructura (287,288) que a su vez depende de la temperatura. Si las trampas de cargas son cavidades formadas por moléculas, uno puede suponer que la razón de atrapamiento sería proporcional a la frecuencia con la cual ocurre el movimiento molecular, y esto tendría una variación tipo Boltzmann respecto a la temperatura (289). Los movimientos moleculares asociados con las transiciones de estructura dan una razón considerablemente diferente en la recombinación de los iones. La transición de estructura más importante para polímeros amorfos, medible en el rango de temperatura de termoluminiscencia (arriba de 300 °K), es la transición vítreo-elástico. Aquí hay un considerable incremento en el movimiento de la cadena molecular con sólo un pequeño aumento de temperatura y esto puede conducir a una recombinación más rápida de iones, y entonces puede ocurrir un pico de emisión luminiscente cercano a la temperatura de transición vítrea, T_g , (esta temperatura corresponde a la fase amorfa). Los

polímeros amorfos a temperaturas inferiores a su ($T_g - 50 \text{ }^\circ\text{K}$) se encuentran en estado vítreo (semejante al vidrio en fragilidad y transparencia), y su movilidad molecular está restringida principalmente a la de sus grupos funcionales por lo que su viscosidad es muy limitada, y son entonces rígidos, relativamente frágiles y dimensionalmente estables por largos periodos de tiempo. El PMMA es un ejemplo de un polímero cuyo pico de emisión principal es debido a este tipo de movimiento. En estos materiales la emisión TL varía con la dosis, pues la termoluminiscencia mide esencialmente el número de pares de iones atrapados en el material que son capaces de producir termoluminiscencia, así que la variación de esta con la dosis puede indicar efectos tales como la destrucción de moléculas luminiscentes, cargas atrapadas por irradiación, y producción de trampas para cargas que se ha visto decrecen a altas dosis debido a la generación de radicales libres por la radiación. En el PMMA, usualmente se observa un sólo pico de emisión de baja intensidad (290) alrededor de $162 \text{ }^\circ\text{K}$ a una razón de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Fleming observó también un segundo pico en $239 \text{ }^\circ\text{K}$. La forma de la curva de emisión pareció no afectarse por el oxígeno. La energía de activación del pico de emisión fue de 0.084 eV para el pico principal y 0.43 eV para el segundo pico. La temperatura del pico principal cambia a más de $50 \text{ }^\circ\text{K}$ al variar la razón de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, con una frecuencia constante de 1.6 seg^{-1} , y este cambio se debe a un movimiento molecular más que a una transición de estructura, pues la energía de activación y la temperatura del pico principal están relacionadas con los valores de rotación de la cadena principal del grupo metilo. El pico de emisión de este polímero se satura a dosis de 10 a 20 KGy (290,291). Esta propiedad se ha aprovechado para ampliar el rango de la dosis que puede registrar el PMMA. Hoy día, este material en estado sólido amorfo, es bien conocido (281,292). Comercialmente se le conoce como perspex rojo o claro y también como acrílico rojo. Su rango de dosis va desde 1 hasta 50 KGy sin presentar saturación, ello se logra con ayuda de colorantes sensibles a la radiación ionizante. En ese rango de dosis este material presenta ennegrecimiento paulatino debido a la formación de una nueva banda de absorción en el rango de 600 a 700 nm con un pico de emisión en 615 nm. El ennegrecimiento se relaciona con la dosis absorbida, que se determina en términos de la densidad óptica a 640 nm aproximadamente. El cambio de color inducido por la radiación se mide usando un espectrofotómetro convencional y se obtiene una curva de respuesta a la radiación, como se muestra en la sección de resultados.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se habla acerca del trabajo en laboratorio llevado al cabo. También de las técnicas y equipos que se utilizaron para obtener información de los cristales dopados NaCl:Pb y LiF:Mg,Ti que fueron sometidos a radiación ionizante gamma de cobalto-60.

A. EQUIPOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

Para nuestro propósito se han utilizado las técnicas experimentales; absorción óptica, corriente iónica termoestimulada y termoluminiscencia, y el equipo asociado a ellas.

A1. ABSORCION OPTICA

Los espectros de absorción óptica se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer 553 de doble haz y un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer 650-10. También se utilizó un equipo lector termoluminiscente Harshaw 2000 con atmósfera de nitrógeno.

El rango del espectrofotómetro es de 185 a 2600 nm. Permite medir directamente densidades ópticas de 3 y por medio de filtros hasta 5. En el intervalo de 185 a 350 nm se utiliza una lámpara de deuterio y entre 350 a 2600 nm se emplea una lámpara de tungsteno. La incertidumbre en la medición de la longitud de onda es de ± 2 nm.

La densidad óptica (O.D.) es definida usualmente de la siguiente manera: Si I_0 es la intensidad de la luz que entra en la muestra e I es la que sale, entonces $O.D. = \log (I_0/I)$. Por lo tanto está relacionada con el coeficiente de absorción, α , por $O.D. = \alpha d/2.3$ (α se define como $I = I_0 \exp(-\alpha d)$, donde d es el espesor de la muestra).

En el caso de los halogenuros alcalinos a partir de la O.D. puede obtenerse directamente la concentración de centros F existentes por medio de la fórmula de Smakula. Aplicando dicha

fórmula al caso del NaCl se obtiene que el número de centros F absorbentes por cm^3 , N_F , es:

$$N_F = OD \times 9.24E+15 / d(\text{cm}) \text{ cm}^{-3}$$

donde OD es la densidad óptica para el máximo de la banda de absorción F.

Para la detección óptica se utiliza un espectrofotómetro (Figura 2.1) que funciona de la siguiente manera: la luz que proviene de la lámpara se descompone en el monocromador por medio de una rejilla de difracción y se obtiene un haz monocromático que se divide en dos mediante un separador de haz haciendo llegar, en forma alternada, uno a la muestra y otro a la referencia. Estos haces se amplifican y en el amplificador se produce una corriente en forma alternada cuyas señales se comparan con el discriminador. El logaritmo del cociente de las intensidades de estas señales es enviado al graficador.

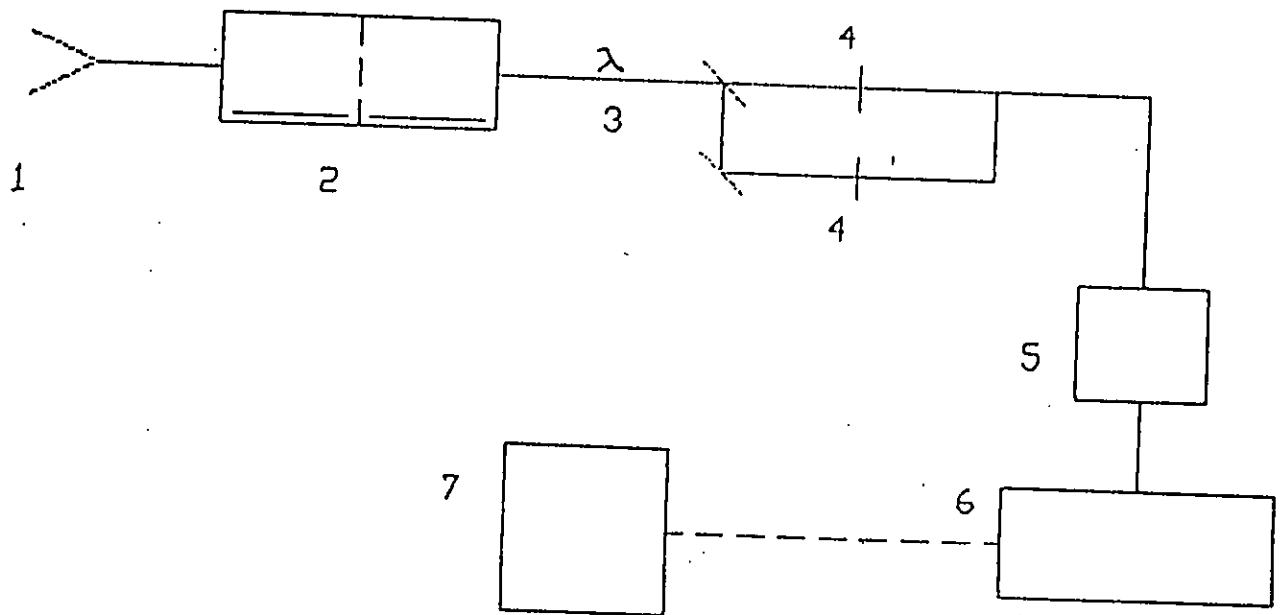


Figura 2.1 Espectrofotómetro que consta de: 1.-Fuente luminosa, 2.-Monocromador, 3.-Separador, 4.-Muestra y de referencia, 5.-Fotomultiplicador, 6.-Amplificador, 7.-Graficador.

A2. LUMINISCENCIA

En el espectrómetro de fotoluminiscencia (Figura 2.2) se excitan niveles de energía de la muestra, que emite (por decaimiento radiativo) luz de longitud de onda mayor que la incidente. Esto es, cuando la muestra absorbe luz habrá una transición a un estado excitado y de acuerdo al principio de Franck-Condon, la transición electrónica ocurre en un tiempo muy corto comparado con el tiempo necesario para que los iones se muevan apreciablemente; ya en el estado excitado los iones se relajan hasta alcanzar una posición de equilibrio y ocurre la emisión luminiscente aunque ceden una parte de su energía a la red en forma de fonones. Por esta razón los equipos usados con este propósito trabajan fundamentalmente de la siguiente manera: Una lámpara produce luz de alta intensidad y con un monocromador de excitación se selecciona un haz de luz monocromático de longitud de onda de excitación (λ_{ex}). Este haz excita a la muestra provocando la fotoluminiscencia. La luz producida así se dispersa en todas direcciones y se analiza mediante un monocromador de emisión, colocado a 90° del haz incidente, el cual selecciona una longitud de onda de emisión (λ_{em}). Luego el haz llega al fotomultiplicador donde se mide su intensidad, y se envía una señal proporcional a dicha intensidad al graficador.

Con esta técnica de fotoluminiscencia pueden obtenerse espectros de excitación y también espectros de emisión, los que permiten conocer aspectos dinámicos y de estructura de los sólidos.

Para obtener espectros de emisión, el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor determinado de la longitud de onda de excitación, mientras que el monocromador de emisión está variando, tomando diversos valores de longitudes de onda de emisión, y para cada uno se registra su intensidad en la graficadora. El valor de la longitud de onda de excitación se

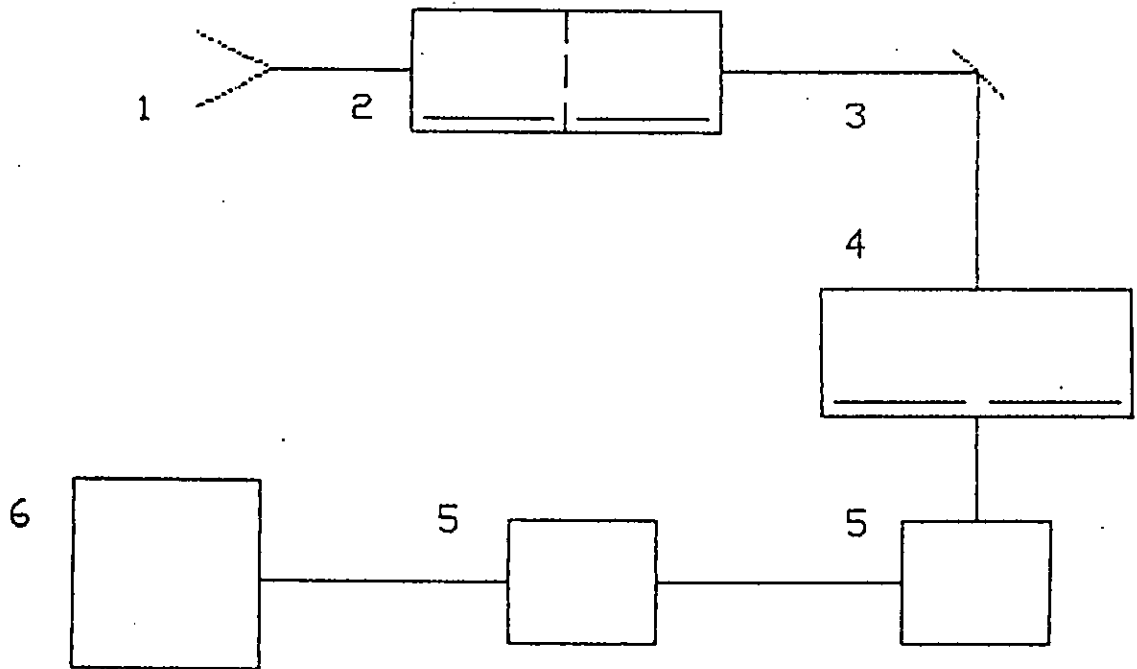


Figura 2.2 Espectrómetro de fotoluminiscencia. 1.-Fuente luminosa, 2.-Monocromador de excitación, 3.-Ubicación de la muestra, 4.-Monocromador de emisión, 5.-Fotomultiplicador y discriminador, 6.-Graficador.

selecciona de la información obtenida previamente de un espectro de absorción de la muestra, porque la absorción óptica se debe precisamente a la captura de fotones que luego decaerán por fluorescencia regresando el ion a su estado base.

El valor de la longitud de onda de excitación también se puede obtener determinando previamente diversas intensidades de longitud de onda de la emisión. El registro de la intensidad emitida para cada longitud de onda de emisión (sin variar el valor de λ_{ex}) dentro de un determinado intervalo genera el espectro de emisión (Figura 2.3A) de la impureza dentro de esa matriz. Pero también se puede fijar una longitud de onda de emisión y registrar la intensidad emitida en esa longitud de onda, como función de las diferentes longitudes de onda con que se

va excitando la muestra, el resultado es un espectro de excitación (Figura 2.3B). Al examinar y comparar diferentes espectros de emisión de una muestra que ha sido sometida a diferentes tratamientos, es posible obtener información acerca del estado de agregación de las impurezas y de la eficiencia emisora asociada a cada estado de agregación, puesto que los espectros de emisión son regidos por la posición de los iones vecinos a la impureza.

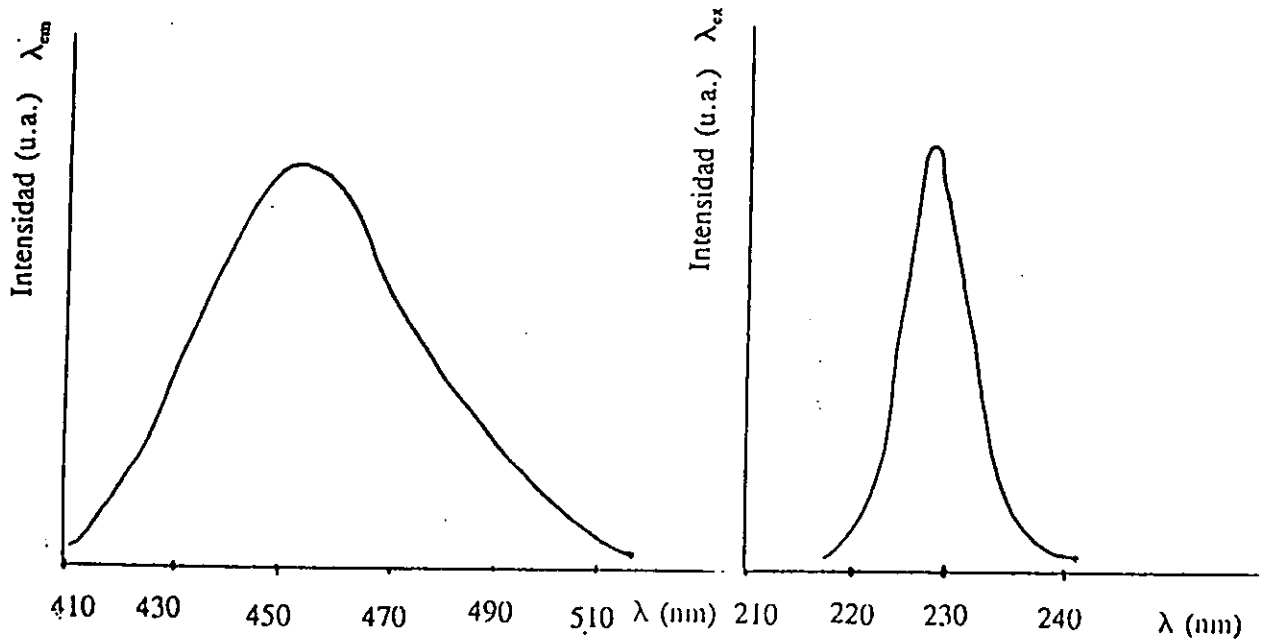


Figura 2.3A Espectro de emisión (λ_{ex} constante)

Figura 2.3B Espectro de excitación (λ_{em} constante)

Las Figuras 2.3A y 2.3B muestran el espectro en el caso de una sola banda, pero en general existen varias bandas de emisión y excitación dependiendo de la estructura de los niveles de energía del sistema bajo estudio, como en el caso del europio doblemente ionizado dentro de un cristal de un halogenuro alcalino, donde por ejemplo el espectro de excitación cuenta con dos bandas. La diferencia de energía entre los centros de gravedad de las dos bandas, el llamado $10Dq$, el cual normalmente se expresa en número de onda [cm^{-1}] se calcula como la distancia

entre centroides de las dos bandas del espectro de excitación corregido debido a que la intensidad de la lámpara no es la misma en todas las longitudes de onda. Esta información también se puede obtener a partir de los espectros de absorción.

El procedimiento para encontrar dichos centros de gravedad de las curvas es como sigue: se elige en el espectro de excitación uno de los picos, se elimina la parte correspondiente al fondo, con lo cual se define cuales serán las longitudes de onda entre las cuales está el pico. Se mide entonces el área bajo la curva de este, y partiendo de una de las longitudes de onda extremas se va midiendo el área bajo la curva hasta que sea la mitad exactamente del área total del pico y el valor de la longitud de onda correspondiente indica uno de esos centros.

Otra técnica que se utilizó para estudiar a las impurezas divalentes en las muestras de halogenuro alcalino, es la técnica de corriente iónica termoestimulada (ITC). Con ésta se puede llevar a cabo una detección de corriente dipolar en ausencia de campo eléctrico externo, esto permite obtener bajos ruidos y aumentar considerablemente la sensibilidad. Esta técnica nos da información acerca del número de complejos dipolares presentes en la muestra. Para determinar la concentración de un sólo tipo de defecto, los complejos impureza-vacante (dipolos), se realizaron mediciones de corrientes termoestimuladas en los cristales dopados NaCl:Pb^{2+} .

Esta técnica consiste en la orientación de los dipolos de un cristal por medio de un fuerte campo eléctrico y se enfría bruscamente bajando la temperatura a $77\text{ }^{\circ}\text{K}$ para congelar la polarización. A esa baja temperatura se suprime el campo eléctrico estático desapareciendo las polarizaciones electrónica y atómica permaneciendo sólo la polarización dipolar. Enseguida se aumenta la temperatura del cristal de manera lineal, provocando la despolarización de los dipolos, lo que origina una corriente de despolarización o desorientación de los dipolos en la muestra. En la

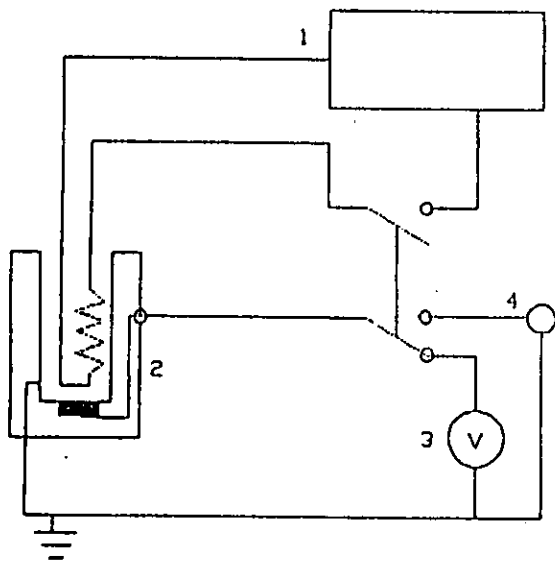


Figura 2.4A Esquema del equipo para ITC. 1.-Control de temperatura, 2.-Crióstato al vacío, 3.-Potencial de polarización, 4.-Electrómetro.

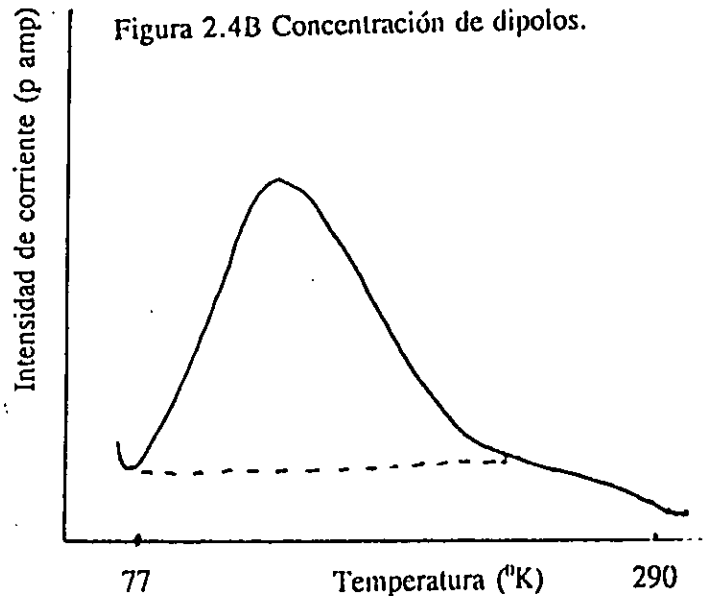


Figura 2.4B Concentración de dipolos.

Figura 2.4A se muestra esquemáticamente el equipo utilizado. El registro de la intensidad de esa corriente en función del tiempo y la temperatura nos da un pico dipolar de ITC, cuya área bajo la curva es proporcional a la concentración de los dipolos (293), ver Figura 2.4B.

El proceso de templado de los cristales de NaCl con plomo divalente, se realiza colocándolos en un horno a 500 °C durante 30 minutos y enfriándolos rápidamente por contacto térmico en una placa de cobre o bronce a temperatura ambiente con el fin de que prácticamente no existan agregados de impurezas, ya que estas se disuelven a temperatura alta y no se forman a temperatura ambiente, al menos en tiempos cortos.

El trabajo con las muestras de LiF dopado con magnesio y titanio, fue llevada al cabo a temperatura ambiente utilizando detector de TL Harshaw 2000. El esquema del equipo se muestra en la Figura 2.5.

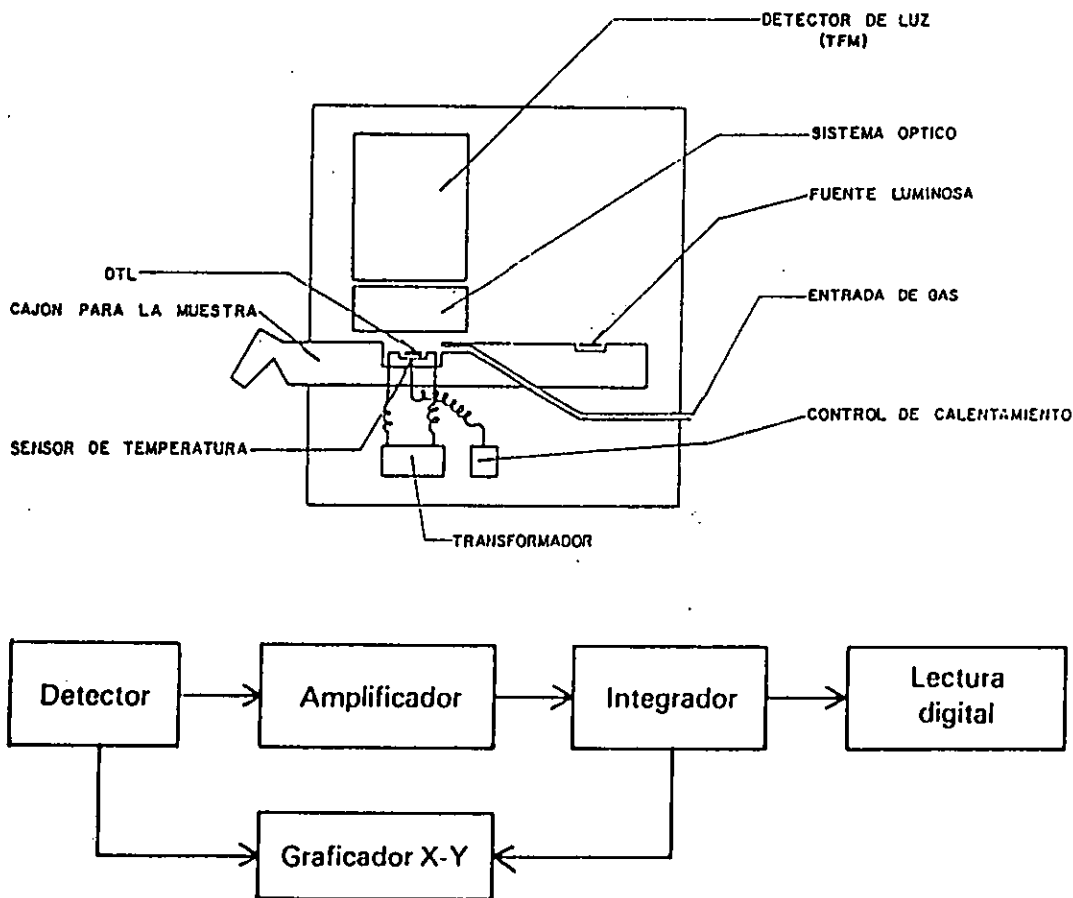


Figura 2.5 Diagrama esquemático que muestra las características comunes de un lector TL convencional equipado con plancheta de calentamiento en el cajón para muestra. Abajo un diagrama de bloque del equipo detector termoluminiscente.

B. PREPARACION DE MUESTRAS

Los cristales de NaCl dopados con plomo fueron crecidos en el Laboratorio de crecimiento de cristales del Instituto de Física UNAM. El crecimiento de los cristales es a partir del fundente NaCl al que se le agregó $PbCl_2$ en diferentes concentraciones para lograr su dopaje, se llevó a cabo siguiendo el método de Czochralski (294) en una atmósfera de 300 torr de argón seco para evitar la contaminación por agua, oxígeno y radicales OH presentes en el aire que pudieran afectar la solubilidad y la precipitación de impurezas. El agregado de la impureza al fundente

se realizó de acuerdo a técnicas convencionales (295). La concentración de plomo en los cristales fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica y expresada en ppm referidas a concentraciones atómicas, el rango de concentración de plomo fue de 20 a 270 ppm. Los valores así obtenidos están en buen acuerdo con los calculados del espectro de la absorción óptica de las muestras templadas, en las que la concentración del plomo fue obtenida en la banda de 298 nm, usando la ecuación de Smakula con un valor de 0.1 de intensidad para el oscilador.

De los cristales crecidos se cortaron muestras cuyas caras eran planos de clivaje perpendiculares al eje de cristalización. El tamaño de las muestras fue de 6 x 5 mm y 0.5 mm de espesor, para procurar que la incidencia de los fotones de radiación ionizante fuera uniforme en la sección transversal del cristal y conseguir homogeneidad en temperatura. Las muestras se clivaron de una zona definida del cristal para lograr una cantidad suficiente de ellas y prácticamente fueran iguales, esto ayuda a reproducir las condiciones de trabajo experimental.

Antes de cada irradiación los cristales recibieron un calentamiento térmico de una hora a 500 °C y depositadas en un bloque de cobre a temperatura ambiente o en acetona, con el fin de disolver cualquier dipolo complejo y también cualquier fase de precipitación que pudiera estar presente en los cristales "as-grown". Una vez templado el cristal se inicia un nuevo proceso de agregación de las impurezas o envejecimiento, este puede presentarse cuando la muestra está a temperatura ambiente, o se favorece si la muestra se mantiene a una temperatura mayor sin llegar a la temperatura en la que se alcanza la solubilidad de la impureza en la matriz cristalina. Debe tenerse presente que la concentración final de las impurezas en el cristal no son necesariamente las mismas que las empleadas durante el proceso de crecimiento, puesto que la matriz tiene un límite para aceptar impurezas que es, en general, función del radio iónico de las

mismas y de las condiciones de crecimiento del cristal.

La irradiación de las muestras de NaCl:Pb^{2+} se llevó al cabo a temperatura ambiente (aproximadamente $22\text{ }^{\circ}\text{C}$) en el irradiador gamma de cobalto 60, modelo Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Se utilizó un filtro de lucita de 6 mm de espesor para lograr un equilibrio electrónico en la muestra y además evitar el calentamiento de las muestras durante la irradiación, pues este efecto podría confundir el origen de los resultados.

En el caso del LiF:Mg,Ti se utilizaron cien cristales de Harshaw que fueron facilitados por S.W.S. McKeever del Departamento de Física de Oklahoma State University. Se investigó la respuesta a la radiación gamma en función de períodos de almacenamiento, número de irradiaciones y razón de dosis. Los cristales fueron precalentados por 1 hora a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, antes de exponerlos a la irradiación con el fin de asegurar su máxima reproducibilidad. La respuesta TL fue estudiada para los 50 cristales, éstos fueron irradiados a diferentes tiempos y sus mediciones se realizaron bajo condiciones idénticas. Aquellos cristales que presentaron una desviación más grande del 5% del valor promedio fueron descartados. Se seleccionaron aquellos que presentaron menos del 1% y 2% de desviación, para dosis de exposición bajas y altas respectivamente, cada punto es el promedio de 5 pares de cristales (10 por cada punto). El resto fue usado como testigo. Después de irradiar con fotones gammas a todos los cristales, se les aplicó una velocidad de calentamiento lineal de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{seg}$, pues como se sabe, esta razón da una buena resolución de las curvas de emisión TL. La emisión termoluminiscente se consideró como el área bajo el tercer, cuarto y quinto picos. El ciclo de calentamiento se inició en $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se terminó a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La exposición a dosis menores de 10 Gy se llevó al cabo en el mismo irradiador gamma de Co-60 a una razón de dosis de 0.018 Gy s^{-1} , y las exposiciones de 10 a 200 Gy fue de 0.44 Gy s^{-1} con una incertidumbre de $\pm 2.8\%$. Todo el proceso de almacenamiento de los cristales se realizó en obscuridad y a 20°C . Las mediciones se realizaron con un lector termoluminiscente Harshaw 2000, éste lector fue conectado a una graficadora x-y. Las muestras se mantuvieron durante las lecturas en atmósfera de nitrógeno. Los dosímetros sólidos (chips) fueron precalentados nuevamente 1 hora a 400°C y 80°C por 24 horas antes de la re-irradiación con el fin de asegurar buena reproducibilidad (Cameron y col.1968, (296,297)). La temperatura fue medida con un termopar de cobre-níquel en el lugar donde fueron calentados los chips sólidos.

C. USO Y PREPARACION DE DOSIMETROS

Para lograr definir los campos de exposición en el irradiador Gammabeam 651 PT, el cual constaba de un arreglo de once barras de cobalto-60, se hizo la preparación del dosímetro acuoso de Fricke de acuerdo con la norma estándar de la referencia 271. Las lecturas para este dosímetro acuoso se llevó al cabo en 304 nm en un espectrofotómetro uv/vis Perkin Elmer 553. El otro material dosimétrico, acrílico rojo, fue adquirido de la compañía canadiense Nordion International.Inc. Hoy día, éste material es bien conocido su comportamiento, tales como su absorbancia óptica en 640 nm , sus dimensiones de 9.5 mm de largo y 9.5 mm de diámetro, su rango de temperatura de respuesta de 10°C a 32°C , etc. El procedimiento de uso está bien especificado en la referencia 292. De acuerdo con trabajos realizados (298,299) recientemente, se conoce la distribución de dosis en el irradiador gamma, la razón de exposición y la altura óptima de las barras radiactivas en nuestro irradiador, todo esto se muestra en la sección de resultados.

CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al someter a irradiación gamma a muestras de NaCl:Pb y LiF:Mg,Ti. Inicialmente se valoró el grado de impurezas en las muestras de cloruro de sodio dopadas con plomo, y se obtuvo información acerca del daño causado por la radiación ionizante en este cristal. También se irradiaron a dosis altas las muestras de cloruro de sodio dopadas con plomo y muestras de monocristal de fluoruro de litio dopado con magnesio y titanio; los resultados dan información acerca de la capacidad de respuesta que tienen estos como material dosimétrico debido al daño que sufren cuando se someten a dosis altas de radiación gamma.

A. Cristal con impureza divalente NaCl:Pb

Con el fin de saber cuánto de la impureza de plomo divalente entra como dipolos en la red de cloruro de sodio primero se determinó la concentración total de plomo divalente, por medio del espectro de absorción de la banda A del plomo y después se compara con la cantidad de dipolos obtenidos por medidas de corriente termoestimulada (ITC) como se mostrará en la figura 1. Todo esto se hizo antes y después de la irradiación con fotones de cobalto-60. Para medir la cantidad de plomo que entró como dipolo se hicieron las medidas ya mencionadas de ITC, las cuales mostraron un sólo pico de corriente con un máximo de 210°K, y éste es proporcional al número de dipolos. Al variar la temperatura aparece este pico que representa la reorientación de los dipolos cuando se descongelan. Ahora bien, del área bajo el pico de ITC observado, se calculó la densidad N_d de dichos dipolos en diferentes muestras usando la relación $N_d = kT_p Q / A \alpha p^2 E_p$, donde k es la constante de Boltzmann, T_p es la temperatura a la que ocurre la polarización, Q es la carga total liberada por la reorientación de los dipolos (impureza

vacancia=IV), A es el área de la muestra, p es el momento dipolar y $\alpha=1/3$, E_p es el campo eléctrico de polarización. De esta manera, se determinó la densidad de dipolos en una serie de cristales dopados con distintas proporciones, partes por millón (ppm) de impureza. Mientras que para determinar la concentración de plomo divalente en la muestra, se usó la fórmula de Smakula (ver apéndice), fué conveniente considerar la concentración de iones de Pb (N/cm^3) en forma relativa, esto es, en microgramos de Pb por gramo de NaCl, es decir en ppm.

Para evaluar la cantidad de Pb^{2+} que contienen las muestras se toma el espectro de absorción de la muestra templada, se mide el área del pico de absorción, se calcula la densidad óptica y se sustituye en la relación $N_{ppm} = 12.2 \alpha$, donde $\alpha(cm^{-1})$ es el coeficiente de absorción del plomo que se obtiene de la gráfica del espectro de absorción. Se hizo una relación de N_d contra la concentración total de plomo divalente (C) (determinado del espectro de absorción), los resultados se presentan en la figura 1. En esta figura, se encontró que hay una relación lineal de la misma pendiente hasta 70 ppm de Pb^{2+} en la muestra, por lo que se puede decir que N_d y (C) son casi iguales. En este caso podemos decir que la concentración de dipolos que se va generando en el cristal es proporcional a la cantidad de iones divalentes de plomo que entra substituyendo a iones de sodio en la red del NaCl. Sin embargo, a concentraciones mayores de 70 ppm de Pb y conforme la concentración (C) aumenta, notamos que el número de dipolos N_d es más o menos la mitad de (C), esto se puede deber a que no todos los iones divalentes del plomo que entran en la muestra están generando dipolos en la misma cantidad por lo cual podemos sugerir que parte del plomo puede formar agregados.

Para evitar agregación debido a un mal templado, se tomó precaución de llevar al cabo un templado antes de que la muestra alcanzara la temperatura ambiente; pues se sabe, del reporte de C.Zaldo y Agulló-López (160), que para muestras altamente dopadas (mayor a 70 ppm) el

plomo puede formar complejos aún en las muestras bien templadas. Para estar seguro que la impureza no se había agregado, se comparó la densidad de dipolos con la concentración de plomo divalente N_d/C para cristales templados de manera más abrupta (en acetona) y se encontró apenas diferente a aquéllos templados en la placa de cobre, lo cual implica que no hubo un efecto de agregación por un mal templado. De esto se puede inferir que en las muestras con plomo arriba de 70 ppm, éste no se solubiliza mucho en NaCl.

Para saber como crecen los centros F conforme aumenta el plomo en las muestras, se obtuvieron curvas de crecimiento de centros F en función de la concentración de plomo para las muestras templadas, como se muestra en la figura 2. Estas curvas de coloración obtenidas a temperatura ambiente, muestran las etapas de coloración ya mencionadas en el apartado anterior.

La figura 2.a exhibe las curvas de coloración para muestras templadas e irradiadas con gammas de cobalto-60, a una razón de dosis de 0.45 Gy s^{-1} , para tres concentraciones distintas de impureza 20 ppm, 140 ppm y 270 ppm. Se observa que en la primera etapa hay aumento de la coloración al inicio de la irradiación, sin embargo a partir de esta etapa la razón de coloración se ve disminuida a alta concentración de plomo mientras que para 20 ppm se ve aumento de los centros F, es decir, que al aumentar concentración de plomo en las muestras hay una saturación de la coloración. A partir de la segunda etapa la razón de coloración disminuye y provoca claramente entrecruzamientos de estas curvas, esto indica que aún con un severo templado todavía estaban presentes pequeños agregados al inicio de la irradiación y se ven favorecidos en crecimiento al aumentar la concentración y el tiempo de irradiación usando una razón alta de dosis (0.45 Gy s^{-1}). Las curvas de coloración de la figura 2.b son para las mismas concentraciones de plomo, como en la figura 2.a, pero obtenidas a una razón de dosis de 0.018

Gy s⁻¹. En ambos casos hay aumento de los centros F cuando la concentración de plomo crece, pero en la figura 2.b las curvas no se cruzan entre sí, en este comportamiento se encuentra una dependencia completamente lineal entre la cantidad del primer estado de coloración N_{10} y la raíz cuadrada de la concentración total de plomo divalente en la muestra, puesto que a esa razón baja de dosis (0.018 Gy s⁻¹) la razón de la agregación del plomo no se ve muy favorecida. Este comportamiento es similar a lo observado en otros halogenuros alcalinos dopados con Eu^{2+} , Sr^{2+} y Ca^{2+} trabajados por el grupo de H.Murrieta y J.Rubio (18,19,305). Como veremos más adelante, hay una disminución de la banda A del plomo que está asociada al plomo divalente y a su vez implicará cambios de valencia del plomo debido a la irradiación aunque esto no es la causa principal de que haya entrecruzamiento de las curvas de coloración.

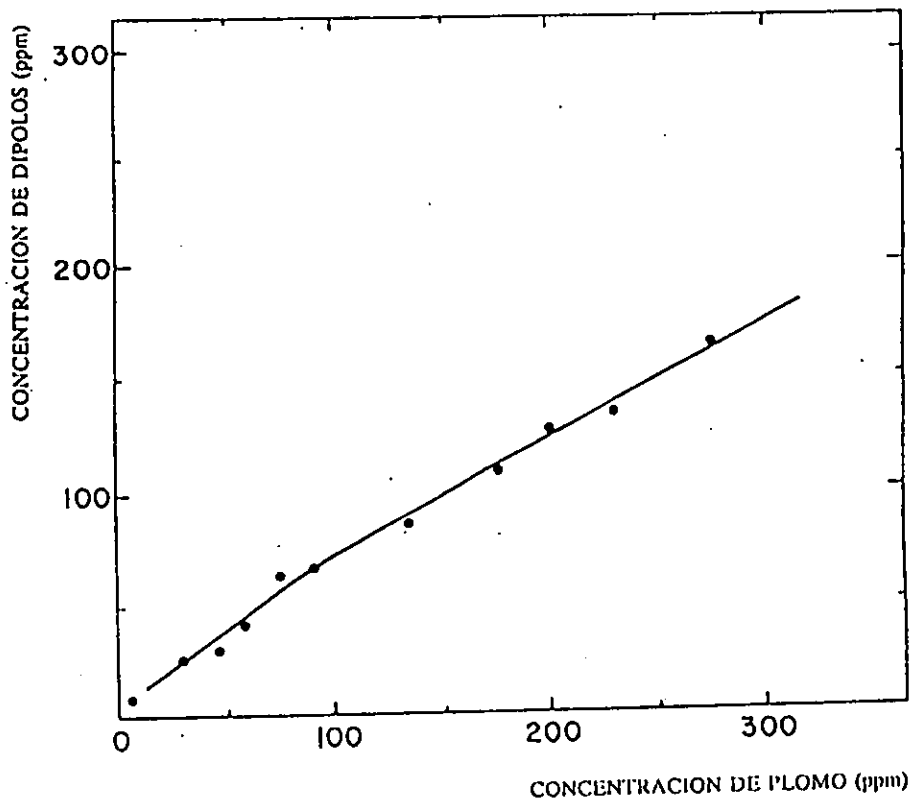


Figura 1. Relación entre la concentración de dipolos medida como el área bajo el pico ITC y la concentración de plomo medida de la banda A de absorción.

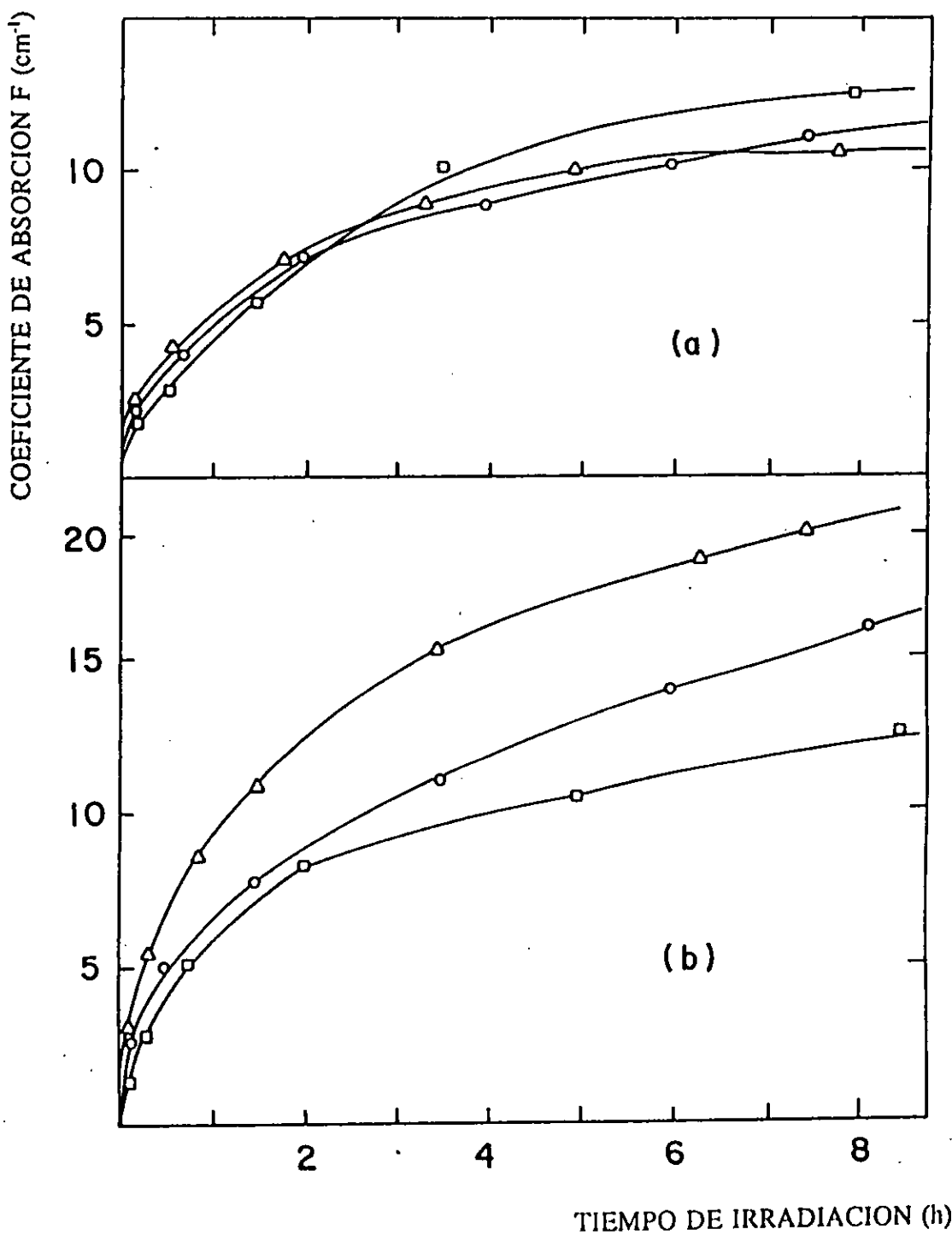


Figura 2. Curvas de crecimiento de centros F a temperatura ambiente, en función de la concentración de plomo divalente en muestras templadas: □ 20 ppm ○ 140 ppm y △ 270 ppm. (a) Respuesta bajo razón de dosis alta 0.45 Gy s⁻¹, (b) Respuesta bajo razón de dosis baja 0.018 Gy s⁻¹

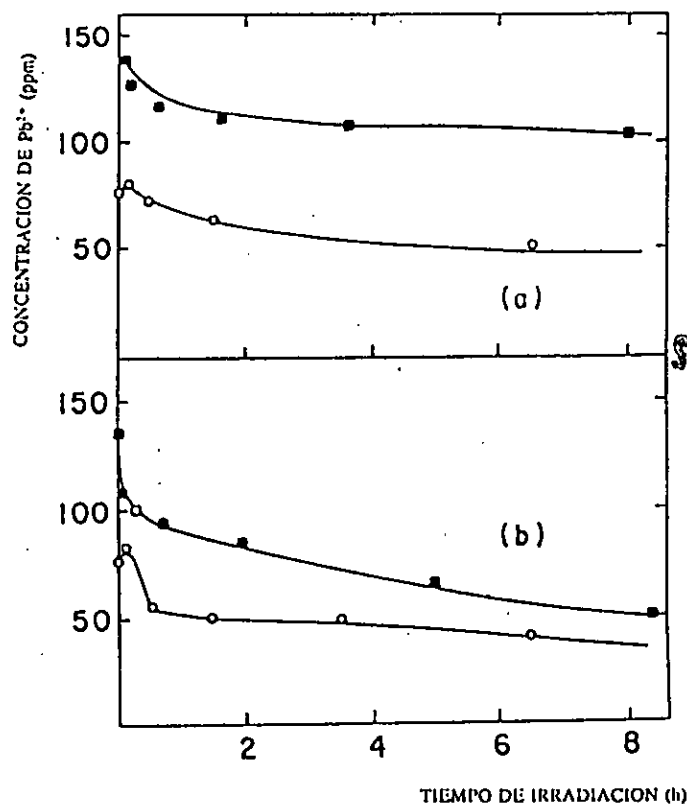
Pero también es de interés saber si efectivamente al interaccionar los fotones con la muestra, además de la agregación de la impureza, también habría cambios de valencia en los átomos de plomo. Una forma de saber que esto ocurre, es considerar el espectro de absorción de la muestra. Al tomar el espectro de absorción, el interés fue por la banda A porque está asociada a los átomos de plomo con valencia 2^+ . Se encontró que la intensidad del espectro de absorción presenta cambios apreciables para 150 ppm y también para 270 ppm, como se muestran en las figuras 3 y 4. En ambas se encontró que la radiación causa una disminución en la banda A del plomo, esta disminución es rápida al inicio de la primera etapa de crecimiento de la coloración y después disminuye lentamente al bajar la concentración de plomo.

Como se ilustra en la figura 3.a para una concentración de 150 ppm y a razón de dosis de 0.45 Gy s^{-1} se encuentra una disminución rápida en la intensidad de la banda A y del pico ITC, pero en la figura 3.b para la misma concentración pero a razón de dosis de 0.018 Gy s^{-1} , también se tiene una disminución de la banda A y del pico ITC. La disminución de la banda A, sugiere que hay una disminución importante de la población de dipolos relacionados con el cambio de valencia de los átomos de plomo divalentes en la muestra. Al variar a una concentración más alta de plomo 270 ppm, el comportamiento de la banda A y el pico ITC se ven fuertemente influenciados por la concentración de plomo expuesta a razón de dosis de 0.45 Gy s^{-1} y 0.018 Gy s^{-1} , como se exhiben en las figuras 4.a y en 4.b, respectivamente. La intensidad del pico ITC disminuye cuando aumenta el tiempo de irradiación, su disminución es mucho más rápido que la banda A de absorción.

Para ambas muestras, 150 y 270 ppm, también se encuentra que ocurre una marcada anchura de la banda en el espectro de absorción de los especímenes irradiados, esto indicaría que la impureza tiende a asociarse formando precipitados estables y metaestables, y al agregarse la

impureza producen cambios en sus espectros de absorción. Además, el espectro de emisión complementaríala información sobre el proceso de agregación de los dipolos.

Por otro lado, la intensidad del pico ITC se ve aumentado durante el tiempo de inicio de irradiación y este crecimiento es más grande en muestras con alta concentración de impureza (270 ppm) irradiadas a razón de dosis alta. A medida que el tiempo de irradiación aumenta la intensidad del pico ITC decrece rápidamente hasta un límite estable, este desarrollo se muestra en la figura 4. Este último hecho sugiere que los agregados, que todavía permanecen después de un severo templado, y la razón de agregación de dipolos se ven incrementados por la alta razón de dosis y probablemente por un "recocido" de la muestra que posiblemente ocurre a temperatura ambiente y durante el proceso de irradiación y esa agregación dependería de la razón de dosis que se emplea.



ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 3. Disminución en la intensidad de la banda A (■) bajo irradiación. También se obtiene disminución del pico ITC (○). Cristales NaCl:Pb²⁺ dopados a 150 ppm. (a) Irradiación de la muestra bajo razón de dosis 0.45 Gy s⁻¹. (b) Desarrollo a razón de dosis 0.018 Gy s⁻¹.

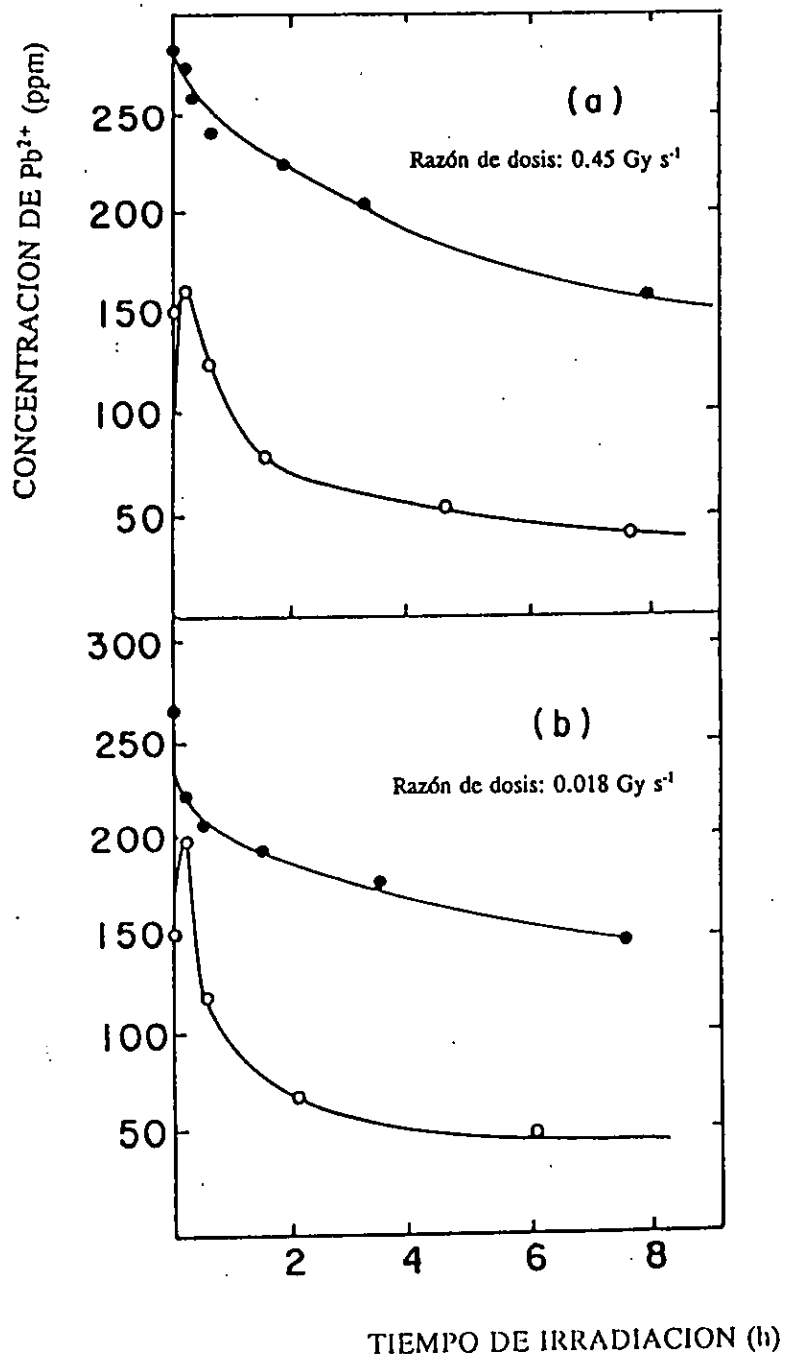


Figura 4. Lo mismo que en la Figura 3, pero para muestras dopadas a 270 ppm.

Las figuras 5 y 6 muestran resultados acerca de la cantidad de iones de plomo (N_v) que cambian su estado de valencia durante el proceso de irradiación y se observa que crece inicialmente en la misma forma que los centros F y también la curva que describe la cantidad de dipolos destruidos (N_d) bajo el proceso de irradiación.

Para muestras dopadas con 270 ppm e irradiadas a razón de dosis de 0.018 Gy s^{-1} , figura 5.a, se tiene que la cantidad de centros F generados es menor a la cantidad de átomos de plomo que cambian de valencia, sin embargo el número de dipolos destruidos es ligeramente mayor al número de iones que cambian de valencia los cuales son convertidos a monovalentes y también al estado tripositivo durante la irradiación. Es importante hacer notar que la destrucción de los dipolos se debe en parte al proceso de agregación inducido por la irradiación a $290 \text{ }^\circ\text{K}$ y se ve favorecido por la alta concentración de plomo en la muestra. Para la misma concentración 270 ppm, figura 5.b, pero a razón de dosis 0.45 Gy s^{-1} se observa que la destrucción de dipolos es mucho mayor que lo mostrado en 5.a. y también crece el número de iones de plomo que cambian de valencia, sin embargo la cantidad de dipolos destruidos sigue siendo mayor a la cantidad de centros F generados. Para corroborar que la concentración de plomo en el NaCl es un factor importante del comportamiento ya mencionado, se hizo un dopaje menor al anterior hasta 140 ppm y se irradiaron con las mismas razones de dosis y tiempo. El comportamiento se muestra en la figura 6. Se encontró que el número de dipolos destruidos es menor que en el caso anterior 270 ppm, usando la misma razón de dosis 0.018 Gy s^{-1} y también disminuyen la creación de centros F y el número de iones que cambian de valencia. Similar comportamiento se encontró al usar la razón de dosis 0.45 Gy s^{-1} para la misma concentración 140 ppm, como se ilustra en la figura 6.b. En ésta figura, también se observa que hay aumento considerable de dipolos destruidos respecto a lo mostrado en la figura 6.a con razón de dosis baja 0.018 Gy s^{-1} .

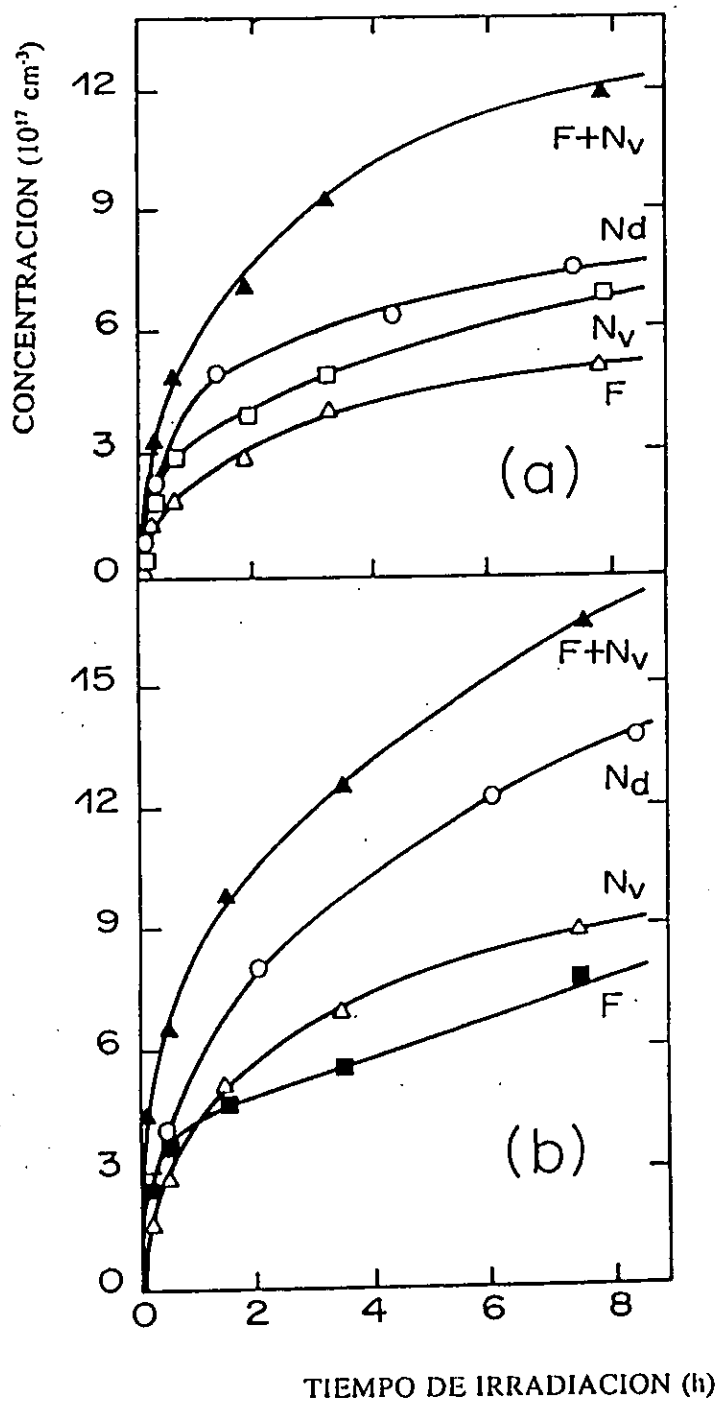


Figura 5. Relación del número de centros F creados, número de dipolos destruidos N_d , y número de iones que cambian de valencia N_v , bajo irradiación gamma de Co^{60} para muestras altamente dopadas 270 ppm. (a) Irradiadas a razón de dosis 0.018 Gys^{-1} . (b) Irradiadas a razón de dosis 0.45 Gys^{-1} .

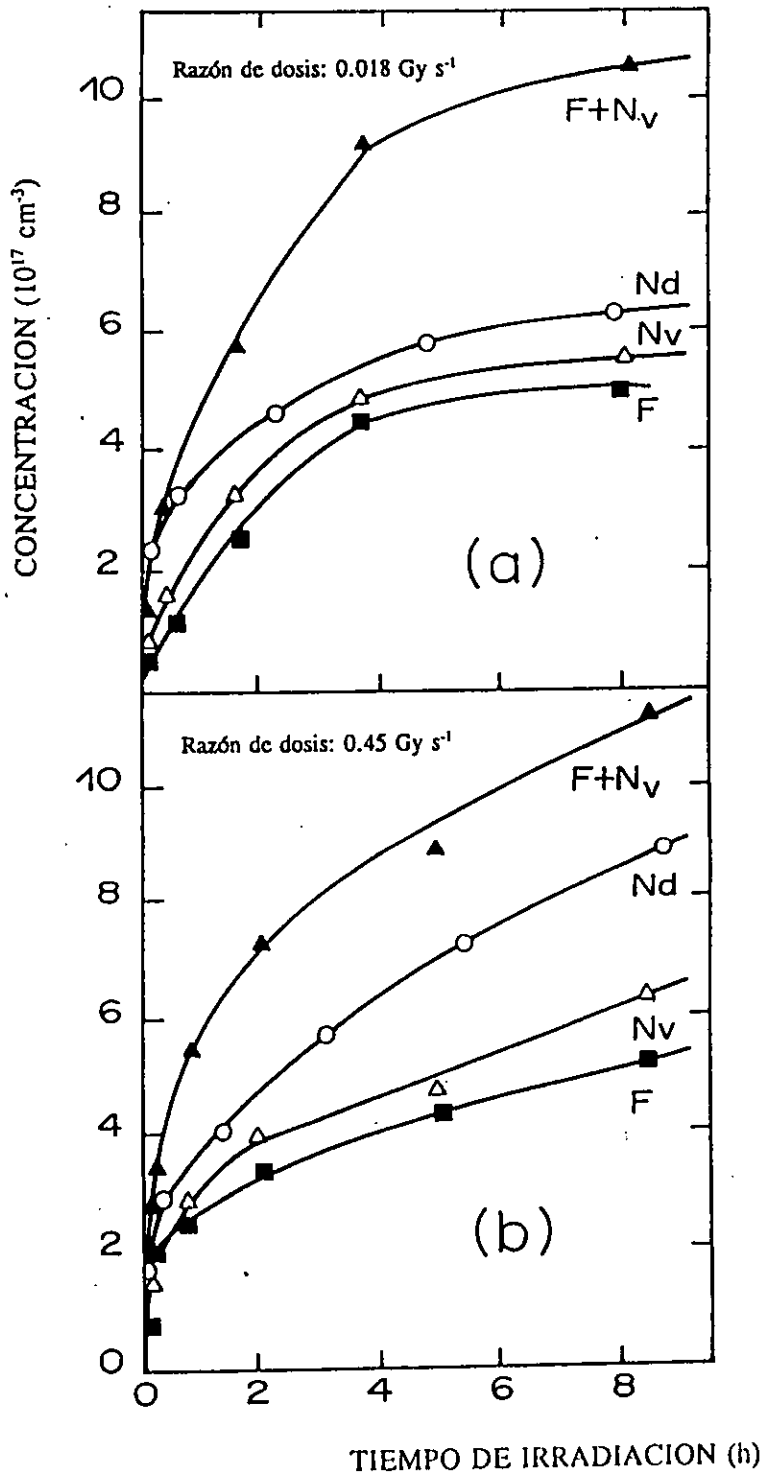


Figura 6. Lo mismo que en figura 5, pero para muestras dopadas a 140 ppm.

La cantidad de centros F vuelve a quedar por debajo de la cantidad de iones que cambian de valencia, aunque esos centros y el número de iones crecen de manera paralela considerando el error experimental.

Si consideramos que los dipolos (I-V) actúan como trampas para los defectos intersticiales móviles, entonces es de esperarse que habría una relación entre la destrucción de dipolos y la generación de centros F. La destrucción de dipolos en NaCl dopado con plomo, ocurre no sólo por el posible atrapamiento intersticial sino también porque la doble valencia de los iones de plomo cambian su estado de valencia durante la irradiación, de aquí que el número de dipolos destruidos sea mayor a los centros F creados en la muestra, como se encuentra en las figuras 5 y 6. Al considerar los iones que cambian de valencia más los centros F, encontramos que ésta contribución es mayor a la cantidad de dipolos destruidos (como se exhibe en las figuras mencionadas arriba), es decir que los iones Pb^{2+} son muy eficientes como trampas bajo irradiación gamma pues estarían atrapando a más de un intersticial, y al cambiar de valencia bajo la irradiación no todos los cambios darían lugar a la formación de centros F, pues también podría ocurrir que el cambio de valencia siga permitiendo que se conserve la estructura dipolar. Aunque para el caso de NaCl dopado con europio divalente el grupo de J. Rubio y H. Murrieta encuentran una relación cercana a uno para muestras dopadas ligeramente 50 ppm, y para muestras a 270 ppm la relación es aproximadamente 1.3 entre el número de dipolos destruidos por cada centro F creado. Nuestros resultados también dan evidencia que los dipolos Pb^{2+} y las vacancias catiónicas son las trampas dominantes para los intersticiales inducidos por la radiación en el $NaCl:Pb^{2+}$.

Con el fin de obtener información adicional de la manera en que se distribuye la impureza como

consecuencia del recocido y del tipo de agregados que están presentes en la muestra, se usó fotoluminiscencia para excitar el plomo en las muestras a 276 nm y analizar su espectro de emisión para identificar en que tipos de simetrías o ambientes se encuentran los plomos. En la figura 7 se encuentra la evolución de los espectros de emisión tomados a 77 °K para muestras altamente dopadas 270 ppm en diferentes etapas del proceso de irradiación, y la razón de dosis empleada fue 0.45 Gy s⁻¹.

La figura 7.a exhibe el espectro de emisión de una muestra templada que presenta dos bandas de emisión situadas en 310 y 380 nm (característicos de la emisión del plomo), cuando la excitación se llevó al cabo en 276 nm (banda A de absorción). La línea punteada, en la misma figura 7.a, es el espectro de emisión después de irradiar 10 minutos con razón de dosis alta 0.45 Gy s⁻¹. Para 7.b (30 minutos) y 7.c (2.5 y 4.5 horas), es importante notar los cambios en intensidades de cada banda de emisión bajo irradiación. Similar comportamiento ha sido encontrado para KCl:Pb²⁺ (300) y para KBr:Pb²⁺ (308). La razón alta de irradiación provocaría un "recocido" debido a la misma radiación ionizante, y daría lugar a la formación de diferentes precipitados del plomo en las muestras. Pues se ha observado para el NaCl con plomo divalente, F.Agulló-López y col.(306), que al variar la concentración de 200 a 600 ppm con previo tratamiento térmico las mediciones realizadas para la banda A del plomo y en el rango de temperatura de 80 a 600 °K, los datos muestran que se forman precipitados pequeños de PbCl₂ (menor a 350 Å de radio). Como una consecuencia del proceso de precipitación, los pequeños agregados pierden habilidad para capturar intersticiales como una función del tiempo de irradiación y por lo tanto se produce disminución en la eficiencia de la coloración.

Por otra parte, Muccillo y Rolfe (307) reunieron evidencia experimental para explicar que la agregación de dipolos es producida durante la irradiación y aclararon porqué el número de dipolos

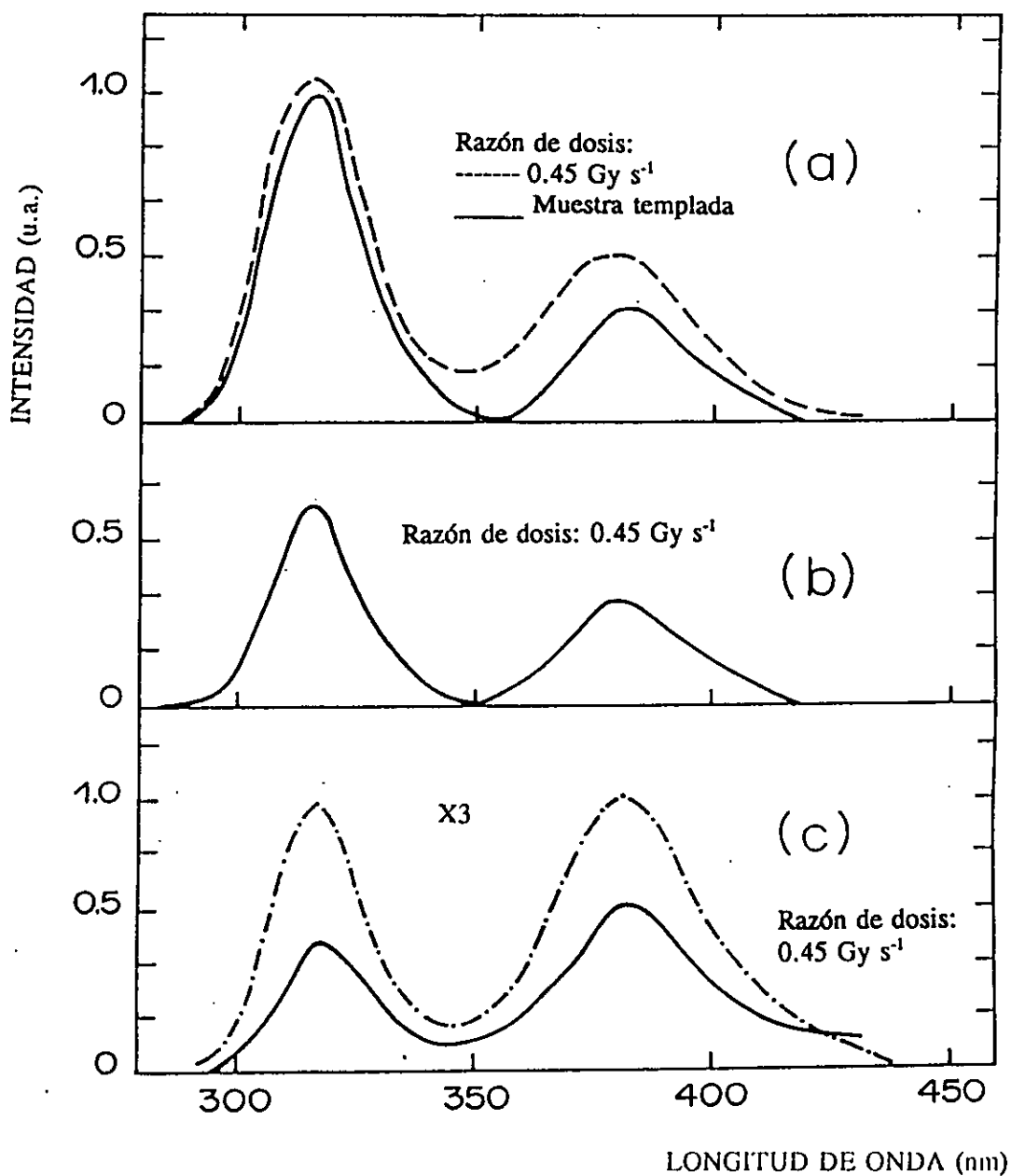


Figura 7. Espectro de emisión a $77 \text{ }^\circ\text{K}$ de muestras dopadas a 270 ppm, irradiadas con fotones gamma de Co^{60} . (a) 10 min de irradiación (línea discontinua), (b) 30 min de exposición gamma, (c) 2h 30 min de irradiación (línea continua), y 4h 30 min bajo la misma radiación ionizante (línea discontinua).

aislados destruidos era 30 veces mayor al número de centros F producidos en KBr dopado con estroncio e irradiado con gamma. La destrucción de los dipolos aislados es resultado del atrapamiento intersticial y de la agregación. De aquí que la presencia de los agregados de la impureza, especialmente al inicio de la irradiación de los cristales fuertemente dopados, no son trampas eficientes para los intersticiales de halógeno. Este es un hecho responsable de que haya baja coloración cuando las muestras son fuertemente dopadas e irradiadas, como lo mostrado en figura 2. Además, los iones de la impureza estarían cambiando de valencia por atrapamiento de electrones y huecos durante el proceso de irradiación, éste proceso produciría luminiscencia de la impureza y puede romper el mecanismo de producción de los centros F, el cual consiste de un electrón atrapado en una vacancia. La razón de atrapamiento de los defectos intersticiales y la razón de coloración que dependería del estado de los iones impureza en el cristal NaCl:Pb^{2+} , todavía no ha quedado en claro. Esto requiere de reunir las evidencias experimentales necesarias. En un modelo reciente (18,19) se explica de manera cualitativa el efecto de la irradiación, con rayos gamma o X, en halogenuros alcalinos dopados con impurezas M^{2+} , y se encontró que para muestras fuertemente dopadas las curvas de coloración se cruzan, de tal manera que hay mayor coloración para muestras menos dopadas, esto reflejaría la agregación de los iones M^{2+} durante el proceso de irradiación. También hay trabajo por hacer en esa parte teórica donde se consideren los efectos de los cambios de valencia provocados por la irradiación sobre el Pb^{2+} .

B. Cristal doblemente dopado LiF:Mg,Ti

Un halogenuro alcalino de interés, y que tiene importancia en dosimetría, es el fluoruro de litio dopado con magnesio y titanio. En este trabajo, nos interesó obtener información relacionada al daño por irradiación gamma de cobalto-60 en monocristales de fluoruro de litio dopado y

también del NaCl:Pb, en particular determinar la capacidad de respuesta útil de estos materiales a dosis altas.

En todas las exposiciones se usaron cinco pares de cristales de fluoruro de litio y del cloruro de sodio para cada punto, representados en las figuras como el promedio de los que presentaban la misma desviación. Inicialmente el LiF fue irradiado ocho veces a dosis baja a una razón de 0.018 Gy s^{-1} . La diferencia que se encontró en la respuesta al irradiarse una sola vez y ocho veces fue muy drástico; es decir, más del 60 %. La curva A, en la figura 10, corresponde a una irradiación y la curva B es el resultado obtenido después de 8 irradiaciones con sus respectivos ciclos de calentamientos.

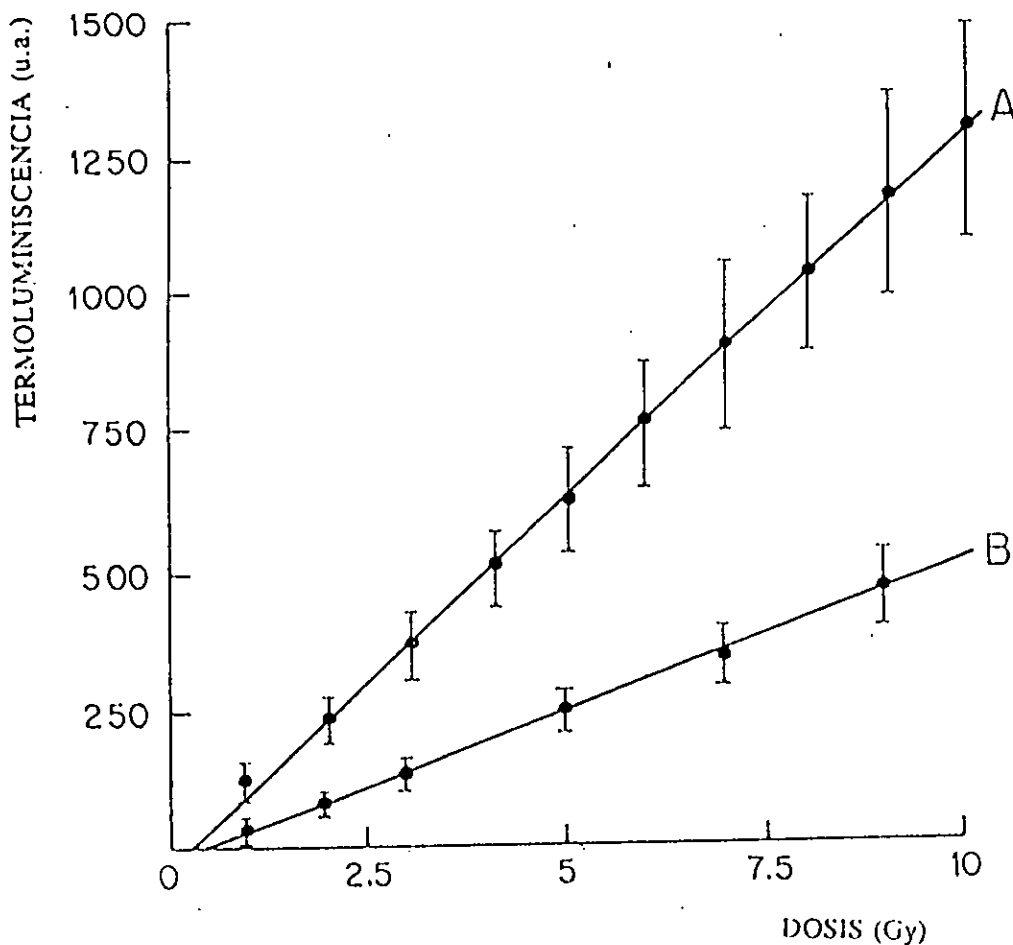


Figura 10. Cambio en la respuesta del LiF:Mg,Ti sometido a dosis baja a una razón de 0.018 Gys^{-1} . La curva A corresponde a una irradiación. La curva B es el resultado después de ocho veces de irradiación. La diferencia en respuesta es del 60%.

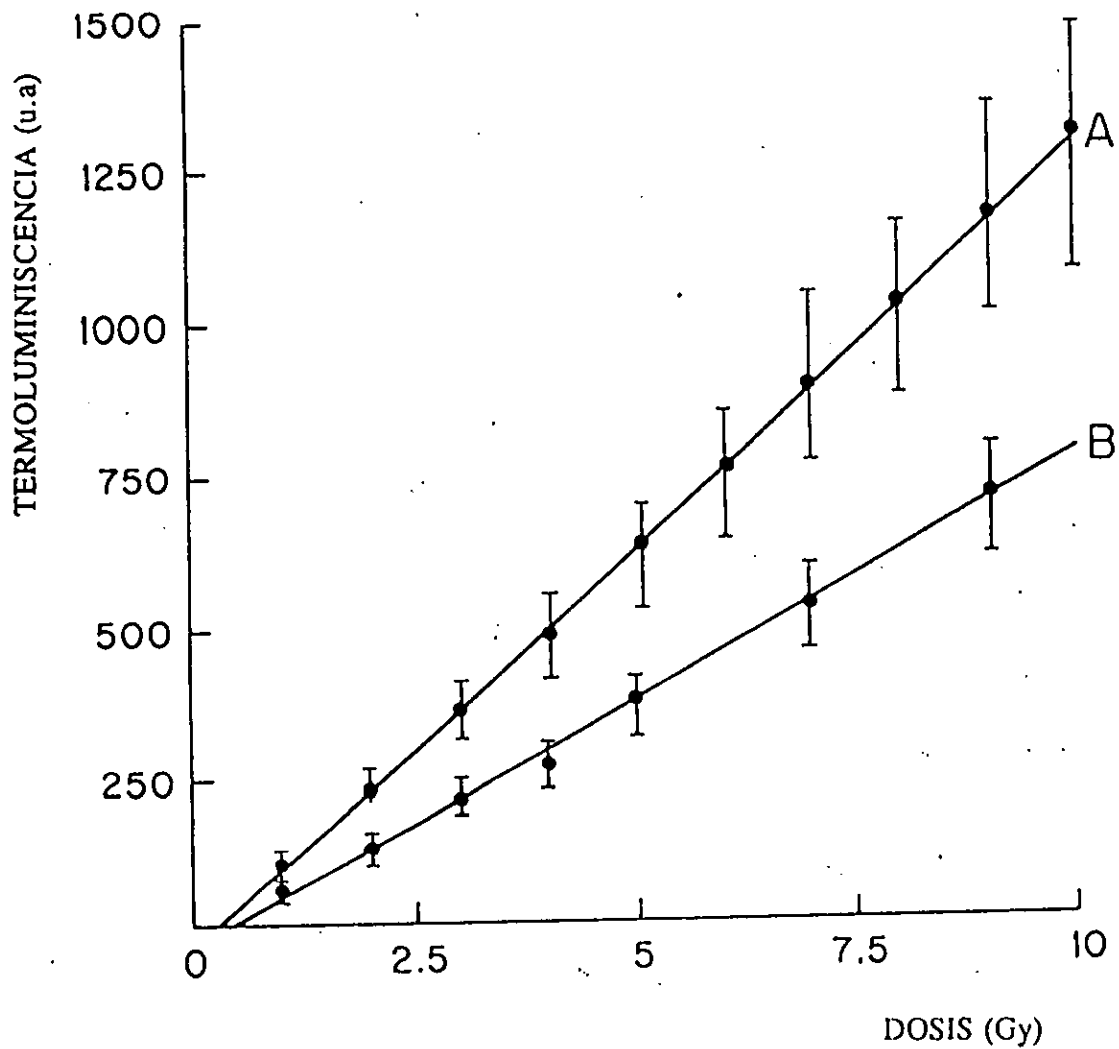


Figura 11. Respuesta del LiF:Mg,Ti obtenida antes y después de almacenamiento de un período de 183 días. La recuperación observada fue del 20%. La curva A corresponde a una irradiación antes de almacenamiento, mientras que la curva B corresponde a otra irradiación seis meses más tarde. La razón de dosis empleada en ambos casos fue 0.018 Gys^{-1} .

En la figura 11, se presenta el restablecimiento obtenido después de almacenar los dosímetros de LiF:Mg,Ti por un período de 183 días. Los mismos fueron horneados a las mismas condiciones de temperatura y luego re-irradiados. El resultado muestra una recuperación de alrededor de 20 %. La curva A corresponde a una irradiación y la curva B corresponde a otra irradiación de seis meses más tarde.

Los resultados en función de la razón de dosis alta (0.44 Gy s^{-1}) se muestran en la figura 12. La curva A es el resultado de una irradiación y la curva B es el resultado obtenido después de ocho irradiaciones y ciclos de calentamientos (medidos). La diferencia en la respuesta es aún más drástica que para razón de dosis baja, y el material deja de mostrar un comportamiento lineal de su respuesta. Sin embargo, su comportamiento lineal es recuperado hasta que ellos son almacenados por un período de 183 días y nuevamente irradiados, como se muestra en la figura 13, donde la curva A corresponde a una irradiación y la curva B corresponde a otra irradiación después de 183 días.

En la figura 14, se muestra cómo se reduce la respuesta del LiF:Mg,Ti después de cada irradiación antes de almacenarlos. La curva A es para una dosis de 50 Gy, la curva B para una dosis de 100 Gy, la curva C para una dosis de 150 Gy y la curva D para una dosis de 200 Gy. De manera similar, se muestra la respuesta del NaCl:Pb antes de almacenamiento. También en la figura 15 se observa la disminución de la respuesta después de cada irradiación de los materiales, pero después de 183 días de almacenamiento. La curva A es para una irradiación de 55.92 Gy, la curva B es para una irradiación de 18.72 Gy, la curva C es a una irradiación de 14.83 Gy y la curva D a 12.15 Gy. Se logró observar un daño severo después de 9 Gy con alta razón de dosis, presumiblemente causado por un cambio estructural en el cristal del fluoruro de litio. También se exhibe el comportamiento del NaCl:Pb para las mismas dosis y los ocho ciclos

de lectura a las que fueron sometidos los cristales.

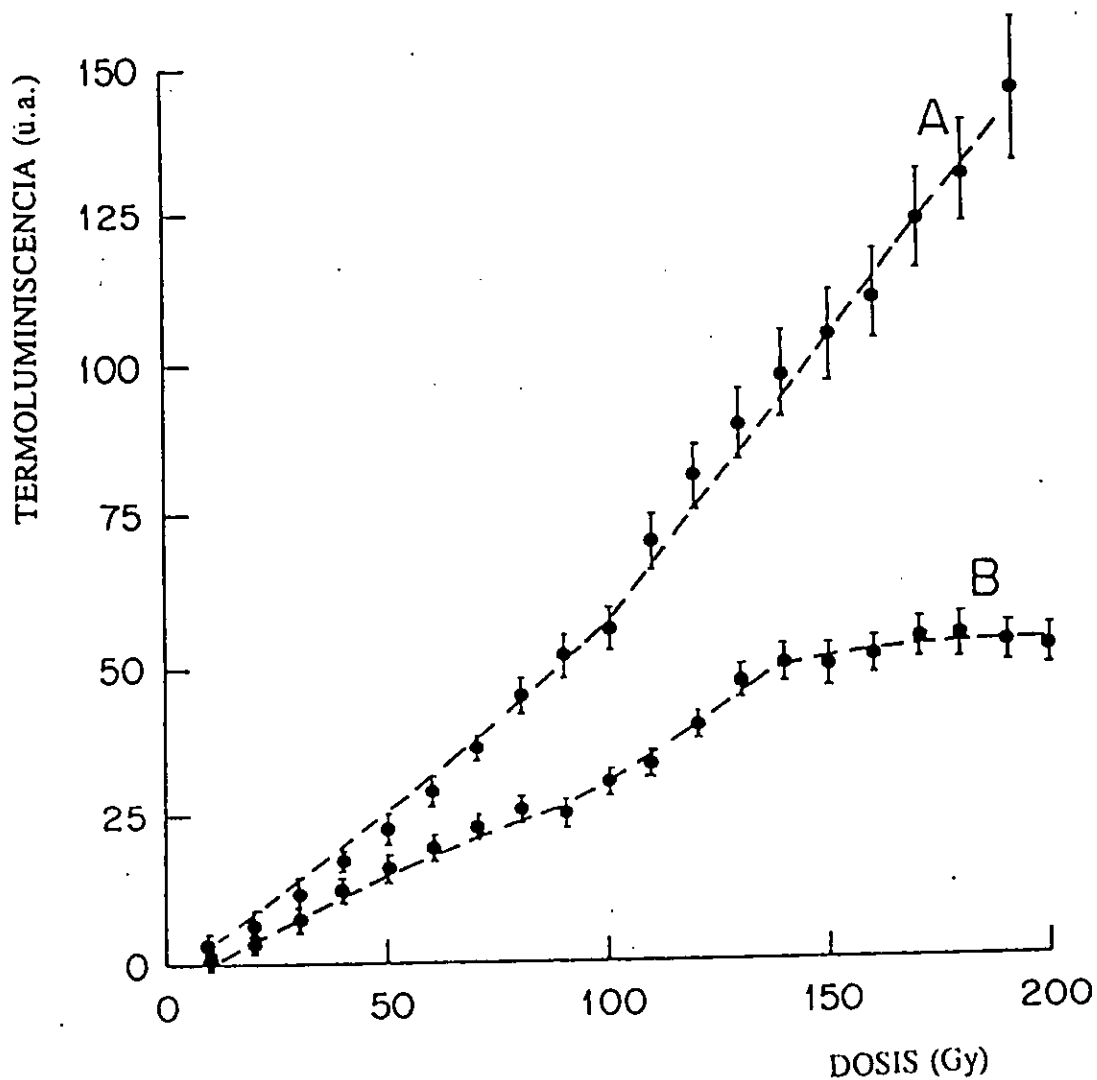


Figura 12. Resultado en función de dosis alta y a razón de 0.44 Gys^{-1} para el LiF:Mg,Ti . La respuesta A es el resultado de una irradiación, y la curva B es el resultado que se obtiene después de ocho irradiaciones con sus ciclos de calentamiento. La diferencia en respuesta es mayor a 60% y nunca existe un comportamiento lineal.

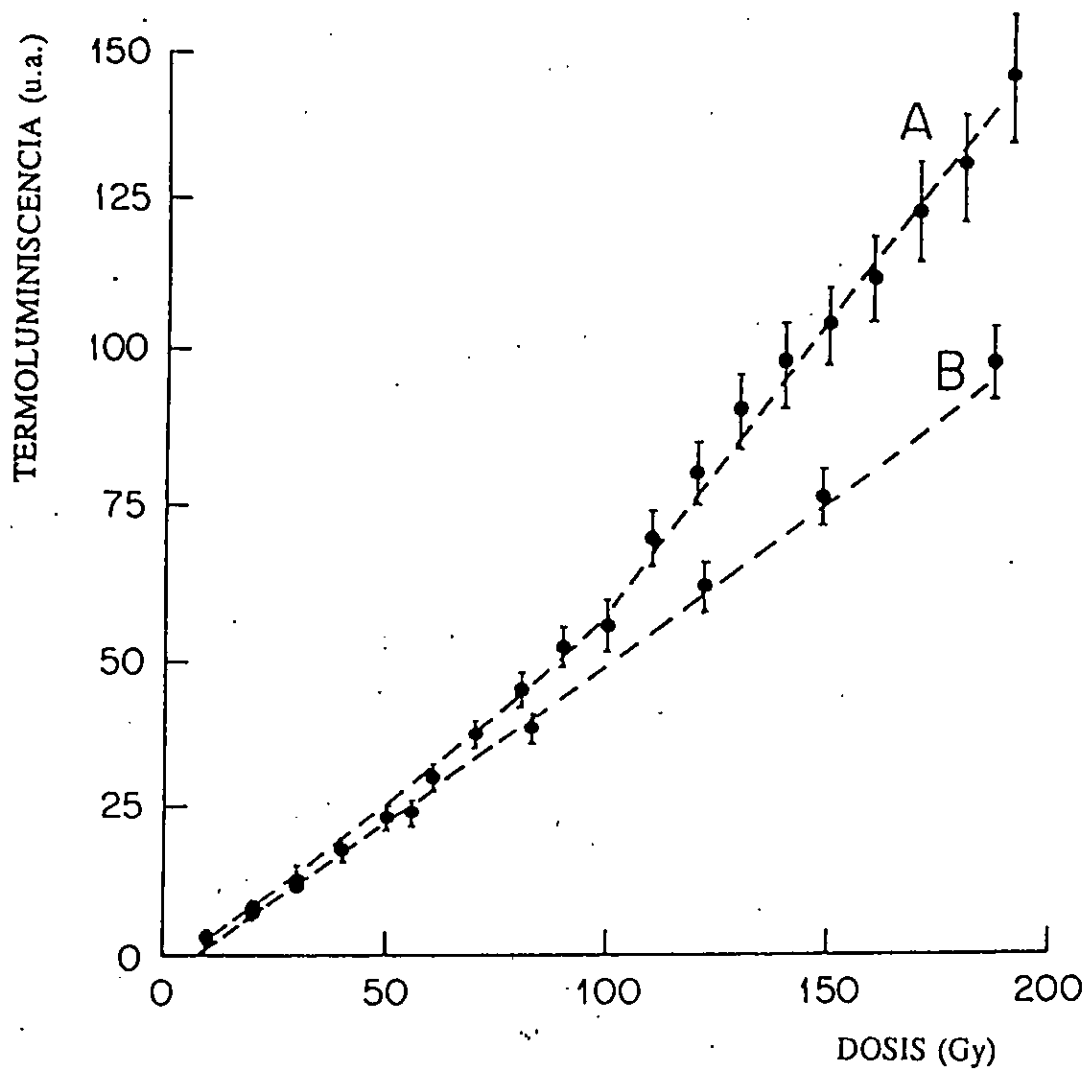


Figura 13. La curva A se refiere a una irradiación del LiF:Mg,Ti y la curva B a otra irradiación después de guardar 183 días, y ya se observa una recuperación lineal. La razón de dosis fue 0.44 Gy^{-1} .

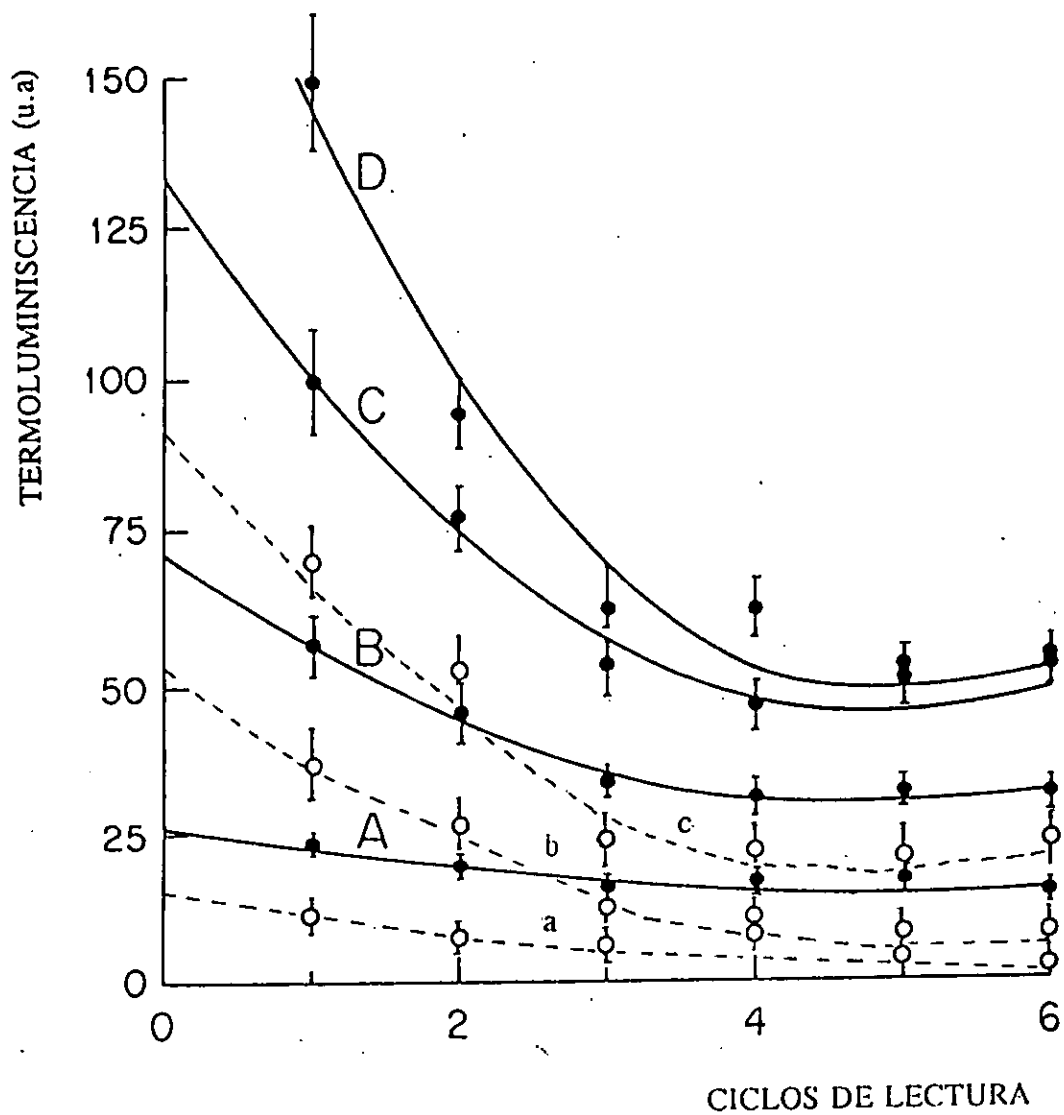


Figura 14. Disminución de la respuesta del LiF:Mg,Ti después de cada irradiación antes de almacenamiento. La curva A es para una dosis de 50 Gy, la curva B para 100 Gy, la curva C para 150 Gy, y la curva D para una dosis de 200 Gy. La disminución en la respuesta del NaCl:Pb antes de almacenamiento, se muestra en la curva a para una dosis de 50 Gy, b para 100 Gy, c para 150 Gy.

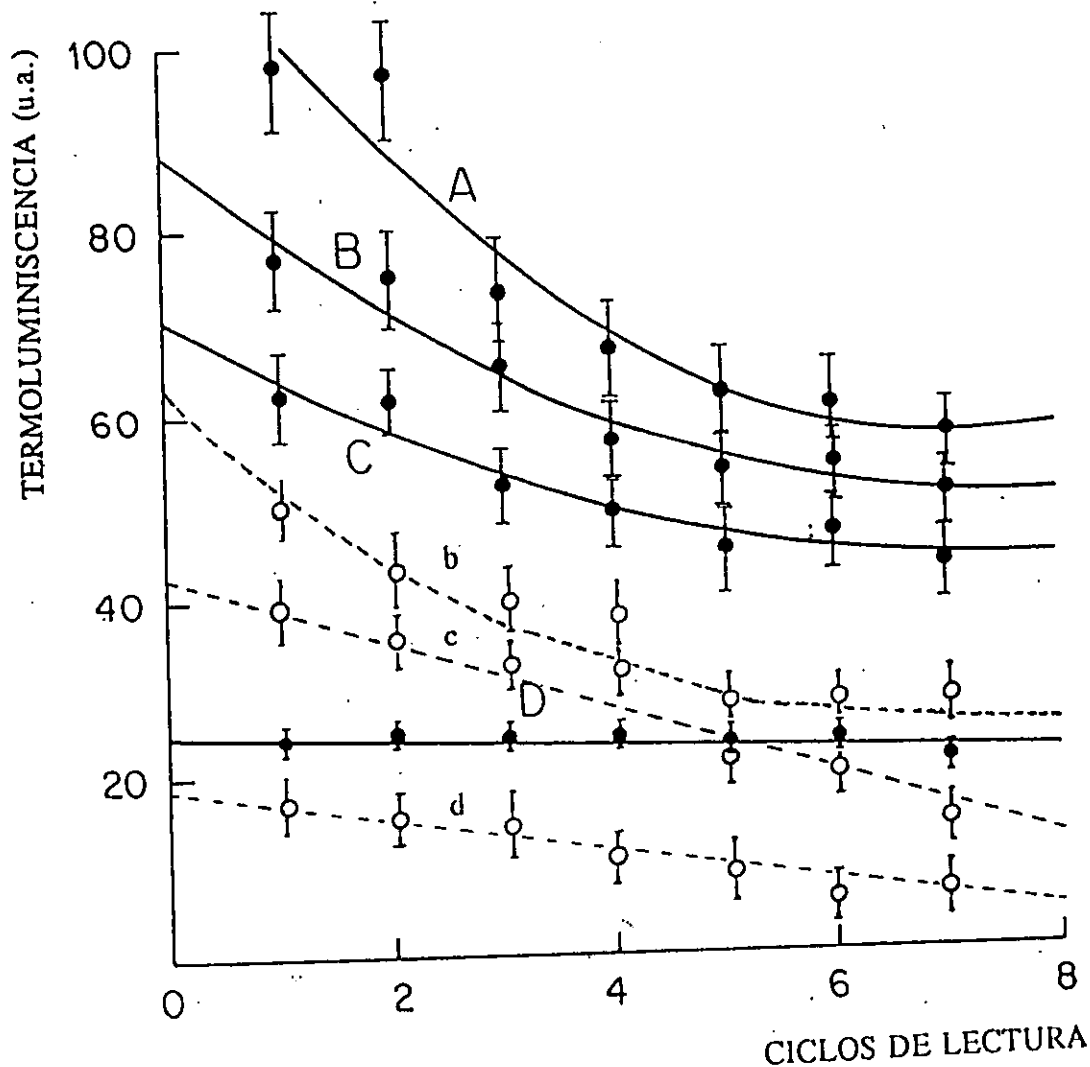


Figura 15. Disminución en la respuesta del LiF:Mg,Ti después de cada irradiación ya pasados 183 días de almacenamiento. La curva A es de una irradiación de 55.92 Gy, B de 18.72 Gy, C de 14.83 Gy, D de 12.15 Gy. La respuesta del NaCl:Pb sometido a 12.15 Gy, después de 183 días de almacenamiento, se muestra en la curva d, la curva c es para una dosis de 14.83 Gy, y la curva b es para 18.72 Gy.

Para llevar al cabo la dosimetría del irradiador de cobalto 60 Gammabeam 651PT (GB 651PT), se emplearon dosímetros de polimetil-metacrilato (PMMA) o también llamado acrílico rojo, y también el dosímetro acuoso de Fricke preparado de acuerdo con la referencia 271. En la figura 16.a se exhibe la ubicación de las fuentes del irradiador gamma GB 651PT, y en la 16.b la distribución de los dosímetros en el irradiador. En la figura 17 se muestra la determinación de las razones de dosis, para los lados A y B del irradiador, en función de la altura de 30 cm y a diferentes distancias respecto a las fuentes de cobalto 60. El comportamiento de la razón de dosis antes y después del aumento de material radiactivo en el irradiador (actividad de 17 073 Curie a 27 073 Curie al 1 de febrero de 1995), se muestra en la figura 18, la razón de dosis en los lados A y B varía con la altura y distancia a las fuentes radiactivas, y además indica que se sigue conservando la simetría de la ubicación de las fuentes. En las figuras 19 y 20, se muestran la distribución de la razón de isodosis para los lados A y B, encontrándose dos valores máximos el 4 de marzo de 1995, uno de 1.85 KGy/h en la altura 31 cm y distancia de 24 cm del dosímetro a la fuente más cercana, y otro de 1.818 KGy/h a la altura 31 cm y distancia 20 cm, definiéndose así la conveniencia de las nuevas posiciones de irradiación.

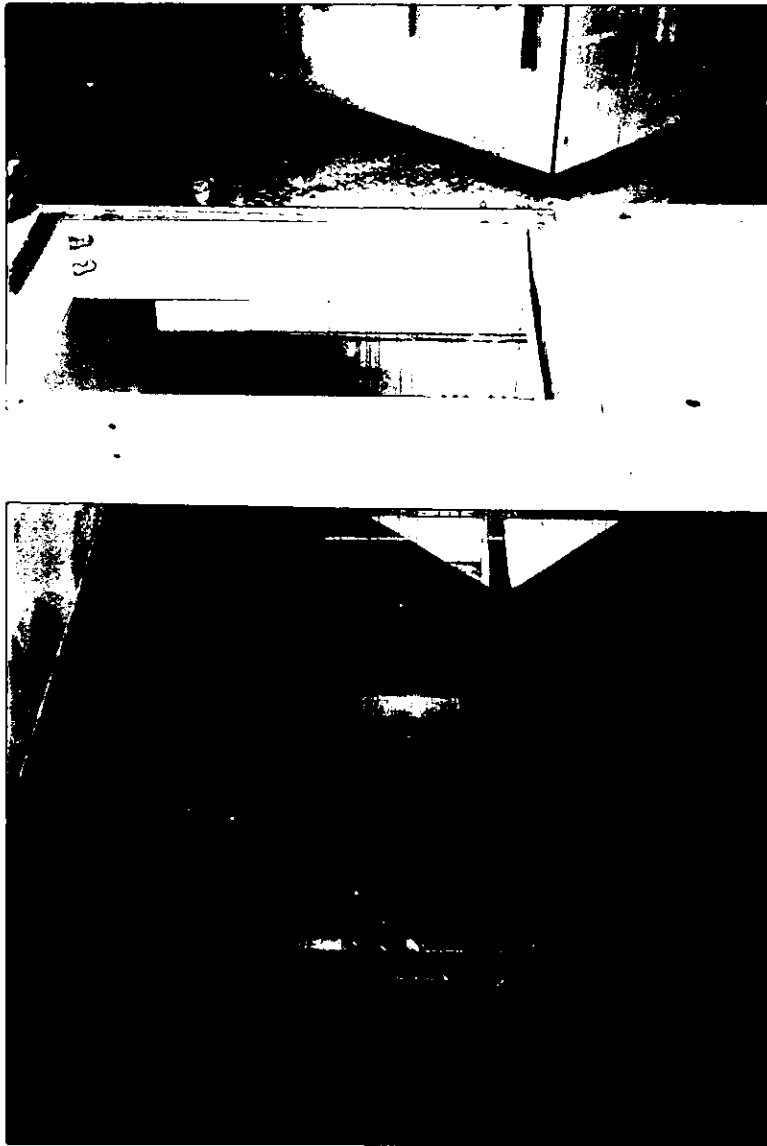


Figura 16a. Distribución de las fuentes de cobalto 60 en el irradiador Gammabeam 651PT tipo alberca, con actividad 27 073 Curies al 1 de febrero de 1995.

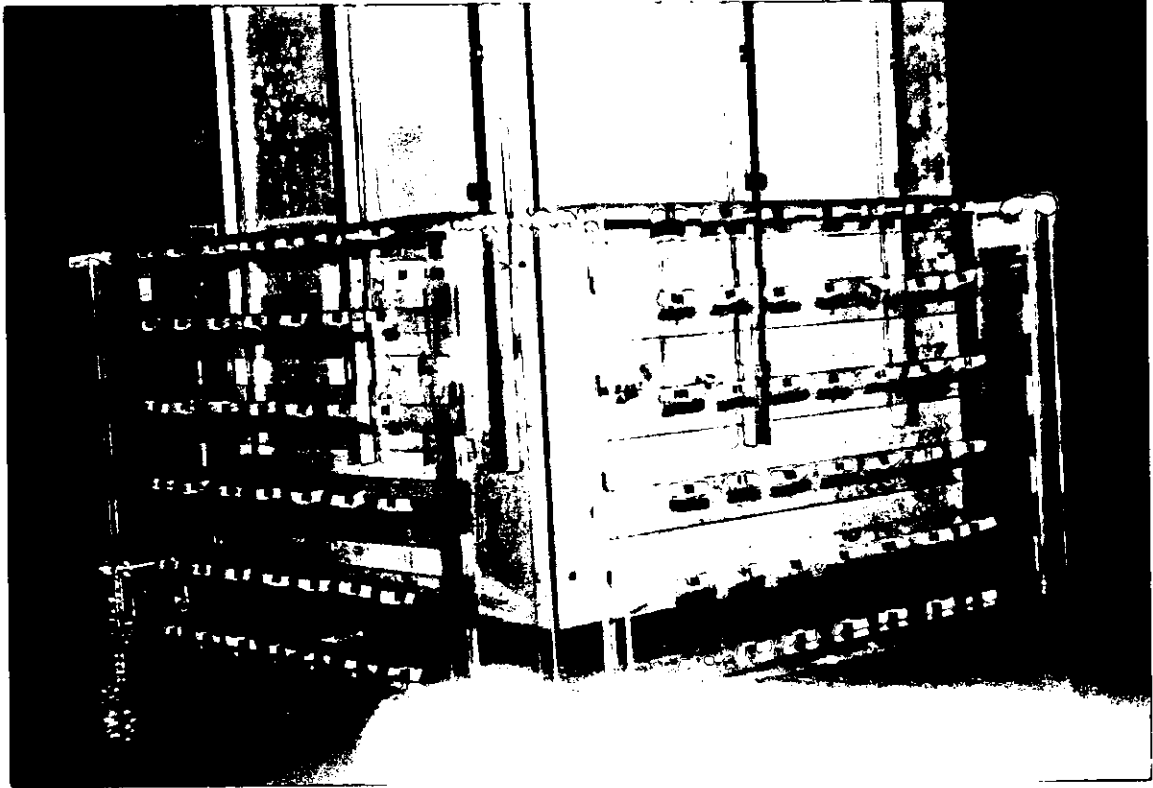


Figura 16b. Ubicación de los dosímetros PMMA (292) y el dosímetro acuoso de Fricke (271) preparado en laboratorio, para la dosimetría del irradiador GB 651PT. Los dosímetros se distribuyeron a diferentes alturas y distancias respecto de las fuentes de cobalto 60.

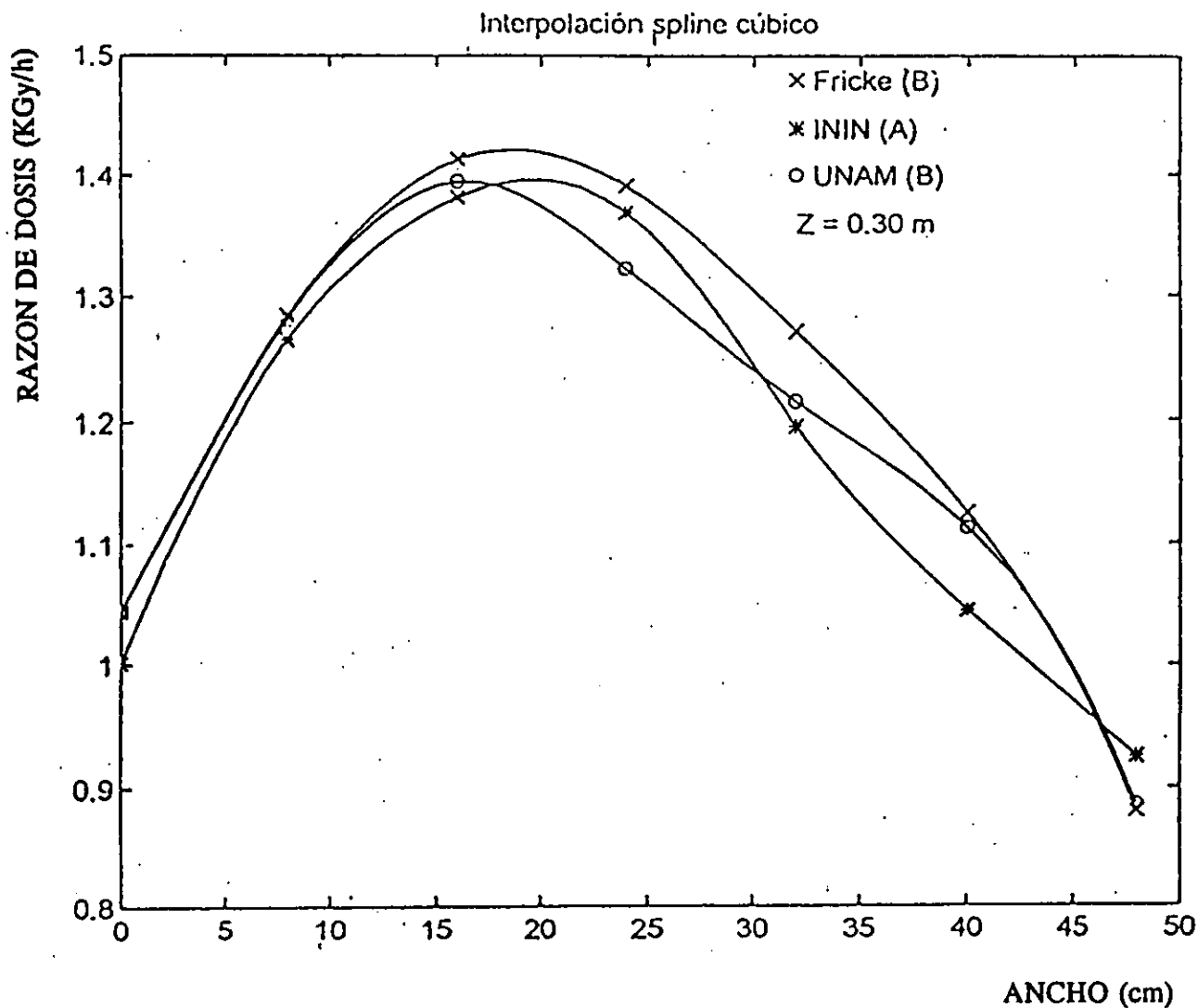


Figura 17. Comportamiento de la razón de dosis en función de la distancia a las fuentes de los lados A y B, a una altura de 30 cm sobre las caras del irradiador GB651 PT. Para la dosimetría se usaron dosímetros de acrílico rojo (292) del ININ e ICN-UNAM, y dosímetros de Fricke preparado en acuerdo con la referencia 271.

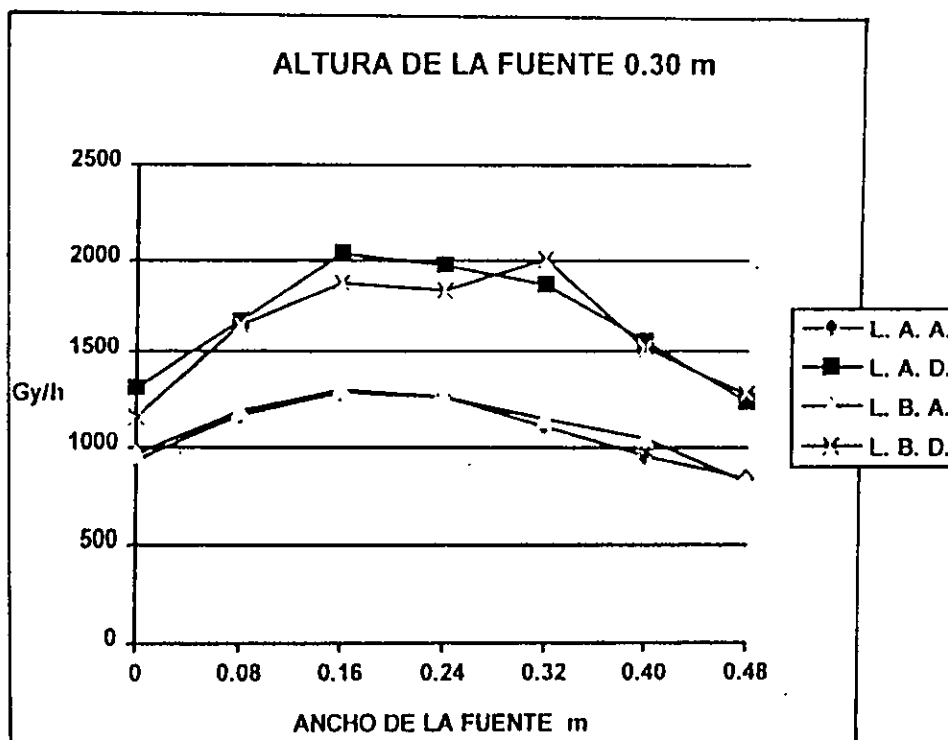
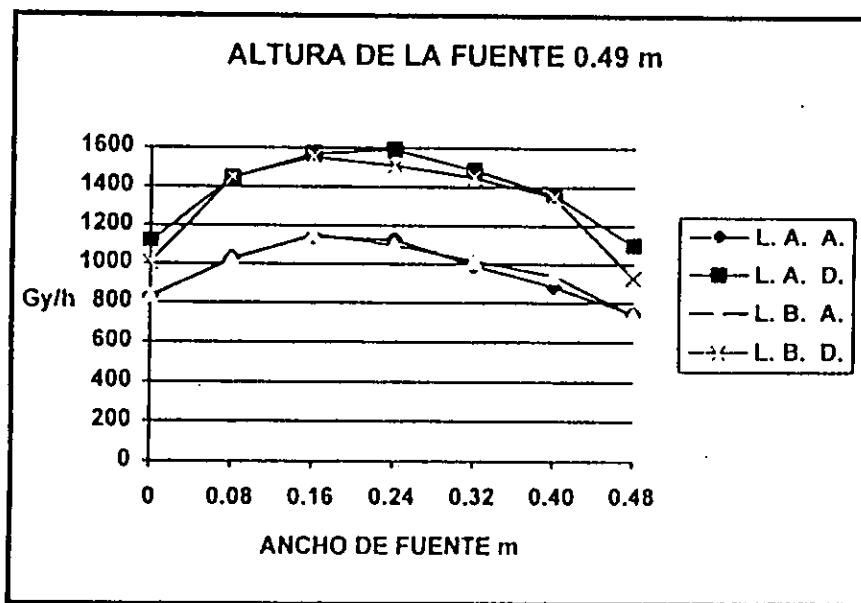


Figura 18. Comportamiento de la razón de dosis en 49 cm y 30 cm en los lados A y B, antes (A) y después (D) de la primera recarga de cobalto-60 al GB651 PT, con actividades de 17 073 Ci y 27 073 Ci, respectivamente.

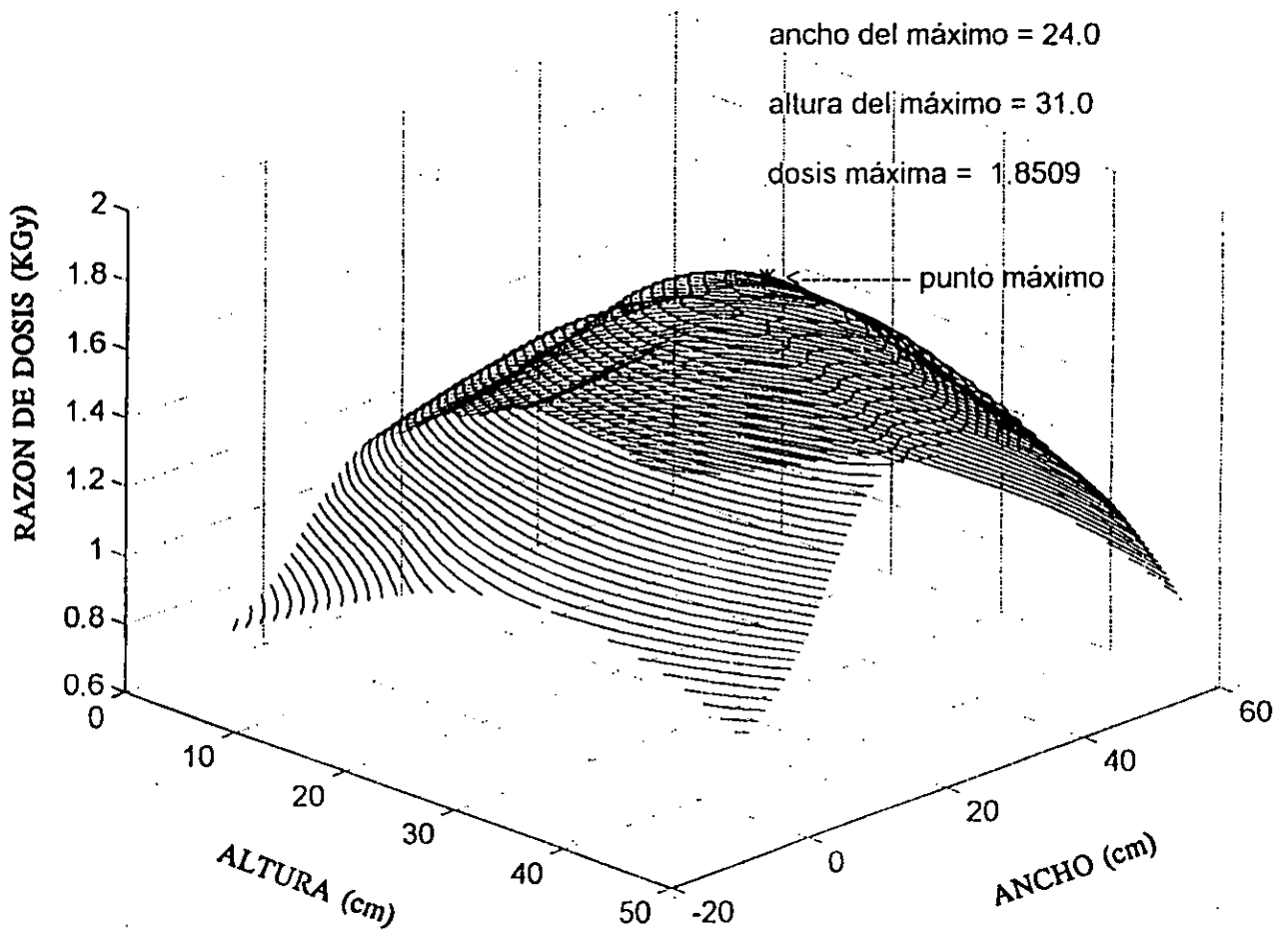


Figura 19. Distribución de la razón de isodosis para el lado A, se utilizó acrílico rojo del ICN-UNAM. La razón de dosis máxima encontrada fue 1.8509 KGy/h.

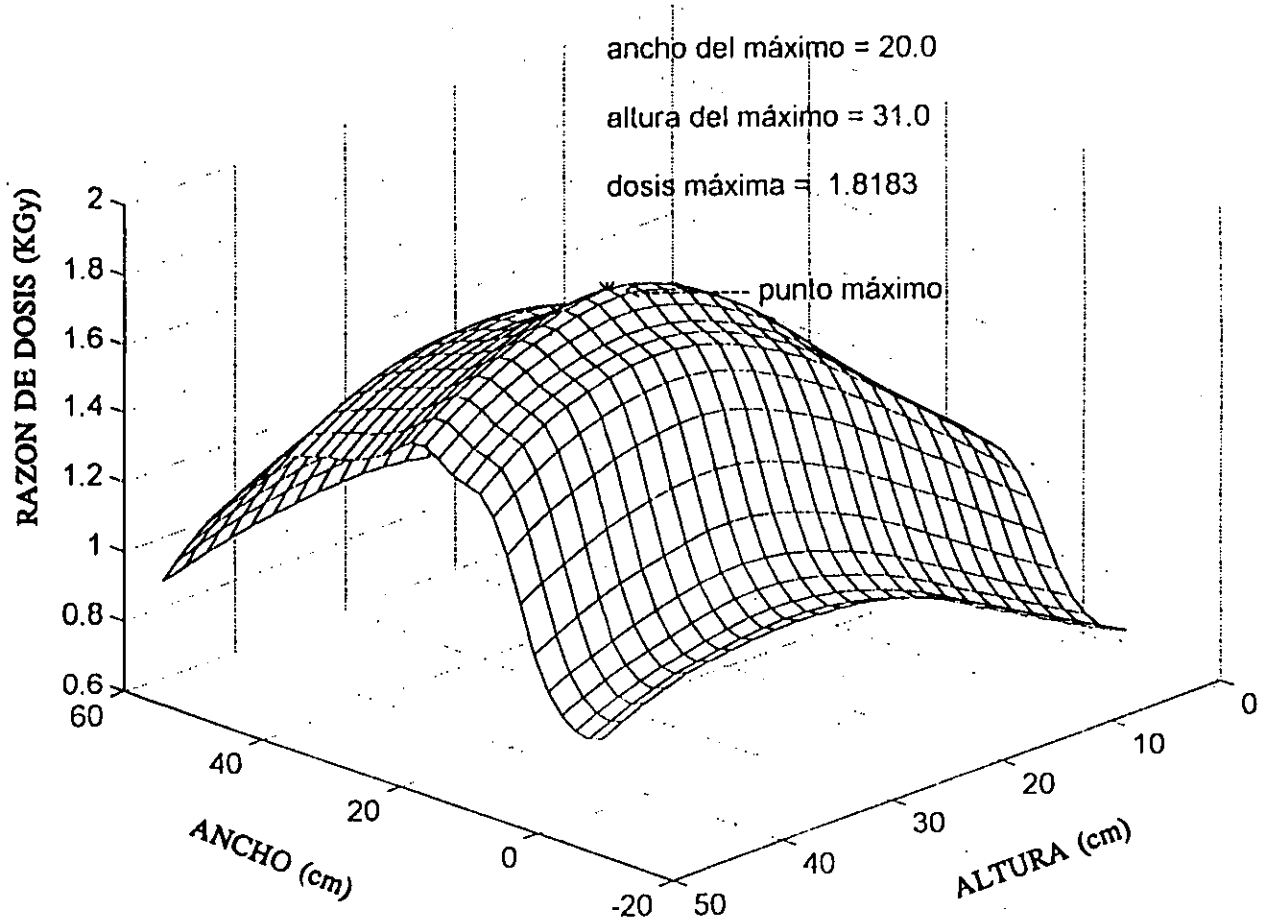


Figura 20. Distribución de la razón de isodosis para el lado B, se usó acrílico rojo del ICN-UNAM, la razón de dosis máxima fue 1.8183 KGy/h.

CONCLUSIONES

Hasta la fecha varios experimentos se han llevado al cabo con el fin de encontrar una correlación entre la razón de producción de centros-F y la concentración de dipolos no-agregados, con la conclusión que los dipolos aislados son igualmente eficientes como los agregados pequeños en la mejora de la coloración. También se conoce que los precipitados de plomo formados en la matriz de NaCl son menos eficientes, que los dipolos aislados o agregados pequeños para mejorar la coloración. Por otro lado, se ha mostrado (300) que la segunda fase de precipitados fue formada en la muestra bajo una alta intensidad de irradiación.

De los resultados obtenidos en este trabajo nos parece que debido a la solubilidad del plomo en NaCl cuando irradiamos a razón de dosis baja los agregados pequeños, o incluso precipitados en las muestras altamente dopadas los cuales pueden estar presentes después del templado, actúan como centros de nucleación importante de mediación para el plomo.

De acuerdo con los resultados en esta tesis, estamos tentados a sugerir que la formación de diferentes precipitados del plomo, durante la irradiación, junto con la destrucción de pequeños agregados presentes en la muestra después del templado a temperatura ambiente, son los principales efectos responsables de las diferencias observadas en las curvas de coloración que se muestran en la figura 2 anterior.

Las principales conclusiones se pueden resumir como sigue:

- Las curvas de coloración de centros F, a temperatura ambiente, depende de la concentración de la impureza Pb^{2+} .

- La concentración de dipolos impureza-vacancia disminuye al aumentar la dosis.
- En las muestras templadas la cantidad de coloración de centros F, en la primera etapa, es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de la impureza hasta 270 ppm.
- En muestras altamente dopadas, 140 y 270 ppm, el número de dipolos destruidos es mayor a la cantidad de iones convertidos y al número de centros F producidos, lo que indica que los dipolos pueden ser trampas para los defectos intersticiales móviles y en cierta forma la irradiación gamma destruye a los dipolos I-V.
- Bajo irradiación gamma el catión Pb^{2+} puede atrapar algún electrón y cambiar su carga convirtiéndose en un Pb^+ o Pb^0 , y en consecuencia se destruye la naturaleza dipolar del defecto.

En el caso de nuestros cristales LiF, dopado con magnesio y titanio, después de monitorear los cambios en la respuesta de estos dosímetros irradiados sucesivamente se ha encontrado que a razón de dosis baja la respuesta es todavía lineal pero decrece apreciablemente su pendiente, por otro lado a razón de dosis alta la respuesta no sólo decrece sino deja de ser lineal. Aunque existe una recuperación parcial en la respuesta de los dosímetros después de seis meses de haber sido irradiados, ellos todavía están abajo de la respuesta original. Podemos decir que existe daño considerable en el material a diferentes razones de dosis y en particular a razón de dosis alta.

Nuestros resultados indican que a dosis bajas, el monocristal de LiF puede ser usado varias veces sin pérdida de luminiscencia. Sin embargo, para dosis de 7 Gy y 10.5 Gy el efecto de desvanecimiento es significativo y no pueden usarse más que siete veces. Pero para dosis entre 10.5 Gy hasta 200 Gy podrán usarse una o hasta dos veces, pero no así el cloruro de sodio dopado con plomo cuya respuesta es muy desfavorable comparada con el LiF. El daño producido

por radiación en los monocristales sólidos está presente todavía después de 183 días; de ahí que si uno de nuestros cristales LiF es expuesto a dosis altas, éste no podrá reusarse.

Hemos visto que el daño por irradiación gamma de Co-60 en el material termoluminiscente causa una disminución irreversible en la sensibilidad de la respuesta, pero para dosis bajas Horowitz (240,301) reporta que puede regenerarse si la dosis no excede el límite superior del rango de supralinealidad de la curva dosis-respuesta.

Un problema importante es asegurar la reproducibilidad de las lecturas en dosimetría. Sin embargo se ha observado (234) que la razón de desvanecimiento (durante almacenamiento) no corresponde generalmente a las calculadas a partir del análisis de parámetros de trampas (240). En la literatura se puede encontrar una variación del 5% por año a 15% por mes (302,303); y podemos preguntar porqué las discrepancias. Julius y Planque (304) almacenaron muestras a baja temperatura ($< 50^{\circ}\text{C}$) por períodos variables, antes de irradiarlas y evitar algunos efectos de las impurezas a temperatura ambiente, y encontraron una disminución en la señal TL similar a la señal perdida por estas muestras guardadas por los mismos períodos pero después de la irradiación. Entonces, puede pensarse que la distribución de defectos permanece y se altera durante el período de almacenamiento.

Puede pensarse que el daño en el LiF, es debido a la intensidad de la radiación, la misma radiación provocaría agregación de impurezas Ti-Mg hasta formar precipitados complejos, y habría la posibilidad de cambio de valencia del Mg debido al "recocido" provocado por la radiación. Tal vez sería interesante evaluar qué tan importante es el cambio de valencia de la impureza en el material y los electrones que son generados por efecto de la radiación.

Hasta ahora se ha encontrado evidencias de que la radiación rompe los dipolos, pero también se cree que la radiación destruye a los agregados formando dipolos. A nosotros nos parece, de las medidas de ITC, que la radiación induce agregados de dipolos hasta formar alguna estructura compleja y los dipolos tienden a destruirse, además que existe una competencia entre la población de dipolos que son destruidos, el cambio de valencia de la impureza y el estado de valencia de los átomos huéspedes. Probablemente el "recocido" por radiación no es la única manera de destrucción dipolar, por ejemplo, J. Rubio reporta que en NaCl:Eu hay fuerte evidencia de que también contribuye la difusión de impurezas en el cristal.

Claramente la situación es más compleja y hasta hoy no existe una sola interpretación completa, puesto que los complejos de la impureza formados pueden ser estables en un material dado a una temperatura dada, y esto dificulta la interpretación de resultados por ejemplo, la pérdida de respuesta ante la irradiación. Creemos que las alternativas que se proponen en la literatura y la nuestra no se excluyen, y que la destrucción de dipolos y pérdida de respuesta del material pueden ocurrir via más de un mecanismo.

Ahora convendría preguntarnos, ¿qué podemos aprender acerca de estas dificultades a partir del estudio de los defectos puntuales en el cristal?.

Para entender las modificaciones de propiedades en los materiales cristalinos sometidos a irradiación, generalmente se parte estudiando los efectos que produce el paso de la radiación en estructuras relativamente simples como la de los halogenuros alcalinos, y hoy día existe gran cantidad de información al respecto y con ello también existe desarrollo de combinación de técnicas experimentales para tal fin, tales como ESR, absorción óptica, termocorriente iónica,

pérdida dieléctrica y varias técnicas de luminiscencia (foto, rayos X inducidos, termo). Sin duda, los halogenuros alcalinos todavía mantendrán atención por largo tiempo debido a su importancia tecnológica. Desde luego faltan trabajos por hacer con los cuales sea más claro el entendimiento del comportamiento de los defectos en el cristal, pues de ello uno puede esperar hacer progresos sobre el control de sus propiedades. Todo esto servirá para empezar a entender los efectos de la radiación ionizante en sólidos con dopaje de iones de impureza orgánica al que enfocaremos nuestro interés futuro.

Creemos que en este trabajo se ha cumplido con varios objetivos;

- el de realizar estudios en un sólido cristalino relativamente sencillo, como el NaCl dopado, con el afán de entender el comportamiento de los defectos puntuales en su estructura cristalina, y tratar de explicar el comportamiento de un sólido más complejo como el fluoruro de litio dopado con magnesio y titanio, cuando es sometido a intensidades de dosis altas,
- y de paso tratar de entender las reacciones más simples que se generan en las soluciones acuosas al interaccionar estas con la radiación ionizante.

El trabajo que sigue es todavía aún más interesante, las dificultades de interpretación que se han mencionado requieren de un enorme esfuerzo tanto teórico como experimental.

Se ha iniciado este trabajo de tesis como un paso previo hacia el próximo objetivo, el de llevar a cabo estudios en un sistema más complicado como el de medios que presentan una interfase sólido-líquido con impureza orgánica sometidos a radiación ionizante.

APENDICE. LA ECUACION DE SMAKULA

La radiación capaz de producir ionización en la materia, es conocida como radiación ionizante y en general puede dar lugar a defectos puntuales tales como vacancias y átomos intersticiales así como la difusión de los átomos dentro de la red. Una de las consecuencias de lo anterior sería la creación de precipitados de las impurezas presentes en el cristal. Las formas como interactúa la radiación electromagnética con los sólidos son [1]: absorción, refracción, reflexión, transmisión, emisión, dispersión, fluorescencia y scattering. La importancia reside en la información que proporcionan estas interacciones sobre la estructura electrónica y atómica de los sólidos, así por ejemplo la estructura de bandas de los estados electrónicos, vibraciones de la red, y los estados de energía de defectos puntuales dentro del sólido cristalino. De los defectos puntuales que nos interesan, están los centros de color, los cuales varían su número con la cantidad de impurezas en el cristal y la radiación absorbida.

Para obtener una relación entre el número de centros de color y la concentración de impureza en el sólido, es necesario usar la ecuación de Smakula que se explica a continuación.

Una manera de representar, en el proceso de absorción en aislantes, los electrones ligados es por medio de osciladores armónicos, pero cuando están cerca de su frecuencia natural, entonces se representan como si estuvieran ligeramente amortiguados y la transformación de energía radiante en otras formas de energía (absorción) ocurre por estas fuerzas de amortiguamiento. En la teoría clásica de dispersión, la ecuación de movimiento para un electrón es

$$m\left(\frac{\partial^2 \underline{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \underline{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \underline{r}\right) = eE_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

donde γ es la constante de amortiguamiento y ω la frecuencia natural de oscilación, la cantidad $m\omega_0^2 \underline{r}$ mide el grado de amarre del electrón al sistema. Al resolver esta expresión para \underline{r} calculando la polarización del medio con N_0 osciladores por unidad de volumen, la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica son

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} N_0 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2}{m} N_0 \frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3)$$

Estas relaciones se pueden generalizar con $N_0 f_i$ electrones por unidad de volumen, cada uno con una frecuencia de oscilación ω_{oi} y las diferentes amortiguaciones se representarían por γ_i , con estas consideraciones se obtiene:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} N_0 \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i (\omega_{oi}^2 - \omega^2)}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi e^2}{m} N_0 \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i \gamma_i \omega^2}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (5)$$

Para considerar un tratamiento cuántico del problema es posible afirmar en primera aproximación que los valores de ω_{oi} están asociados a los estados de energía, f_i a la probabilidad de transición entre estos estados y γ_i a los tiempos de colisión entre excitaciones elementales que intervienen en el proceso de transición. La descripción cuántica requiere la inclusión simultánea de procesos de absorción y emisión (principio del balance detallado) y un proceso de emisión estimulada para mantener válida la ley de distribución de Planck en equilibrio.

El procedimiento más comúnmente usado para tratar las propiedades ópticas de sistemas atómicos, es la aproximación semiclásica en la cual el campo de radiación es tratado clásicamente y el sistema atómico cuánticamente.

A partir de una aproximación semiclásica se puede obtener la relación del índice de absorción α con el índice de refracción del material, con el número de centros absorbentes dentro del cristal y con la probabilidad de absorción. La ecuación fundamental que denota la interacción de los centros absorbentes en un cristal con una onda electromagnética descrita por un potencial vectorial A es el hamiltoniano [2,3]:

$$H = H_0 + \frac{i\hbar}{c} \sum_i \frac{e_i}{m_i} A \cdot \text{grad}_i + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} A^2 \quad (6)$$

donde H_0 es el hamiltoniano del sistema en ausencia de la radiación, e_i y m_i son la carga y masa de los centros absorbentes respectivamente. El potencial vectorial A que describe la onda electromagnética es

$$A(\underline{r}, t) = A_0 \mathbf{l} \left[e^{i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)} + e^{-i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)} \right]$$

donde \underline{k} es el vector de propagación, \mathbf{l} el vector unitario de polarización y $\omega = kc / \lambda$ la frecuencia de la onda. En la expresión (6) el segundo término, llamémosle \tilde{H} , es mucho menor que H_0 , por lo que a \tilde{H} se le puede tratar como una pequeña perturbación, esto permite usar la teoría de perturbación dependiente del tiempo para obtener la función de onda $\psi(t)$ del sistema perturbado.

Desarrollando la función de onda ψ en términos de las eigenfunciones φ_n del sistema no perturbado se obtiene

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (7)$$

con E_n las energías propias del sistema no perturbado, e insertando (7) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se tiene

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + \tilde{H})\psi \quad (8)$$

y resolviendo para las amplitudes $a_k(t)$:

$$\dot{a}_k(t) = \frac{1}{\hbar i} \sum_n a_n e^{i\omega_{kn}t} \int \varphi_k^* \tilde{H} \varphi_n d\tau \quad (9)$$

aquí se ha hecho la definición $\omega_{km} \equiv (E_k - E_m) / \hbar$.

Si al tiempo $t = 0$ el sistema definitivamente está en otro estado φ_m y si \tilde{H} es tomada en cuenta podemos fácilmente integrar el sistema de ecuación (9) correctamente a primer orden

$$\dot{a}_k(t) = \frac{1}{\hbar i} \int_0^t dt e^{i\omega_{kn}t} \int \varphi_k^* \tilde{H} \varphi_m d\tau \quad (10)$$

y si ahora escribimos el potencial vectorial como

$$A = A_0 \underline{1} (e^{i(\underline{n}r - \omega t)} + c.c.) \quad (11)$$

donde \underline{n} es el vector de propagación, $\underline{1}$ es el vector unitario de polarización y ω la frecuencia angular de la radiación. Podemos llevar al cabo la integración en (10), y después de un poco de álgebra

$$a_k(t) = \frac{A_0 e}{imc} \left[C_{km}^+ \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t}}{\omega_{km} - \omega} + C_{km}^- \frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t}}{\omega_{km} + \omega} \right] \quad (12)$$

donde las C son elementos de matriz del operador grad

$$C_{km}^+ = \int \varphi_k^* \sum_n e^{i\underline{n}r} \underline{1} \cdot \text{grad}_r \varphi_m d\tau \quad (13)$$

y lo mismo para C_{km}^- excepto por el signo de \underline{n} . La probabilidad que al tiempo t el sistema haya realizado una transición al estado k está dado por el cuadrado absoluto de $a_k(t)$ de ecuación (12). Para un par dado de estados k y m solamente uno de los términos de (12)

puede ser importante, esto es, cuando el correspondiente denominador sea pequeño. En caso de que E_k sea más grande que E_m , la E_k puede ser igual a $E_m + \hbar\omega$ es decir, $\omega_{km} - \omega = 0$. Entonces el primer término daría la absorción. Similarmente, el segundo término nos daría la emisión. En consecuencia cuando un término sea grande y el otro insignificante, no habría interferencia entre ellos. El cuadrado absoluto de cualquiera de los términos contiene el factor familiar $[\text{sen}^2(\omega_{km} \pm \omega)t / 2] / (\omega_{km} \pm \omega)^2$ que es equivalente a la afirmación que la energía se conserva durante la transición.

Una simplificación se puede hacer en expresión (13) para el caso de átomos o centros localizados que interactúan con luz ultravioleta o bien longitudes de ondas más grandes, el término $\exp i n r_s$ varía de 10^{-3} a 10^{-2} . Luego es razonable desarrollar la exponencial como $1 + i n r_s + \dots$, e incluir sólo el primer término de la contribución. Para transiciones "permitidas" (dipolo eléctrico), el primer término (la unidad) predominaría y obtendríamos

$$C_{km}^{\pm} = \int \varphi_k^* \sum_s \underline{1} \cdot \text{grad}_s \varphi_m d\tau \quad (14)$$

La integral en (14) puede relacionarse, usando la ecuación de Schrödinger y el teorema de Green, con los elementos r_{km} de la matriz dipolar

$$C_{km}^+ = C_{km}^- = -\frac{m}{\hbar} \omega_{km} \underline{1} \cdot r_{km} \quad (15)$$

donde r_{km} es definida de la siguiente manera

$$r_{km} \equiv \int \varphi_k^* \sum_s r_s \varphi_m d\tau \quad (16)$$

Las propiedades ópticas de interés son usualmente expresadas en términos de esta cantidad. Por ejemplo, la probabilidad de transición inducida, dada por la derivada respecto al tiempo del cuadrado de la amplitud $\alpha_k(t)$ en la expresión (12), es igual a

$$W_{km} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} I(\omega_{km}) |\underline{1} \cdot r_{km}|^2 \quad (17)$$

Aquí $I(\omega_{km})$ es la densidad de la intensidad que corresponde al potencial vectorial A , esto es,

$$A_0^2 = \left(\frac{2\pi c}{\omega^2}\right) I(\omega) d(\hbar\omega)$$

El término $|\underline{1} \cdot r_{km}|^2$ se puede igualar a $|r_{km}|^2$ para obtenerse

$$W_{km} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} I(|\omega_{km}|) |r_{km}|^2 \quad (18)$$

Esta cantidad cuando es dividida por la densidad de energía, es decir I/c es usualmente referida como el "coeficiente B de Einstein" para la absorción inducida o de emisión. Debe tenerse presente que las probabilidades para la absorción o emisión inducidas entre un par de estados son idénticos. Similarmente se puede obtener, usando argumentos de Einstein del balance detallado [2], la probabilidad de emisión espontánea $1/\tau$ usualmente llamado el "coeficiente A de Einstein",

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{k \rightarrow m} = \frac{4e^2 \omega_{km}^3}{3\hbar c^3} |r_{km}|^2 \quad (19)$$

Como una función de la energía, la probabilidad de emisión puede ser escrita en la forma siguiente

$$\omega_{km}(E) = \frac{1}{\tau} S_{km}^e(E) = \frac{4e^2 E_{km}^3}{3\hbar^4 c^3} |r_{km}|^2 S_{km}^e(E) \quad (20)$$

donde $S_{km}^e(E)$ es una función (reducida) de la energía, normalizada tal que $\int S_{km}^e(E) dE = 1$ como se aclara más adelante.

Otra cantidad pertinente de mencionar es la sección eficaz de absorción, la cual está estrechamente ligada a la probabilidad de absorción inducida. En realidad, la sección eficaz de absorción es la probabilidad de la transición, multiplicada por la energía absorbida en la transición, divididas por el flujo de la energía correspondiente a un fotón por unidad de volumen. De este modo la sección eficaz total integrada sobre la energía de la línea de absorción, está dada por

$$\sum_{m \rightarrow k} = \frac{4\pi^2 e^2}{3c} \omega_{km} |r_{km}|^2 \quad (21)$$

en unidades de [area]x[energía]. La sección eficaz en términos de la energía E equivale a escribirse de la siguiente manera

$$\sigma_{m \rightarrow k}(E) = S_{mk}^a(E) \sum_{m \rightarrow k} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} E_{km} |r_{km}|^2 S_{mk}^a(E) \quad (22)$$

donde $S_{mk}^a(E)$ es una función de distribución de la línea de absorción normalizada tal que

$$\int S_{mk}^a(E) dE = 1$$

La forma de una línea de absorción o emisión, para un átomo libre, se sabe que es de la siguiente forma

$$S_{mk}^a(E) = S_{km}^e(E) = \frac{\gamma_{km}/2\pi}{(\hbar|\omega_{km}| - E)^2 + (\gamma_{km}/2)^2} \quad (23)$$

donde la suma de las incertidumbres en la energía de los estados k y m es representada por γ_{km} . Luego es de esperar una distribución de línea Lorentziana, con un ancho total y máximo a la mitad igual a la γ_{km} . Si uno de los estados involucrados está en el estado base del átomo, la incertidumbre en su energía es muy pequeña comparada con el otro, y γ_{km}/\hbar sería igual a la probabilidad de la emisión espontánea $1/\tau$ dada por la expresión (19). Un resultado similar se obtiene clásicamente, excepto que en este caso el ancho es atribuido al efecto de "radiación dispersa". Para átomos libres el ancho de la frecuencia natural γ_{km} es muy pequeña, un valor típico viene siendo $10^{-7} eV$. Esto es mucho más pequeño que la energía de la transición, lo cual no es muy usual para el caso de los centros de color en el sólido.

El coeficiente de absorción α para un sistema de N centros absorbentes por unidad de volumen en la muestra, está definido por la siguiente relación

$$dJ = -\alpha J dx \quad (24)$$

en la cual J es la intensidad de radiación y dJ es la intensidad disminuida del haz en el grueso dx . Luego α es la energía disminuida por unidad de tiempo por unidad de volumen de un haz de intensidad unitaria. Es claro que α es igual a N veces σ la sección eficaz de absorción, y cuando se le escribe en función de la energía adquiere la siguiente forma

$$\alpha_{m \rightarrow k}(E) = N\sigma_{m \rightarrow k} = \frac{4\pi^2 e^2}{3c} N |r_{km}|^2 \omega_{km} S_{km}^a(E) \quad (25)$$

La intensidad de una transición podría expresarse en términos de su sección eficaz total de absorción como en la expresión (21) o por su tiempo de decaimiento dada por ecuación (19), pero un parámetro comúnmente usado es la "intensidad de oscilador", una cantidad adimensional. Esta cantidad históricamente proviene de una comparación del cálculo de propiedades ópticas clásica y cuánticamente. Clásicamente la polarizabilidad de un oscilador de frecuencia ω está dada por $e^2/m\omega^2$. Luego entonces la polarizabilidad a baja frecuencia para un átomo clásico en estado m , poseyendo una serie de osciladores de frecuencia ω_{km} con intensidad f_{mk} cada uno, sería

$$u_{cl} = \sum_k \frac{e^2 f_{mk}}{m\omega_{km}^2} \quad (26)$$

y de manera cuántica, por teoría de perturbación, la polarizabilidad de un átomo sería

$$u_{qm} = 2 \sum_k \frac{e^2 |r_{km}|^2}{3(E_k - E_m)} \quad (27)$$

Al comparar las expresiones (26) y (27), se define un número "efectivo" de osciladores con frecuencia ω_{km} es decir, la intensidad de oscilador f_{mk} es

$$f_{mk} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{km} |r_{km}|^2 \quad (28)$$

La utilidad de esta expresión, en el estudio de las propiedades ópticas es realizada por teoremas que consideran la intensidad total de oscilador. Por ejemplo, en el caso de un átomo hidrogenoide (o bien un centro), la "regla de la suma-P" considera la forma particularmente simple [4] $\sum_k f_{km} = 1$. Existen teoremas análogos para sistemas más complejos y son de considerable valor en manipulaciones teóricas.

Ahora considerando f_{mk} para la expresión (25), el coeficiente de absorción adquiere la forma

$$\alpha_{km}(E) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} N f_{km} S_{km}(E) \quad (29)$$

En la práctica se hacen varias simplificaciones; los centros de absorción se encuentran embebidos en un medio con índice de refracción n que depende de la energía, están situados de tal manera que no interactúan entre sí, absorben en longitudes de onda para las cuales la muestra es transparente, tienen una masa efectiva m^* y que actúa un campo eléctrico efectivo que induce la transición.

Si ϵ_0 es el campo eléctrico promedio en un cristal con simetría cúbica, la cantidad correspondiente a la razón del campo efectivo puede expresarse como sigue

$$\frac{\epsilon_{ef}}{\epsilon_0} = 1 + \frac{n^2 - 1}{3} + v \left(\frac{n^2 - 1}{3} \right)^2 + J + X + K \quad (30)$$

Los dos primeros términos constituyen la razón del campo local de Lorenz, y considera las correcciones de dipolo-dipolo; el siguiente término es el cuadrado a primera corrección de Lorenz; J representa una corrección para el traslape de las funciones de onda sobre los átomos vecinos; en X se consideran los efectos de intercambio, y K el efecto de interacciones dipolo-cuadrupolo y los multipolos. Los dos primeros términos representan una aproximación adecuada para la mayoría de los sistemas. En la expresión (30) el índice de refracción n aparece cuando dividimos la probabilidad de la transición inducida por el flujo correspondiente a un fotón por unidad de volumen del medio. Similarmente para la emisión, las propiedades del medio se ven involucradas. Considerando la aproximación de la ecuación (30) el coeficiente de absorción es

$$\alpha_{km}(E) = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} N f_{km} S_{km}(E) \quad (31)$$

y la sección eficaz de absorción integrada se puede expresar de la forma siguiente

$$\sum_{ab} = \left(\frac{\epsilon_{ef}}{\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n} \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} f_{km} \quad (32)$$

y de manera similar se puede expresar el tiempo de decaimiento específico de la expresión (19). En un caso ideal donde la razón de campo efectivo se conoce, la expresión (32) puede ser considerada como una expresión para la determinación experimental de la intensidad de oscilador de la transición $k \rightarrow m$. Alternativamente, ésta se puede usar como un método para "contar" centros. Ahora, el coeficiente de absorción integrado sobre las energías de la banda de absorción $\int \alpha_{km}(E) dE = N \sum_{ab}$ se puede escribir de la siguiente forma

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} N f_{km} \quad (33)$$

donde \bar{n} es el índice de refracción promedio y re-escribiendo la ecuación anterior

$$N f_{km} = \frac{nm^* c}{(n^2 + 2)^2 2\pi^2 e^2 \hbar} \int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE \quad (34)$$

y se llega a la expresión conocida como la fórmula de Smakula [5], pero la mayoría de las bandas de absorción son como Gaussianas así que la integral en (34) será

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \alpha_{km}(\max) H_{km} \quad (35)$$

donde $\alpha_{km}(\max)$ es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda medido en cm^{-1} y H_{km} es el ancho de la banda medida en electrón-volts a la mitad del máximo.

Al considerar el valor de la integral de (35) en la expresión (34) se tiene

$$N f_{km} \cong 0.87 \cdot 10^{17} cm^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{km}(\max) H_{km} \quad (36)$$

y n es el índice de refracción en el pico de la banda, N es la densidad de iones por cada cm^3 . Si la concentración, el índice n y la absorción óptica son medidos, se puede resolver la expresión (36) para f_{km} [6,7,8]. Similarmente, si f_{km} se conoce se puede determinar N . De hecho, en vista de las aproximaciones consideradas para obtener la derivación de estas ecuaciones, la presencia de f_{km} puede considerarse al menos parcialmente como un

parámetro casi empírico que ajustaría a los posibles errores, esto es, se prefiere determinar f_{em} via experimental para un sistema dado.

[1] J.M.Stone, *Radiation and Optics, Student edition New York (1963)*.

[2] L.I.Schiff, *Quantum Mechanics, Chap.XI, McGraw Hill New York (1968)*.

[3] D.L.Dexter, *Solid State Phys.6, 353(1958)*.

[4] A.S.Davydov, *Quantum Mechanics, Neo Press Michigan (1969)*.

[5] A.Smakula, *Z.Physic 59,603(1930)*.

[6] J.M.HernándezA.,W.K.Cory,J.RubioO, *Japanese Journal of Applied Physics,18, 533(1979)*.

[7] R.H.Silsbee, *Phys.Rev.103, 1675 (1975)*.

[8] C.J.Rauch, C.V.Heer, *Phys.Rev.105, 914(1957)*.

REFERENCIAS

1. N.F.Mott, R.W.Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Dover (1964).
2. J.Frenkel, Phys.Rev. 37, 1276 (1931).
3. R.J.Fuller en (J.H.Crawford, L.M.Slifkin), "Point Defects in Solids", Plenum Press (1972).
4. A.Brun, P.Dansas y F.Beniére, J.Phys.Chem.Solids 35, 249 (1974).
5. M.Piccirilli, G.Spinolo, artículo D60 de Colour Centres in Ionic Crystals, 1971 International Conference, Reading, Inglaterra.
6. J.S.Cook, J.S.Dryden, Proc.Phys.Soc. 80, 479 (1962).
- 7.a. Bannaghan, Hayman, P.L.Pratt, Pro. Seventh Internat. Symposium on the Reactivity of Solids. Bristol, Julio 1972.
- 7.b. A.Muñoz, E.Cabrera, H.Riveros, M.Patrón y J.Rubio O, Phys.Rev. B31, 8196 (1985)
8. G.Alzetta, P.R.Crippa y S.Santucci, II Nouvo Cimento, vol. XLII B, 100 (1966).
9. C.Bucci, R.Cappelletti, R.Fieschi, G.Guidi, L.Pirola, II Nuovo Cimento, sec.I, 4, 607 (1966).
10. F.J.López, F.Jaque, J.Fort, F.Agulló López, J.Phys.Chem.Sol. 38, 1101 (1977).
11. J.Hernández, H.Murrieta S, J.Rubio O, Sol.St.Comm. 39, 1061 (1981).
12. G.Aguilar, E.Muñoz, H.Murrieta S, S.R.W.Reynolds, L.A.Boatner, J.Chem.Phys. 60, 2915 (1973).
13. G.Aguilar, H.Murrieta S, J.Rubio O, E.Muñoz, J.Chem.Phys. 61, 2915 (1973).
14. A.Clark, R.Perez, R.Aceves, J.Hernández, J.Rubio O, Crys.Latt.Def. and Amorph.Mat. 14, 91 (1987).
15. A.Cordero-Barboa, O.Cano-Corona, A.Clavel, E.Orozco, J.Phys. C19, 7113 (1986).
16. E.Realo, S.Zazubovich, Phys.Stat.Sol. B57, 64 (1973).
17. C.Bucci, R.Fieschi, Phys.Rev.Letters 12, 16 (1964).

18. S.Ramos B, J.Hernández A, H.Murrieta S, J.Rubio O, F.Jaque, Phys.Rev.B31, 8164 (1985).
19. J.Rubio O, J.Hernández A, H.Murrieta S, S.Ramos B, Phys.Rev.B34, 5820 (1986), y J.Kowalczyk, J.Z.Damm, Acta Phys.Polonica 49, 713 (1976).
20. V.K.Jain, Phys.Stat.Sol. B44, 11 (1971).
21. C.J.Delbecq, A.K.Ghosh, P.H.Yuster, Phys.Rev. 151, 599 (1966).
22. C.J.Delbecq, Y.Toyazawa, P.H.Yuster, Phys.Rev. B9, 4497 (1974).
23. F.E.Williams, Adv. in Electron. 5, 137 (1953).
24. F.Agulló-López, Phys.Stat.Sol. 22, 483 (1967).
25. A.E.Hughes, D.Pooley, "Real Solids and Radiation", Wykeham Publications Lts. 1975.
26. P.D.Townsend, J.C.Kelly, "Colour Centres and Imperfections in insulators and Semiconductors", Sussex University Press (1973).
27. N.W.Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press (1969).
28. P.D.Townsend, J.C.Kelly, Phys.Lett. 25A, 673 (1967).
29. B.T.Kelly, "Irradiation Damage to Solids", Pergamon Press (1966).
30. R.Strumane, J.Nihoul, R.Gevers, S.Amelinckx (eds.), "The interaction of Radiation with Solids", Noth-Holland (1964).
31. C.J.Delbecq, A.K.Ghosh, P.H.Yuster, Phys.Rev. 151, 599 (1966) y 154, 797 (1967).
32. N. Itoh, M.Ikeya, en "Non-metallic Crystals" (1970).
33. M.Ikeya, Phys. Stat.Sol. B51, 407 (1972).
34. F.Fischer, Z.Physik 231, 293 (1969).
35. J.L. Pascual, F.Agulló-López, Crys.Latt.Defects 7 161 (1977).
36. W.Gebhardt, E.Mohler, Phys.Stat.Sol. 14, 149 y 15, 255 (1966).
37. C.J.Delbecq, W.Hayes, P.H.Yuster, Phys.Rev. 121, 1043 (1961).
38. E.Sonder, W.A.Sibley en "Point Defect in Solids", (Ed. J.H.Crawford y L.M.Slifkin), Plenum Press (1972).

39. W.Kanzing, J.Phys.Chem.Solids 17, 80 (1960).
40. F.J.Keller, R.B.Murray, M.M.Abraham, R.A.Weekes, Phys.Rev. 154, 812 (1967).
41. R.B.Murray, F.J.Keller, Phys.Rev. 153, 993 (1967).
42. F.J.Keller, R.B.Murray, Phys.Rev. 150, 670 (1966).
43. C.J.Delbecq, B.Smaller, P.H.Yuster, Phys.Rev. 111, 1235 (1958).
44. J.L.Bass, R.L.Mieher, Phys.Rev. 175, 421 (1968).
45. I.Bass, R.Mieher, Phys.Rev. 175, 421 (1968).
46. Yu.S.Gromovoi, V.G.Grachev, V.V.Tesienko, G.Korradi, Sov.Phys.Solid State 16, 1177 (1974).
47. A.A.Elango, T.N.Nurakhmetov, Phys.Stat.Sol. B78, 529 (1974).
48. F.J.López, J.M.Cabrera, F.Agulló-López, J.Phys. C12, 1221 (1979).
49. W.Kanzing, Phys.Rev.Lett. 4, 117 (1960).
50. M.H.Cohen, W.Kanzing, T.O.Woodruff, Phys.Rev. 108, 1096 (1957); J.Phys.Chem.Solids 11, 120 (1959).
51. A.N.Jette, F.J.Adrian, Phys.Rev.Lett. 43, 1119 (1979).
52. W.Kanzing, Phys.Rev. 99, 1890 (1955).
53. M.Saidoh, N.Itoh, Phys.Stat.Sol. B72, 709 (1975).
54. D.Schoemaker, J.de Physique 37, C7-63 (1976).
55. N.Itoh, Crystal Latt.Deff. 3, 115 (1972).
56. M.Aguilar, F.Jaque, F.Agulló-López, J.de Physique, 41, C6-341 (1980).
57. J.J.Markham, "F-centers in Alkali Halides", Academic Press (1966).
58. J.D.Comins, B.O.Carragher, J. de Physique 41, C6-166 (1980).
59. D.Pooley, Proc.Phys.Soc. 87, 245 y 257 (1966) y D.Pooley, W.A.Runciman, J.Phys. C3, 1815 (1970).
60. F.J.Keller, F.W.Patten, Solid State Comm, 7, 1603 (1969).

61. C.B.Lushchik, G.G.Ludya, M.A.Elango, *Sov.Phys.Sol.State* 6, 1789 (1965).
62. F.T.Goldstein, *Phys.State.Sol.* 20, 379 (1967).
63. A.Smakula, *Z.Physik* 63, 762 (1930).
64. T.P.Hall, D.Pooley, P.T.Wedepohl, *Proc.Phys.Soc.* 83, 635 (1964).
65. C.B.Lushchik, G.K.Vale, E.R.Ilmal, N.S.Rooze, A.A.Elango, M.A.Elango, *Optics and Spectroscopy*, 21, 377 (1966).
66. J.H.Crawford, *Adv.in Physics* 17, 93 (1968).
67. W.Kanzing, T.O.Woodruff, *J.Phys.Chem.Solids* 9, 70 (1958).
68. W.D.Compton, C.C.Klich, *Phys.Rev.* 110, 349 (1958).
69. J.S.Nadeau, *J.Appl.Phys.* 33, 3480 (1962).
70. J.S.Nadeau, *J.Appl.Phys.* 34, 2248 (1963).
71. J.S.Nadeau, *J.Appl.Phys.* 35, 1248 (1964).
72. W.A.Sibley, E.Sonder, *J.Appl.Phys.* 34, 2366 (1963).
73. W.A.Sibley, J.R.Russell, *J.Appl.Phys.* 36, 810 (1965).
74. R.Balzer, H.Peisl, W.Waidelich, *Phys.Stat.Sol.* 28, 207 (1968) y *Phys.Lett.* 27A, 31 (1968).
75. L.W.Hobbs, A.E.Hughes, D.Pooley, *Phys.Rev.Lett.* 29, 234 (1972).
76. D.Pooley, *Solid State Comm.* 3, 241 (1965), y *Proc.Phys.Soc.* 87, 245 (1966).
77. R.Smoluchowski, O.W.Lazareth, R.D.Hatcher, G.J.Drenes, *Phys.Rev.Letters* 27, 1288 (1971).
78. D.Pooley, R.D.Hatcher, *Bull.Am.Phys.Soc.* 15, 340 (1970).
79. Y.Suzuki, M.Okumura, M.Hirai, *J.Phys.Soc.Japan* 47, 184 (1979).
80. M.Ueta, Y.Kondo, M.Hirai, J.Yoshinari, *J.Phys.Soc.Japan* 26, 1000 (1969).
81. P.B.Still, D.Pooley, *Phys.Stat.Sol.* 32, K147 (1969).
82. D.J.Elliot, P.D.Townsend, *Phil.Mag.* 23, 261 (1970) y 23, 249 (1971).

83. A.Schmid, P.Braunlich, P.K.Rol, Phys.Rev.Letters 35, 1382 (1975).
84. P.D.Townsend, J.Phys. C6, 961 (1973).
85. P.D.Townsend, Solid State Phys. 6, 961 (1971).
86. N.Itoh, J.de Physique 12, C7-27 (1976).
87. E.Sonder, Phys.Rev. B2, 4189 (1970).
88. J.L.Alvarez Rivas, J.Phys. C3-1242 (1970).
89. R.B.Murray, H.B.Dietrich, F.J.Keller, J.Phys.Chem.Solids 31, 1185 (1970).
90. N.Itoh, A.M.Stoneham, H.Harker, J.Phys. C10, 4197 (1977).
91. E.Sonder, Phys.Rev. B5, 3259 (1972).
92. N.Itoh, Crystal Latt.Defects 3, 115 (1972).
93. T.L.Gilbert, Lecture notes for the NATO Summer School, Ghent (1966).
94. A.M.Stoneham, "Theory of Defects in Solids", Clarendon Press (1975).
95. M.N.Kabler en "Point Defects in Solids", Cap.6, Plenum Press (1972).
96. T.L.Gilbert, A.C.Wahl, J.Chem.Phys. 55, 5249 (1971).
97. A.M.Stoneham, J.Phys. C7, 2476 (1974).
98. R.B.Murray, P.G.Bethers, Phys.Rev. 177, 1269 (1969).
99. M.J.Norgett, A.M.Stoneham, J.Phys. C3, L190 (1970).
100. R.B.Murray, H.B.Dietrich, F.J.Keller, J.Phys.Chem.Solids 31, 1185 (1970).
101. L.A.Pung, Yu.Khaldre, Bull.Acad.Sc.USSR 30, 1507 (1966).
102. D.Schoemaker, Phys.Rev. B7, 786 (1973).
103. F.J.Keller y colaboradores, Phys.Rev. 154, 812 (1967).
104. N.F.Mott, Trans.Faraday Soc. 34, 500 (1938).
105. G.H.Wannier, Phys.Rev. 52, 191 (1937).

106. J.E.Eby, K.J.Teegarden, D.B.Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959).
107. R.S.Knox, N.Inchauspé, Phys.Rev. 116, 1093 (1959).
108. A.J.Dekker, "Solid State Physics", Prentice-Hall Inc. (1962).
109. A.Z. von Hippel, Physik 101, 680 (1936).
110. J.P.Scott, J.H.Crawford Jr., Phys.Rev. B4, 639 (1971).
111. J.López F, H.Murrieta S, J.Hernández A, J.Rubio O, J.of Luminiscence 26, 129 (1981).
112. R.T.Williams, Semiconductors and Insulators 3, 251 (1978).
113. D.L.Dexter, R.S.Knox, "Excitons", Interscience publishers, John Wiley & Sons (1965).
114. K.S.Song, A.M.Stoneham, A.M.Harker, J.Phys. C80, 112 (1975).
115. T.Iida, Y.Nakaoka, J.P. von der Weid, M.A.Aegerter, J.Phys. C13, 983 (1980).
116. A.H.Harker, S.B.Lyon, A.Wasiela, Solid State Comm. 21, 1053 (1977).
117. J.Valbis, Latv. PSR Zinat Akad. Vest., Fizikas un Techniskoizinatu Srijā 2, 63 (1965).
118. M.N.Kabler, Phys.Rev. 136, A1296 (1964).
119. R.B.Murray, F.J.Keller, Phys.Rev. 137, A942 (1965).
120. R.G.Fuller, R.T.Williams, M.N.Cabler, Phys.Rev.Lett. 25, 446 (1970).
121. M.Ikezawa, S.Wakite, T.Kojima, M.Ueta, J.Phys.Soc.Japan 23, 138 (1967).
122. R.F.Wood, Phys.Rev. 151, 626 (1966).
123. A.I.Anselm, I.G.Lang, Phys.Stat.Sol. B80, 691 (1978).
124. A.Perez, J.Dabenos, C.Dupuy, Phys.Stat.Sol. A18, 189 (1973).
125. M.Luntz, P.E.Thompson, R.B.Murray, D.J.White, Rad.Eff. 31, 89 (1977).
126. F.T.Goldstein, Solid State Comm. 4, 621 (1966).
127. T.Hayashi, T.Ohata, S.Koshino, Solid State Comm. 17, 945 (1975) y Proc.Int.Conf. Color Centers in Ionic Crystals, Sendai, 29 (1974).
128. T.Hayashi, T.Ohata, S.Koshino, Solid State Comm. 18, 807 (1976).

129. G.Guillot, A.Nouailhat, E.Mercier, P.Pinard, J.Lumin. 12/13, 327 (1976).
130. A.Nouailhat, E.Mercier, G.Guillot, J.de Physique 37, C-7 492 (1976).
131. A.Nouailhat, G.Guillot, E.Mercier, Sol.Stat.Comm. 21, 725 (1977).
132. M.Aguilar, F.Jaque, J.M.Cabrera, J.Lumin. 17, 217 (1978).
133. E.A.Vasil'chenko, N.E.Lushchik, Ch.B.Lushchik, Soviet Physics Solid St. 12, 167 (1970).
134. R.Onaka, H.Mori, Y.Shoji, J.Phys.Soc.Japan 23, 836 (1967) y 24, 8111 (1968).
135. Y.Nakai, H.Nakagawa, M.Itoh, Inter.Confer. on Colour Centers in Ionic Crystal, B31, Reading, U.K. (1971).
136. M.Tomura, Y.Kaifu, M.Tomura, H.Nishimura y M.Tanaka en J.Phys.Soc.Japan 15, 1295 (1960); 15, 1508 (1960) y 28, 128 (1970) respectivamente.
137. K.Tanimura, T.Okada, Phys.Rev. B13, 1811 (1976)
138. Ch.Lushchik, J.Luminiscence 1, 590 (1970).
139. I.L.Kuusmann, P.Kh.Liblik, Ch.B.Lushchik, JETP Lett. 21, 72 (1975).
140. Petroff y colaboradores, Phys.Rev.Lett. 27, 1377 (1971).
141. F.J.Keller, R.B.Murray, Phys.Rev.Letters 15, 198 (1965).
142. P.D.Townsend, J.Phys. C:Sol.St.Phys. 9, 1871 (1976).
143. J.H.O.Varley, J.Nuclear Energy 1, 130 (1954); Nature 174, 886 (1954).
144. R.Smoluchowski, D.Wiegand, Disc.Faraday Soc. 31, 151 (1961).
145. D.L.Dexter, Phys.Rev.118, 934 (1960).
146. R.Klick, Phys.Rev.120, 760 (1960).
147. R.G.Fuller, "Point Defects in Solids" vol.1, (Ed. J.H.Crawford, L.M.Slifkin), Plenum Press (1972).
148. P.D.Townsend, F.Agulló-López, J. de Phys. 41, C6, 279 (1980).
149. F.Agulló-López, F.L.López, F.Jaque, Cryst.Latt.Def. and Amorph. Mat. 9, 227 (1982).
150. P.D.Townsend, "Sputtering by Particle Bombardment" vol.2, (Ed.R.Behrish), Springer

Verlag (1982).

151. E.Sonder, W.A.Sibley, "Point Defects in Ionic Solids" vol.1, (Eds. J.H.Crowford, L.M.Slifkin), Plenum Press (1972).
152. K.Suzuki, J.Phys.Soc.Japan 16, 67 (1961).
153. N.Kristianpoller, Z.Davidson, J.Phys. C:Sol.St.Phys. 5, 279 (1972).
154. P.D.Townsend, Nucl.Inst.Meth.Phys.Res. 197, 9 (1982).
155. J.D.Comins, B.O.Carragher, Phys.Rev. B24, 283 (1981).
156. S.W.S.McKeever, E.Lilley, J.Phys.Chem.Solids 43, 885 (1982).
157. S.Unger, M.M.Perlman, Phys.Rev. B10, 3692 (1974).
158. H.Murrieta S, J.Hernández A, J.Rubio O, Kinam 5, 75 (1983).
159. J.Hernández A, J.López F, H.Murrieta S, J.Rubio O, J.Phys.Soc.Jpn. 50, 225 (1981).
160. C.Zaldo, F.Agulló-López, J.Phys.Chem.Solids 44, 1099 (1983).
161. F.J.López, H.Murrieta S, J.Hernández A, J.Rubio O, Phys.Rev. B22, 6428 (1980).
162. D.K.Dawson, D.Fooley, Solid State Commun. 7, 1001 (1969).
163. S.Mysovsky, B.Rogalev, V.Chernov, Rad.Effects and Defects in Solids 134, 493 (1995).
164. B.A.Cruz-Vidal, K.Boning, G.Vogl, J.Phys.Chem. Solids 34, 1909 (1973).
165. J.Cape, G.Jacobs, Phys.Rev. 118, 946 (1960).
166. W.Fuchs, A.Taylor, Phys.Rev. B2, 3393 (1970).
167. K.Tanimura, M.Fujiwara, T.Okada, T.Suita, Phys.Lett. 50A, 301 (1974) y Phys.Letters 50A, 301 (1976).
168. D.Schoemaker, Phys.Rev. B3, 3516 (1971).
169. B.A.Cruz-Vidal, G.Vogl, J.Phys.Chem.Solids 34, 1355 (1973).
170. W.Hayes, J.W.Hodby, Proc.Roy.Soc. (London), A294, 359 (1966).
171. G.Kurz, W.Gebhardt, Phys.Stat.Sol. 7, 351 (1964).

172. R.Kink, G.Liiddja, Phys.Stat.Sol. 40, 379 (1970).
173. J.Rubio O, C.M.Flores, H.Murrieta S, J.Hernández A, Phys.Rev. B26, 4 (1982).
174. M.N.Kabler, D.A.Patterson, Phys.Rev.Lett. 19, 652 (1967).
175. M.Ikezawa, T.Kojima, J.Phys.Soc.Japan 27, 1551 (1969).
176. A.E.Purdy, R.B.Murray, Solid.State.Comm. 16, 1293 (1975).
177. A.Behr, H.Peisl, W.Waidelich, Phys.Lett. 24A, 379 (1967).
178. T.Timusk, W.Martienssen, Phys.Rev. 128, 1656 (1962); R.Onaka, I.Fujita, A.Fujuda, J.Phys.Soc.Japan 18 Suppl.II, 263 (1963); T.Timusk, Bull. Am. Phys.Soc. 1, 38 (1962).
179. D.E.Aboltin, V.J.Grabovskis, A.R.Kangro, Ch.Lushchik, A.A.O'Konnel-Bronin, I.K.Vitol, V.E.Zirap, Phys.Stat.Sol. A47, 667 (1978).
180. W.Kanzing, T.O.Woodruff, J.Phys.Chem.Solids, 9, 70 (1958).
181. M.Riggin, S.Radhakrishna, P.W.Whippey, Phys.Stat.Sol. A32, 711 (1975).
182. M.Riggin, S.Radhakrishna, P.W.Whippey, Phys.Stat.Sol. A37, 51 (1976).
183. J.A.Ghormley, H.A.Levy, J.Phys.Chem. 56, 548 (1952).
184. L.Landau, Physik Z.Sowjetunion 3, 664 (1933).
185. A.Halperin, A.A.Braner, E.Alexander, Phys.Rev. 108, 928 (1957).
186. A.Halperin, N.Kristianpoller, Ben-Zvi, Phys.Rev. 116, 1081 (1959).
187. P.D.Townsend, C.D.Clark, P.W.Levy, Phys.Rev. 155 (1967).
188. C.D.Clark, D.H.Newman, J.Phys. C2, 1726 (1969).
189. E.Panizza, Phys.Lett. 10, 37 (1964).
190. K.Teegarden, R.Weeks, J.Phys.Chem.Solids. 10, 211 (1959).
191. J.Fabrikat, E.Kotomin, J.Luminescence, 9, 502 (1975).
192. F.J.López, M.Aguilar, F.Agulló-López, Phys.Rev. B23, (1981).
193. K.Tanimura, T.Okada, T.Suita, Solid.Stat.Comm. 14, 107 (1974). K.Tanimura, T.Okada, Phys.Rev. B13, 1811 (1976).

194. K.Tanimura, T.Okada, J.Phys.Soc. Japan 43, 1982 (1977).
195. M.Jimenez de Castro, J.L.Alvarez Rivas, Phys.Rev. B19, (1979) y J.Phys. C, (1980).
196. M.Bohm, A.Scharmann, Z.Physik 225, 44 (1969).
197. W.Kanzing, J.Phys.Chem.Solids 17, 88 (1960).
198. M.Schlesinger, A.Halperin, Phys.Rev.Lett. 11, 360 (1963).
199. J.J.Pilloud, C.Jaccard, Phys.Stat.Sol. B92, 233 (1979).
200. J.M.Herreros, F.Jaque, J. Luminescence 18, 231 (1979).
201. R.Oggino, P.Scaramelli, Phys.Stat.Sol. 423 (1965).
202. C.J.Delbecq, A.K.Ghosh, P.H.Yuster 151, 599 (1966).
203. A.Nouailhat, R.Perrenoud, M.A.Aegerter, J.Rossel, J.Luminescence 6, 245 (1973).
204. C.J.Delbecq, W.Hayes, M.C.M.O'Brien, P.H.Yuster, Proc.Roy.Soc. (London), 271, 243 (1963).
205. K.Tanimura, T.Okada, Technol. Reports Osaka Univ. 27, 351 (1977).
206. A.M.Harris, J.H.Jackson, Hlth.Phys. 15, 457 (1968).
207. R.W.Christy, N.M.Johson, R.R.Wilbarg, J.Appl.Phys. 38, 2099 (1967).
208. C.C.Klick y col., J.Appl.Phys. 38, 3867 (1967).
209. J.H.Jackson, A.M.Harris, J.Phys. C3, 1967 (1970).
210. L.D.Miller, R.H.Bube, J.Appl.Phys. 41, 3687 (1970).
211. T.Nakajima, J.Phys. C4, 1060 (1971).
212. L.A. De Werd, R.P.White, R.G.Stang, T.G.Stoebe, J.Appl.Phys. 47, 4231 (1976).
213. H.J.Kos, S.Miene, Phys.Stat.Sol. A50, K165 (1978).
214. R.G.Fairchild, P.L.Mattern, K.Lengweiler, P.W.Levy, J.Appl.Phys. 49, 4512 (1978).
215. R.M.Grant, J.R.Cameron, J.Appl.Phys. 37, 3791 (1966).
216. G.C.Taylor, E.Lilley, J.Phys. C11, 587 (1978).

217. R.G.Fairchild, P.L.Mattern, K.Lengweiler, P.W.Levy, *J.Appl.Phys.* 49, 4523 (1978).
218. P.D.Townsend, G.C.Taylor, M.C.Wintersgill, *Rad. Effects* 41, 11 (1979).
219. G.Eggermont, R.Jacobs, A.Janssens, O.Segaert, G.Thielens, *Proc. 3rd.Int. Conf. Lum. Dos. (Riso, 1971)*.
220. M.C.Wintersgill, P.D.Townsend, *Rad. Effects* 38, 113 (1978).
221. F.Sagastibelza, J.L. Alvarez-Rivas, II Reunión Nacional del GEFES, Jaca (Huesca), Sep., (1979).
222. J.Corish, J.M.Quigley, C.R.A.Catlow, P.W.M.Jacobs, *J. de Phys.* 41, C6, 68 (1980).
223. C.R.A.Catlow, J.Corish, J.M.Quigley, P.W.M.Jacobs, *J. Phys.Chem.Solids*, 41, 231 (1980).
224. J.Corish, J.M.Quigley, P.W.M.Jacobs, *Phil.Mag.* A44, 13 (1981).
225. J.E.Strutt, E.Lilley, *Phys.Stat.Sol.* A33, 229 (1976).
226. S.Unger, M.M.Pperlman, *Phys.Rev.* B10, 3692 (1974).
227. S.Unger, M.M.Pperlman, *Phys.Rev.* B15, 4105 (1977).
228. F.Cusso, F.L.López, F.Jaque, *Cryst.Latt.Def.* 7, 225 (1978).
229. K.Suzuki, *J.Phys.Soc.Japan*, 16, 67 (1961).
230. J.H.Crawford, *J.Phys.Chem.Solids*, 31, 399 (1970).
231. P.M.W.Jacobs, "Ionic Conductivity in Mass Transport in Solids", (Ed. F.Beniére, C.R.A.Catlow), Plenum Press (1981).
232. R.G.Fuller, *Ionic Conductivity (Including Self Diffusion) en Point Defects in Solids*, vol.1, (Ed.J.H.Crawford, L.M.Slifkin), Plenum Press (1972).
233. R.G.Fairchild, P.L.Mattern, K.Lengweiler, P.W.Levy, *J.Appl.Phys.* 49, 4512 (1978).
234. S.W.S.McKeever, *Radiation Protection Dosimetry*, 8, 3 (1984).
235. A.H.Harris, J.H.Jackson, *J.Phys. D:Appl.Phys.* 3, 624 (1970).
236. P.D.Townsend, K.Ahmed, P.J.Chandler, S.W.S.McKeever, H.J.Withlow, *Radiat.Eff.* 72, 245 (1983).

237. F.Sagastibelza, J.L.Alvarez-Rivas, J.Phys. C:Sol.St.Phys. 14, 1873 (1981).
238. A.Kithara, S.Harasawa, Radiat.Protect.Dosim. 6, 21 (1984).
239. S.W.S.McKeever, Radiat.Protect.Dosim. 6, 49 (1984).
240. Y.S.Horowitz, Radiat.Protect.Dosim. 6, 17 (1984).
241. G.C.Taylor, E.Lilley, J.Phys. D:Appl.Phys. 15, 1253 (1982).
242. S.W.S.McKeever, J.Appl.Phys. (1984).
243. H.J.Paus, K.M.Strohm, J.Phys. C:Sol.St.Phys. 13, 57 (1980).
244. D.W.Cooke, J.F.Rhodes, J.Appl.Phys. 52, 4244 (1981).
245. D.W.Cooke, Appl.Phys. 49, 4206 (1978).
246. G.C.Taylor, E.Lilley, J.Phys. D:Appl.Phys. 11, 567 (1978).
247. N.Vana, G.Ritzinger, Radiat.Protect.Dosim. 6, 29 (1984).
248. S.W.S.McKeever, Phys.Stat.Sol. A62, 331 (1980).
249. S.W.S.McKeever, Nucl.Inst.Meth. 175, 19 (1980).
250. G.Bonfiglioli, P.Bronetto, C.Cortese, Phys.Rev. 114, 951 (1959) y 956 (1959).
251. J.J.Hill, P.Schwed, J.Chem.Phys. 23, 652 (1955).
252. A.Halperin, A.Braner, A.Ben-Zvi, N.Kristianpoller, Phys.Rev. 117, 416 (1960).
253. Y.Murti, K.R.Murthy, J.Phys. C5, 2827 (1972).
254. V.Ausin, J.L.Alvarez Rivas, J.Phys. C5, 82 (1972).
255. V.Ausin, J.L.Alvarez-Rivas, Phys.Rev. B6, 4828 (1972).
256. V.Ausin, J.L.Alvarez-Rivas, J.Phys. C7, 2255 (1974).
257. J.L.Alvarez Rivas, V.Ausin, J.Phys. C5, 82 (1972).
258. E.R.Hodgson, A.Delgado, J.L.Alvarez-Rivas, Phys.Rev. B18, 2911 (1970).
259. J.M.Herreros, F.Jaque, Phys.Stat.Sol. B83, K21 (1977).

260. P.L.Mattern y col., Phys.Rev.Lett. 24, 1287 (1970).
261. S.C.Jain, P.C.Mehendru, Phys.Rev. 140, A957 (1965).
262. V.Ausin, J.L.Alvarez-Rivas, J.Phys. C10, 1089 (1977).
263. A.Roscon, J.L.Alvarez-Rivas, J.Phys. C11, 1239 (1978).
264. J.L.Alvarez-Rivas, J. de Physique 41, C-6 353 (1980).
265. J.Weiss, Nature 153, 748 (1944).
266. I.G.Draganic, Z.C.Draganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press (1971).
267. Farhatziz, M.A.J.Rodgers, "Radiation Chemistry, Principles and Applications", VCH Publishers Inc. (1987).
268. A.K.Pikaev, "Pulse Radiolysis of Water and Aqueous Solutions", (Ed.E.J.Hart), Indiana University Press (1967).
269. H.Fricke, S.Morse, Am.J.Roentgenol 18, 430 (1927); Phil.Mag. 7, 129 (1929); H.Fricke, E.J.Hard, J.Chem.Phys. 3, 60 (1935).
270. H.Fricke, E.J.Hard, "Radiation Dosimetry", vol.II (Ed. F.H.Attix, W.C.Roesch), Academic Press (1966).
International Commission on Radiation Units and Measurements. Rep.34, ICRU, Washington D.C. (1982).
271. ASTM E1026-84. "Standar Method for Using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water", Annual Book of ASTM 12.02, 630 (1990).
272. J.W.T.Spinks, R.J.Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons (1976).
273. C.J.Hochanadel, J.Phys.Chem. 56, 587 (1952).
274. F.W.Billmeyer, "Texbook of Polymer Science", John Wiley (1984).
275. P.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press (1953).
276. L.H.Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons (1985).
277. (Ed. Malcolm Dole), "The Radiation Chemistry of Macromolecules", vol.I, Academic Press (1972).

278. I.I.Perepechko, "An Introduction to Polymer Physics", Mir Publishers (1981).
279. C.David, F.Debie, P.Pastiels, G.Geuskens, Rad.Phys.Chem. 11, 275 (1978); Makromolek. Chem. 176, 3493 (1975).
280. ASTM E1261-88. "Standar Guide for Selection and Application of Dosimetry Systems for Radiation Processing of Food", Annual Book of ASTM 12.02, 794 (1988).
281. IAEA-SM-272/28, pág.373 de "Proceedings of an International Symposium on High-Dose Dosimetry", Vienna, 8-12 October (1984).
282. I.Boustead, A.Charlesby, Proc.Roy.Soc.London A316, 291 (1970).
283. I.Boustead, A.Charlesby, Eur.Polym.J. 3, 459 (1967).
284. V.V.Generalova, M.N.Gurskii, A.K.Pikaev, Rad.Phys.Chem. 25, 719 (1985).
285. A.Miller, Rad.Phys.Chem. 25, 777 (1985).
287. V.G.Nikol'skii, N.Ya.Buben, Dokl.Akad.Nauk, SSSR 147, 134 (1960); (Proc.Acad.Sci.USSR, Phys.Chem. 134, 827 (1960)).
288. M.Magat, J.Chim.Phys. 63, 142 (1966).
289. R.H.Partridge, J.Polym.Sci. A3, 2817 (1965), J.Chem.Phys.52, 1277 (1970).
290. R.J.Fleming, J.Polym.Sci. A-2 6, 1283 (1968).
291. M.V.Afimov, V.G.Nikol'skii, N.Ya.Buben, Kinet.Katet. 5, 268 (1964); (Kinet.Catal. 5, 238 (1964)).
292. Y.Doyle, Technical Paper No.9, Second Gamma Processing Seminar 12-15 May 1980, Atomic Energy of Canada Limited. Ottawa, Canada.
293. J.Rubio O, H.Murrieta S, E.Muñoz P, J.Boldú O, J.Chem.Phys. 62, 1197 (1974).
294. F.Cussó, J.García Solé, H.Murrieta S, J.Rubio O, F.J.López, Cryst.Latt.Def. and Amorph.Mat. 32, 99 (1983).
295. F.Agulló-López, Phys.Stat.Sol. 22, 483 (1967).
296. J.R.Cameron, N.Suntharalingam, G.N.Kenney, "Thermoluminescent Dosimetry", Madison University of Wisconsin Press (1968).
297. J.R.Cameron, D.W.Zimmerman, W.Bland, "Thermoluminescence Dosimetry", (Ed. F.H.Attix) Washington D.C. (1966).

298. E.Cruz Z, J.Rangel, pp.217-221 de Memorias del V Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana y XIV Reunión de Trabajo de la Sociedad Mexicana de Seguridad Radiológica, Nov. 20-23 (1994).
299. E.Cruz Z, H.Carrasco A, J.López E, Reporte Interno del ININ, No. IRR.CA-46, Mayo (1996).
300. C.Zaldo, J.García Solé, F.Agulló-López, Phys.Chem.Solids 43, 837 (1982).
301. (Ed. Y.S.Horowitz), "Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry", vol. I,II, CRC Press (1984).
302. S.W.S.McKeever, "Thermoluminescence of Solids", Cambridge University Press (1985).
303. V.K.Jain, Radiat.Prot.Dosim. 1, 141 (1982).
304. H.W.Julius, G.Planque, Radiat.Prot.Dosim. 6, 253 (1984).
305. J.Rubio O, H.Murrieta S, Rev.Mex. de Física 30, 1-39 (1983).
306. J.L.Pascual, J.M.Cabrera, F.Agulló-lópez, Solid State Comm. 19, 917 (1976).
307. R.Muccillo, J.Rolfe, Phys.Status Solidi b61, 579 (1974).
308. C.Medrano P, S.Ramos B, J.Hernández A, H.Murrieta S, C.Zaldo, J.Rubio O, Physical Review B32, 6837 (1985).