

00582
5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

**INFLUENCIA DE IONES HALOGENUROS EN CRISTALES MIXTOS KCl-KBr
IMPURIFICADOS CON PLOMO DIVALENTE BAJO RADIACION GAMMA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA



**Ciencias
Químicas**

ASESOR: Dr. SERGIO RAMOS BERNAL AÑO: 2003

1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los doctores Claudio Furetta (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, y Universidad de Roma "La Sapienza", Italia), Héctor Murrieta Sánchez (Instituto de Física UNAM), Guillermina Burillo Amezcua (Instituto de Ciencias Nucleares UNAM), Javier Vitela Escamilla (Instituto de Ciencias Nucleares UNAM), María Elena Villafuerte Castrejón (Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM), Isabel Gamboa de Buen (Instituto de Ciencias Nucleares UNAM) y Juan Manuel Navarrete Tejero (Facultad de Química UNAM). Por los valiosos comentarios en la revisión de esta tesis y haber aceptado formar parte del Jurado de mi examen doctoral.

A quienes integraron mi Comité Tutorial durante mis estudios de doctorado, los doctores Héctor Murrieta Sánchez (IF UNAM), Alicia Negrón Mendoza (ICN UNAM), José Jiménez Mier y Terán (ICN UNAM), y especialmente al doctor José Manuel Hernández Alcántara (IF UNAM), les agradezco las sugerencias y discusiones durante el desarrollo del proyecto de tesis, así como en la preparación del manuscrito de este trabajo.

También agradezco los comentarios de los doctores Enrique Camarillo García (IFUNAM) y Manuel Navarrete Tejero (FQ UNAM), por haber aceptado formar parte de mi Comité Tutorial Ampliado para la evaluación final de los resultados del proyecto que finalmente conformó este trabajo de tesis. Al Dr. Sergio Ramos Bernal, del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, por la sugerencia del tema del proyecto de tesis doctoral y las discusiones durante el trabajo.

Mi especial agradecimiento al grupo de estado sólido del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. En particular a los doctores Valery Chernov, Thomas M. Píters, Rodrigo Meléndrez Amavizca, y de manera destacada al doctor Marcelino Barboza Flores quien más soportó mis estancias de trabajo. Les agradezco enormemente la colaboración fructífera y la disposición de los equipos de laboratorio que permitieron realizar las mediciones importantes de luminiscencia estimulada térmicamente en 3D y blanqueo óptico, así mismo por las útiles sugerencias y discusiones durante el desarrollo de este trabajo.

Las mediciones que se presentan en esta tesis, se realizaron en el Laboratorio de Dosimetría e irradiadores gamma de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Así también en el Laboratorio de Estado Sólido del Instituto de Física UNAM, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones de Materiales UNAM, y en el Laboratorio de Estado Sólido del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

Agradezco especialmente al Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, la oportunidad de realizar y terminar esta tesis doctoral en sus instalaciones, así como el apoyo brindado para lograr las mediciones experimentales en la Universidad de Sonora.

También reitero mis agradecimientos a todos que de alguna manera intervinieron facilitando equipos y materiales para el logro exitoso de esta tesis: Magdalena Sierra, Sandra Rosas y María de la Luz Escamilla por el apoyo de la información de las referencias bibliográficas, Antonio Ramírez por el apoyo en cómputo, Francisco García por auxiliar en la seguridad de las fuentes radiactivas, José Rangel y Salvador Ham por el apoyo en el taller especializado de equipo experimental, del ICN UNAM. A José Apuleyo Hernández del IIM UNAM, por el apoyo en el difractograma de rayos X de los cristales. A mis compañeras de estudio Yamilet Rodríguez del Centro de Investigación en Energía UNAM y Elsi Mejía Uriarte del Centro de Instrumentos UNAM por la ayuda en la detección de señales acústicas de los cristales.

RESUMEN

En esta tesis se estudia la participación de iones halógeno en las propiedades de cristales mixtos impurificados y se analiza el daño generado en ellos debido a la radiación gamma. De estos cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x \cdot Pb^{2+}$ se analizaron distintas composiciones ($x = 0.02, 0.5, 0.35, 0.65, 0.85$ y 0.98) incluyendo los extremos impurificados $KCl:Pb^{2+}$ y $KBr:Pb^{2+}$. Este trabajo contribuye a la discusión de la influencia de los iones de Br^- y Cl^- en las propiedades tales como la generación de centros F y la luminiscencia de los cristales mixtos. Cabe decir que el proceso de formación de los defectos mediante la interacción de la radiación ionizante con los medios cristalinos no ha sido comprendido completamente. Para lograr una mejor comprensión se ha impurificado adicionalmente el cristal mixto mencionado anteriormente con cationes de plomo divalente, a los que llamaremos "impureza" en esta tesis, con el fin de investigar las propiedades ópticas del medio mediante la formación de centros F generados por la interacción de la radiación gamma con la impureza de Pb^{2+} . Para complementar el análisis sobre la participación de los defectos formados en el cristal por la radiación, también se utilizó el fenómeno de luminiscencia estimulada por calor, fotoluminiscencia y blanqueo óptico de la banda F. Por lo que el objetivo principal de las actividades de investigación fue enfocado a estudiar las propiedades ópticas y luminiscentes bajo la influencia de la radiación gamma en el cristal. Se obtuvieron las curvas de coloración de las distintas composiciones del cristal mixto impurificado y su dependencia a distintas razones de dosis generadas por fotones gamma. Los resultados muestran la participación importante de los halógenos dependiendo de la composición del cristal, la impureza óptica Pb^{2+} introducida es relevante para el mecanismo de daño producido en el sistema cristalino mixto y permite exhibir propiedades luminiscentes que llevan a una discusión más completa contribuyendo al entendimiento de los mecanismos de daño causado y las propiedades de los cristales de halogenuros alcalinos impurificados.

ABSTRACT

The mixed single crystals $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Pb}^{2+}$ at different composition ($x = 0.02, 0.5, 0.35, 0.65, 0.85, 0.98$), including KCl:Pb^{2+} and KBr:Pb^{2+} single crystals, were studied. This alkali halides crystals was exposed to gamma radiation at high dose rate (3.22, 5.72, 12.88 kGy/h) in order to elucidate the behaviour of the alkali halides ions Br- and Cl- into the crystals, also the roll of the impurity Pb^{2+} in the host crystal. The main attention was focused by the behaviour of the F-center generated by gamma photon at facility irradiator in the Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Also the thermally stimulated luminescence (thermoluminescence) of the mixed crystal was analyzed. The A band, associated to Pb^{2+} , shows a strongly dependency of the crystal composition, while the coloration depends of the doses at room temperature. This behaviour are in agreement with the trap model for complementary defect F-centers. These crystals shows a very interesting and complex emission spectrum (TL in 3D) that it is useful in understanding the defects generated by ionizing radiation. The correlation between the coloration curves and luminescence emission, suggest that the optical impurity Pb^{2+} has a important participation for stabilized the damage mechanism for F-center formation. The glow curves emitted, at low dose (2-140 Gy), from this mixed crystals may also be suitable as detector of ionizing radiation. Optical and thermoluminescence measurements was successful for the analysis in this study.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. PARTICIPACION DE DEFECTOS E IMPUREZAS EN HALOGENUROS ALCALINOS	5
1. Defectos en halogenuros alcalinos: vacancias, intersticiales e impurezas	5
2. Agregación dipolar y solubilidad de impurezas	9
3. Efecto de los tratamientos térmicos	11
CAPITULO II. PROPIEDADES OPTICAS DEL Pb^{2+} EN HALOGENUROS ALCALINOS	12
A. Defectos iónicos ópticamente activos	12
1. Niveles de energía del ion en la red y teoría del campo cristalino	14
2. Interacción del ion con la red y diagrama de configuraciones	16
B. El Pb^{2+} en cristales halogenuros alcalinos y propiedades ópticas	20
1. Influencia de iones halógenos Cl^- y Br^- en las propiedades ópticas del Pb^{2+}	22
2. Efectos de la radiación ionizante en impurezas	25
3. Procesos de daño por radiación	26
4. Mecanismos de formación de defectos	29
CAPITULO III. GENERACION DE CENTROS F Y LUMINISCENCIA EN CRISTALES MIXTOS $KCl_{1-x}Br_x$	44
1. Defectos en los cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x$	44
2. Modelos de formación de defectos y centros F	48
3. Emisión luminiscente estimulada térmicamente	53
CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
1. Preparación de muestras $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$	63
2. Difractograma de la solución sólida $KCl-KBr:Pb^{2+}$.	65
3. Tratamiento térmico	67
4. Absorción óptica	67
5. Luminiscencia estimulada	69
6. Irradiación de muestras	70
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
1. Participación de halógenos en los mecanismos de producción de daño: Estudio de la coloración del cristal mixto $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$	73
2. Emisión luminiscente estimulada térmicamente de cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$	82
3. Comportamiento de emisión espectral y blanqueo óptico de los cristales mixtos	94
4. Emisión luminiscente estimulada térmicamente a dosis bajas en $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$	114
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	124
REFERENCIAS	128

OBJETIVOS

Con el interés de comprender mejor las propiedades de los cristales de halogenuros alcalinos dopados, en esta tesis se investigó el cristal mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (x es la fracción molar) impurificado con el ion divalente Pb^{2+} . La participación de los iones de halógeno y la generación de daño por la radiación en el cristal, se analizó mediante la formación de centros F en el cristal mixto impurificado con plomo divalente, donde la impureza juega el papel de una sonda óptica para el estudio. Así también se obtuvieron sus propiedades de luminiscencia que se correlacionan para una mejor explicación del proceso del daño en este cristal que fue mezclado a distintas composiciones del KCl y del KBr.

Nos propusimos investigar la participación de los halógenos y su influencia en la coloración introduciendo una impureza como el Pb^{2+} en la matriz mixta, con diferentes composiciones de la mezcla, y además cómo depende también esta coloración con la razón de dosis.

Las actividades del trabajo fueron enfocadas a analizar sus propiedades ópticas principalmente con el fin de que ayude a dilucidar procesos tales como el daño por radiación. Estudiar la evolución de la coloración del cristal expuesto a distintas dosis y razones de dosis distintas de fotones gamma buscando posibles mecanismos de la formación de centros de color en el sistema cristalino bajo estudio y propiedades posibles de luminiscencia. La motivación de este estudio partió de la intención de entender los mecanismos básicos de los defectos generados por la interacción de la radiación en este cristal mixto, y alentados también por las posibilidades de uso de los centros F en láseres de centros de color y utilidad como memorias ópticas de halogenuros alcalinos impurificados.

ANTECEDENTES

La importancia de estudiar los cristales de halogenuros alcalinos de forma sistemática (1-3), radica en que son estructuras relativamente simples y tienen la gran ventaja de que sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y magnéticas (4-6) se pueden modificar sensiblemente, ya sea incorporando átomos en la red en forma de aniones o cationes, o también por defectos producidos por la radiación ionizante (7-11).

Se han realizado trabajos hacia el entendimiento de los mecanismos de generación del daño en matrices cristalinas de halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes, como por ejemplo el Eu^{2+} . Se les ha encontrado eficientes en la emisión de luz y se ha propuesto que esta propiedad puede estar asociada en la recombinación de centros F con los iones intersticiales inducidos por la radiación (12). Los centros F son uno de los defectos producidos en un cristal al interaccionar con él la radiación ionizante, en éste un electrón es atrapado en una vacancia de red formando así el mencionado centro.

Hay un antecedente reciente a este trabajo, en un sistema NaCl:Pb^{2+} que investigamos (13,14) se encontró que la impureza sufría agregación y presentaba un cambio rápido en la valencia $2+$ del plomo y que a su vez influía sobre el comportamiento del mecanismo de formación de los centros F, y el comportamiento sugería que éste podría depender de la dosis así como de la historia térmica del cristal. También ha llamado la atención el problema de transferencia de energía entre impurezas (15-20) dentro de las estructuras de los halogenuros alcalinos debido a que pueden llegar a ser útiles como dispositivos que permitan la conversión de luz no visible en visible, pero este problema aún no está claro en los cristales de halogenuros alcalinos mixtos.

Adicionalmente resulta importante señalar que los defectos, presentes originalmente o inducidos, en los halogenuros están relacionados directamente con las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y magnéticas, éstas se pueden ver modificadas sensiblemente por la introducción de impurezas catiónicas divalentes en la estructura cristalina y que permiten estudiar ciertas propiedades de una red cristalina conformada por iones distintos. La contribución de este trabajo es que la información que se obtenga de las propiedades ópticas y la identificación de posibles cambios en la estructura de las emisiones luminiscentes mediante curvas de brillo, ayudarán a entender algunos procesos sobre la generación de defectos y la participación de la impureza Pb^{2+} en la emisión luminiscente, así también la participación sobresaliente de las proporciones de los iones del cloro y bromo en las propiedades del cristal mixto.

INTRODUCCION

En esta tesis se investiga la influencia de iones de halógeno mezclados en una red cristalina, mediante sus propiedades ópticas y de emisión luminiscente estimulada térmicamente. En este cristal mixto se han producido defectos mediante la absorción de la radiación ionizante, y se ha utilizado al ion plomo divalente como impureza en la matriz cristalina para llevar al cabo los estudios del cristal de halogenuro alcalino. De los defectos producidos al interaccionar la radiación ionizante gamma con este cristal mixto, está principalmente la formación de los centros F cuyo desarrollo permite determinar las curvas de coloración utilizando espectrofotometría de la radiación visible.

El entender la participación de los iones de halógeno en los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Pb}^{2+}$ bajo el efecto de la radiación ionizante puede llevar a una mayor comprensión de las propiedades de los halogenuros alcalinos, y también mejorar el conocimiento de las posibles aplicaciones que como detectores de radiación puedan tener. Los efectos de la radiación en los sólidos pueden verse como defectos producidos, y estos pueden ser clasificados como átomos desplazados o bien una configuración electrónica alterada. Estas dos formas de daño no son independientes una de otra, pues una configuración electrónica alterada afectará la posición de átomos vecinos y viceversa, por consiguiente, es necesario lograr una mayor comprensión de los defectos en estos cristales mixtos para apreciar cuales propiedades son afectadas cuando ellos son expuestos a la radiación ionizante.

En particular un defecto típico en estos cristales mixtos producido por la radiación ionizante es manifestado como un centro de color o centro F, que consiste de una vacancia de anión con un electrón atrapado. El efecto de radiación electromagnética es principalmente la excitación del sistema electrónico del sólido, en particular el daño principal de los rayos gamma de 1 MeV es vía efecto Compton. Nuestra principal suposición está en que los mecanismos de participación de los iones de halógeno son vía recombinaciones y también participan de manera importante los defectos puntuales en los que se incluyen vacancias en la red y átomos intersticiales. Esos defectos son producidos principalmente por la interacción de la radiación gamma con el cristal

y tratamos de correlacionarlos con los cambios que se observan en las propiedades ópticas y emisiones luminiscentes.

El efecto de la coloración puede ser fuertemente influenciado por iones impurezas tales como los iones divalentes que sustituyen al metal monovalente en el halogenuro alcalino (21). Algunas de estas impurezas pueden cambiar sus estados de valencia durante la irradiación y complicar aún más la producción de centros F (22). Por consiguiente las excitaciones generadas por la radiación producen centros F que pueden dar lugar a cambios en el estado de distribución de cargas de la impureza.

La excitación electrónica induce una transferencia de energía del electrón a la red que puede llevar a la formación de defectos. Es relativamente fácil producir vacantes e intersticiales en los halogenuros alcalinos por rayos gamma, y se supone que también con luz ultravioleta de energía cercana a la banda de 5-10 eV. El daño inducido involucra un proceso primario de formación de pares electrón-hueco, generando los centros F y huecos auto-atrapados llamados centros H en el halogenuro alcalino. Afortunadamente puede medirse el desarrollo de los centros F en las distintas composiciones del cristal mixto, el proceso de recombinación que creemos es entre los átomos de halógeno intersticiales inducidos por la radiación gamma con los centros F, donde la impureza juega un papel importante en la estabilización del daño generado, esa recombinación de defectos puede detectarse mediante luminiscencia estimulada térmicamente.

En este trabajo, se ha medido el daño generado por la radiación ionizante mediante la concentración de centros de color de diverso tipo estabilizada en los cristales, y la emisión estimulada térmicamente asociada al material lo que permite iniciar un estudio de los mecanismos de generación de daño en los cristales mixtos impurificados con iones divalentes, como es el caso de interés del mixto $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$ en esta tesis.

Los procesos de generación de daño en halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes, ha sido un tema extensamente estudiado cuando se usa radiación ionizante (23,24). En nuestro caso, es necesario indicar la participación de los pares de impureza-vacancia (IV) en el proceso secundario que es la estabilización del par F-H generado, lo que da lugar a las diferentes etapas de una curva de coloración. En el proceso previo a la generación del par F-H,

se debe considerar la participación de estructuras electrónicas asociadas a los iones de halógeno, excitones auto-atrapados, que en el caso del cristal mixto seguirían siendo del tipo halógeno intersticial pero que no han sido completamente identificadas. Este nuevo escenario convierte la primera etapa de una curva de coloración en un proceso todavía no explorado. Aun más, los resultados aquí obtenidos con $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{Pb}^{2+}$ indican una alta inestabilidad de la segunda etapa de la curva de coloración debido a que en los cristales de alta mezcla, las trampas de iones de halógeno intersticiales de un tipo (Cl) o de otro (Br) no pueden calificarse como saturables debido a que son posiblemente térmicamente inestables.

La motivación de este trabajo de tesis con el cristal halogenuro alcalino mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{Pb}^{2+}$ partió del antecedente del estudio previo del sistema cristalino NaCl impurificado con plomo de doble valencia, y cuyos resultados (13) indicaron mayor interés del grupo de trabajo en un sistema mixto con impureza orgánica con el fin de estudiar el comportamiento y propiedades del sólido cristalino de halogenuro alcalino expuesto a la radiación ionizante. De tal manera que inicialmente en el proyecto de esta tesis, se consideró una mezcla de NaCl-NaCN donde el CN⁻ entraría en distintas composiciones como una sonda óptica para obtener información de la generación de defectos y del comportamiento de la matriz cristalina, sin embargo, trabajos previos del grupo sobre los halogenuros indicaron la necesidad de investigar un sistema cristalino de halogenuro alcalino mixto e impurificado con una impureza óptica en lugar de una impureza orgánica. Se optó durante el desarrollo del trabajo doctoral, por el estudio del monocristal mixto impurificado con plomo, esta impureza tiene el papel de sonda óptica cuya información es importante por contribuir a la estabilización de los defectos generados siendo muy importante la participación de los halógenos mezclados en la red cristalina mixta.

Las propiedades ópticas del cristal mixto y también el comportamiento de la recombinación de los defectos, estimulada térmicamente, se relacionaron con el entendimiento de los defectos provocados por la energía absorbida por el sólido. Se encontró un papel destacado de la participación de los halógenos y también de la impureza como un medio que permite estabilizar los defectos generados. Para investigar la generación de centros F y las emisiones luminiscentes, se caracterizaron ópticamente las muestras mediante las absorciones de la banda A asociada a la impureza de plomo divalente en el cristal mixto. Se midieron las absorciones antes y después del

templado así como antes y después de las irradiaciones de los cristales a distintas dosis con fotones gamma de ^{60}Co , también se determinó que el cristal mixto en estudio es una solución sólida.

En el desarrollo de la tesis, en el primer capítulo, se menciona la participación de los defectos e impurezas en los halogenuros alcalinos y los efectos del tratamiento térmico sobre las impurezas. El segundo capítulo, se refiere brevemente a las propiedades ópticas de la impureza Pb^{2+} en los halogenuros alcalinos, la influencia de los iones halógenos Cl^- y Br^- sobre las propiedades ópticas del cristal, y la teoría del campo cristalino para explicar la interacción del ion con la red. También se mencionan los procesos del daño provocado por la radiación y el mecanismo de formación de los defectos inducidos. En el capítulo tercero se exponen la producción de defectos y centros F con el fin de explicar el comportamiento de la coloración como una propiedad óptica principal, así mismo se refiere a la luminiscencia de los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ como defectos formados en estos cristales. En el capítulo cuarto, se explica el trabajo experimental con las muestras $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$, la preparación y caracterización de las muestras cristalinas mixtas, haciendo una breve descripción del mecanismo de reacción química de un sistema acuoso usado para la dosimetría de la radiación ionizante en el sitio de las irradiaciones de los cristales. Los equipos que se utilizaron para medir las propiedades ópticas y luminiscentes de los cristales se mencionan en cada sección.

Los resultados del trabajo, se presentan en dos partes importantes en el capítulo quinto; primeramente se analizan la participación de los iones de halógeno mediante la formación de los centros F y la influencia en la composición de la mezcla de los halógenos en el cristal. Enseguida se obtienen los resultados correspondientes de la luminiscencia estimulada térmicamente o termoluminiscencia que también ofrece información del mecanismo de recombinación de los defectos formados al variar la composición de la mezcla de los halógenos en presencia de la impureza de plomo divalente. En el capítulo sexto se exponen las conclusiones y los trabajos por continuar en esta área de investigación.

CAPITULO I. PARTICIPACION DE DEFECTOS E IMPUREZAS EN HALOGENUROS ALCALINOS

En un cristal todos los átomos están ordenados de forma periódica, la presencia de cualquier alteración en esta estructura atómica se dice que constituye un defecto. Estos pueden ser de varias clases: Dinámicos, como fonones, excitones, polarones, etc., y 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, y de los más interesantes para este trabajo son aquéllos que pueden encontrarse como defectos intersticiales o vacancias, a estos haremos referencia enseguida.

1. DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS: VACANCIAS, INTERSTICIALES E IMPUREZAS

Las vacancias son defectos puntuales producidos por la ausencia de un ion en una posición normalmente ocupada por éste 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 haber sido agregadas como impurezas al material. En un cristal iónico la presencia de una vacante de ion positivo o negativo en la red cristalina hace que la red 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 el cristal tiende a generar aquellos defectos que mantengan la neutralidad eléctrica de éste.

En los cristales generalmente ocurren dos tipos fundamentales de defectos puntuales; uno 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, constituyendo así el par 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 es llamado defecto de Schottky. Estos defectos son de

importancia para entender la evolución de los cambios en algunas de las propiedades de los halogenuros alcalinos, principalmente generados por el daño por radiación o por la introducción de impurezas.

Para entender los cambios en el cristal, es necesario saber cuáles son los mecanismos de daño y el papel que juegan los iones participantes en el cristal mixto que se expone a la interacción de la radiación con ellos. Uno de esos mecanismos es el par de Frenkel, que fue sugerido como una hipótesis de trabajo 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 separarse de ella, para lo cual es preciso que el ion haya adquirido la energía necesaria para abandonar el sitio donde se encontraba. Si el átomo abandona el sitio, pasando al espacio intersticial y se aleja, entonces surgen simultáneamente dos defectos; el sitio vacante y el átomo en el intersticio. En este par hueco-intersticio o par de Frenkel, ambas 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 que el hueco o la vacante esté cargada si lo es; 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 su 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, sin embargo para ello requiere de gran energía. Por su parte, 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 en el propio cristal y entonces los "pares" parece como si no fueran defectos, puesto que el cristal no puede existir sin ellos. Los dos tipos de defectos mencionados ocurren en todos los cristales iónicos, aunque en los halogenuros de plata predominan los defectos de Frenkel y en los halogenuros alcalinos los de tipo Schottky.

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 (25). Las vacantes de red y los átomos en posición intersticial existen siempre en el cristal real por ello se les llama defectos intrínsecos. Para el caso del halogenuro alcalino NaCl (26) las energías (en eV) de formación de un par de Schottky es 2.45, para un par de Frenkel de la subred catiónica es 5.18 y de la aniónica 4.62, la energía por par de iones 7.94, y las energías de activación para la difusión de la vacante aniónica 0.86 y catiónica 0.65 eV, pues estas vacantes se mueven incluso a temperatura ambiente y varían su posición con respecto a la impureza presente.

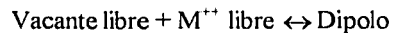
IMPUREZAS

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. Los cuales pueden provenir por contaminación natural o incorporación intencional en el cristal, éstos son conocidos 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 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 formando 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 existe una atracción entre ellos. 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 dipolar 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^{++} , a temperatura fija, debe alcanzar un equilibrio termodinámico que puede tener la siguiente forma de reacción:



y la ley de acción de masa nos da (27):

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

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_{dip} 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%.

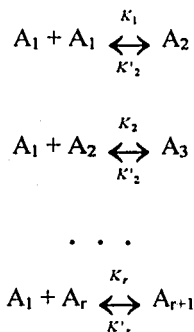
Los átomos de impureza pueden estar ocupando lugares intersticiales o sustitucionales, ello dependerá generalmente de su tamaño iónico, de la concentración y de la temperatura (1). También pueden formar grupos de átomos de impureza (agregados), o incluso como precipitación de una fase de impureza saturada. 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 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 esto es agregados con un gran número de impurezas.

2. AGREGACION DIPOLAR Y SOLUBILIDAD DE IMPUREZAS

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 a una temperatura determinada pueden tender a unirse y formar agregados (28). Cuando la concentración total de impurezas excede un valor N_0 conocido como límite de solubilidad, se producen fenómenos de agregación formando complejos de orden mayor al dipolo, e incluso fases precipitadas.

La parte inicial de la agregación consiste esencialmente de los primeros complejos de orden superior al defecto más simple, el dipolo, y puede describirse mediante un conjunto de reacciones químicas (29):



donde A_1 es un dipolo y $A_2 \dots A_r$ los agregados de dipolos sucesivamente más complejos tales como dímeros, trímeros, etc. y el subíndice indica el número de dipolos que contienen. $K_1 \dots K_r$ y $K'_1 \dots K'_r$ son las constantes de proporcionalidad para las reacciones directas e inversas

respectivamente, formación y disolución del agregado, con la suposición de que los dipolos A_1 son móviles. Cabe señalar que no existe una técnica experimental común que permita detectar y definir la estructura de los mismos, en NaCl:Pb se ha asociado una emisión luminiscente a centros de simetría trigonal (30,31) que presumiblemente deberían ser trímeros, también se han caracterizado mediante corrientes termoiónicas sistemas con doble impureza (32).

En cuanto a la cinética de agregación, por ejemplo, se ha observado en NaCl:Mn que inicialmente la cinética es de segundo orden, (es decir, dos dipolos impureza-vacancia interaccionan 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. (33). En general los datos experimentales sobre la cinética de agregación tienen un comportamiento dinámico de un tipo de relación siguiente (34):

$$\frac{dn}{dt} = -K(T)n^\alpha$$

donde n es la concentración de dipolos libres y α indica el orden de la cinética que se determina experimentalmente. Esta ecuación está en acuerdo con las reacciones químicas anteriores, y un coeficiente $\alpha = 3$ indicaría que un trímero es el primer producto de agregación (28,35-37).

Un comportamiento similar ocurre cuando los halogenuros alcalinos NaCl, KCl, KBr y RbBr son impurificados con europio divalente, como muestran los trabajos del grupo de Rubio (38). La cinética de agregación es consistente con los resultados obtenidos por EPR (8) y corrientes termoestimuladas (ITC) (39), mientras el valor del límite de solubilidad depende del sistema cristalino e impurezas y también de la temperatura, los valores de solubilidad también se han logrado determinar experimentalmente mediante técnicas de conductividad (40,41) e ITC (42). Sin embargo, no se sabe cual es el primer producto de agregación en la formación de los agregados de impureza, aunque se puede conocer la cantidad relativa de dipolos agregados en forma temporal, por lo que no se conocen bien las condiciones iniciales a partir de las cuales el sistema cristalino precipita. En los halogenuros alcalinos impurificados con una o dos impurezas distintas, aun no se ha entendido completamente el mecanismo de agregación y es tema de investigación actual.

3. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS

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 la concentración de impurezas total en el cristal estará por debajo del límite de solubilidad, los dipolos comienzan a ser móviles y se tiene una distribución homogénea en el cristal, normalmente alrededor de 500 °C. Después de dejarlo un tiempo (entre 0.5 y 1 h) el cristal alcanzará el equilibrio a dicha temperatura. El enfriamiento brusco a temperatura ambiente, da lugar a que los dipolos queden "congelados" en esta situación homogénea que sería de desequilibrio para esta temperatura, pues a ésta el movimiento es tal que no les permite agregarse en un tiempo corto, por ejemplo, para el NaCl:Mn la agregación es cercana al 50% a temperatura ambiente, López y colaboradores (43). 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, para NaCl es de 0.65 eV). En experimentos llevados al cabo (25,28,43,44) 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 (1,26,45,46).

La disolución de los dipolos impureza-vacancia puede investigarse siguiendo la variación de la cantidad de dipolos conforme transcurre el tiempo, usando técnicas tales como corriente termoestimuladas (47), absorción óptica, y resonancia paramagnética electrónica (EPR) (48,49), entre otras.

Sin embargo, si el tratamiento ha sido lento, una cierta concentración de la impureza quedará en forma precipitada; si por el contrario es rápido, toda la impureza quedará disuelta, aunque no significa que lo esté en forma dipolar, así Taylor y colaboradores (50) han mostrado la importancia que tiene la rapidez de enfriamiento para que toda la impureza esté desagregada en forma de dipolos. Los precipitados se han verificado usando espectros de difracción de rayos X (51), microscopía electrónica así como espectroscopía Mössbauer (52). Más información se ha obtenido mediante espectroscopía óptica (absorción óptica), aprovechando las propiedades de los iones ópticamente activos en los halogenuros. Del efecto de esas impurezas activas en el entorno cristalino trataremos enseguida.

CAPITULO II. PROPIEDADES OPTICAS DEL Pb^{2+} EN HALOGENUROS ALCALINOS.

A. DEFECTOS IONICOS OPTICAMENTE ACTIVOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al introducirse un ion como impureza las propiedades ópticas, absorción y luminiscencia, del cristal se ven modificadas; y cuando el cristal que era transparente presenta absorciones en la región de transparencia (uv-visible) del espectro se dice que el dopante, al que llamaremos impureza, es un defecto iónico ópticamente activo en la matriz cristalina. La posición de las bandas de absorción y emisión ópticas depende de la situación de los niveles de energía del ion considerado dentro de la matriz, que desdobra y modifica el espectro energético correspondiente al ion libre debido a su interacción con el entorno cristalino. Este hecho permite investigar en los halogenuros alcalinos las variaciones en la estructura que ve el ion observando los cambios que ocurren en sus propiedades ópticas. Generalmente estos cristales son típicamente iónicos de estructura simple, transparentes en un amplio rango del espectro óptico y con un amplio “gap” de energía dentro del cual pueden situar sus niveles de energía los iones impurezas.

Aunque no todas las transiciones entre niveles ópticos pueden observarse y la intensidad de una banda óptica entre dos estados definidos, inicial $|i\rangle$ y final $|f\rangle$, está determinada por la probabilidad de transición entre ambos estados

$$P_{if} = (2\pi / \hbar) |H_{if}|^2$$

con H_{if} el elemento de matriz, $\langle f | \bar{H} | i \rangle$, de la transición y denota la energía de interacción del ion con la radiación, \bar{H} el hamiltoniano correspondiente a la radiación electromagnética incidente. Cuando la transición es un proceso dipolar eléctrico, $\bar{H}_{DE} = \bar{p} \cdot \bar{E}$ donde \bar{p} es el operador momento dipolar y \bar{E} es la intensidad de campo eléctrico de la radiación incidente. Como $\bar{p} = \sum_i e \bar{r}_i$ (suma sobre todos

los electrones del centro) los elementos de matriz son del tipo $\langle f | \bar{r} | i \rangle$ donde sólo cambia de estado un electrón en la transición óptica. Estas transiciones son en general las más intensas, pues representan la

energía potencial del momento dipolar del ion en el campo eléctrico de la radiación. Pero el proceso de absorción también puede darse cuando una transición radiativa está prohibida para un proceso dipolar eléctrico, aunque con una intensidad mucho menor mediante las transiciones de tipo dipolo magnético, $\overline{H}_{DM} = \overline{\mu} \cdot \overline{B}$ siendo $\overline{\mu}$ un operador de dipolo magnético y \overline{B} es la intensidad del campo magnético de la radiación, o mediante transiciones cuadrupolares eléctricas ($\overline{H}_{ce} \approx \frac{1}{2} \sum (\overline{K} \cdot \overline{r}_i)$). De la forma de los hamiltonianos \overline{H}_{DE} y \overline{H}_{DM} se puede deducir que la probabilidad de transición entre dos estados electrónicos determinados se incrementa con la intensidad de la luz incidente.

Para observar una transición óptica entre dos estados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ generalmente se le caracteriza por un parámetro adimensional muy utilizado en espectroscopía conocido como intensidad de oscilador (f), que viene dada por (53):

$$f = \frac{1}{g_i} \sum_{i,f} \frac{2m}{3\eta} \omega_0 |\langle f | \overline{r} | i \rangle|^2 \text{ para el caso de procesos dipolares eléctricos}$$

$$f = \frac{1}{g_i} \sum_{i,f} \frac{2m}{3\eta} \frac{\omega_0}{e^2 c^2} |\langle f | \overline{\mu} | i \rangle|^2 \text{ para procesos dipolares magnéticos}$$

donde g_i es la degeneración orbital del estado i y $\eta\omega_0$ es la energía del fotón incidente. Para transiciones dipolares eléctricas $f \approx 1$, mientras que para procesos dipolares magnéticos $f \approx 10^{-6}$ por lo que un proceso de absorción de este último tipo es mucho más difícil de observar.

Se puede decir que f es un parámetro y es el número de osciladores de tipo dipolar eléctrico del ion que estimularía el campo de radiación. Es de comentar que si un ion en el estado base i absorbe un fotón de luz de un haz de radiación incidente y va a un estado excitado f , para un proceso dipolar, la probabilidad de la absorción del fotón depende de $|\langle f | \overline{r} | i \rangle|^2$, con \hat{r} la dirección de la polarización del haz, y dependerá de la intensidad de la luz (que se reduce al viajar por el cristal) y de la velocidad (relacionada al índice de difracción del medio), a esto se le conoce como el coeficiente de absorción. Este coeficiente y el parámetro f son de utilidad para obtener el número de centros F .

1. NIVELES DE ENERGIA DEL ION EN LA RED Y TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

La posición de las bandas ópticas del ion en el cristal depende directamente de la separación entre los niveles de energía del mismo en el cristal. En 1929 Bethe (54) introdujo las bases teóricas de lo que sería la “Teoría del campo cristalino”, para la determinación de la posición de los niveles electrónicos y las funciones de onda de un ion dentro de una matriz cristalina o bien en un entorno molecular. La teoría de Bethe fue ampliada y modificada por otros autores dando lugar a la “Teoría de campo ligante” (55-57). Estos modelos electrostáticos no son sino una aproximación que explica gran número de propiedades de impurezas en cristales de carácter fuertemente iónico, sin embargo en ciertas ocasiones es necesario en la teoría del campo ligante tratar el problema considerando un fuerte grado de covalencia entre el ion y sus vecinos más próximos en la red (ligandos), ésta última consideración también se encuentra en la literatura como Teoría de orbitales moleculares (58,59), las denominaciones no deben generar confusión.

La teoría de campo cristalino se basa en el hecho de que en los cristales iónicos los electrones ocupan orbitales que están fuertemente localizados alrededor de los iones de tal manera que cada electrón puede considerarse asociado a un ion particular, considera pues el efecto de la red mediante un potencial electrostático, el campo cristalino, creado por los iones más próximos al ion impureza. Con estas suposiciones, el Hamiltoniano de un ion libre se puede escribir como suma de varias contribuciones:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO}$$

donde el primer término es debido al campo central y es

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - e^2 \sum_{i=1}^N \frac{z}{r_i}$$

el segundo describe la interacción coulombiana electrón-electrón:

$$H_{ee} = e^2 \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

y la contribución de la interacción de espín-órbita es (57)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$H_{SO} = \lambda \bar{L} \cdot \bar{S} = \sum_{jk} a_{jk} l_j S_k + b_{jk} l_j l_k + c_{jk} S_j S_k$$

siendo N el número de electrones del ion, r_i la posición de los electrones, r_{ij} la distancia entre los electrones i y j , l_j y S_j los momentos angulares orbital y de espín del electrón j , respectivamente. El término λ es una constante de acoplamiento y se relaciona con el operador, que le corresponde la perturbación del acoplamiento espín-órbita, y mide la intensidad de la interacción entre los momentos.

Una de las suposiciones importantes en la aproximación de campo cristalino, es que la carga de los vecinos más próximos no penetra en la región ocupada por el ion y el potencial de perturbación sobre éste satisface la ecuación de Laplace $\nabla^2 V = 0$ cuya solución general, en coordenadas esféricas, es de la forma:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} A_{l,m} r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$Y_l^m(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos que describen las propiedades direccionales del orbital definido por la función de onda propia, l es el número cuántico que especifica el momento angular orbital del electrón y m el número cuántico que define la componente de su momento angular en dirección z , y entonces el término $A_{l,m}$ tiene por expresión

$$A_{l,m} = \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{P(r) Y_{l,m}^*(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} d\tau_R$$

donde $P(r)$ es la fórmula de recurrencia para las funciones asociadas de Legendre θ_l^m , luego el hamiltoniano del ion en la red puede escribirse de la forma:

$$H = H_{ionlibre} + H_{CC}$$

el segundo término es la contribución de campo cristalino

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

El término de campo cristalino H_{CC} destruye la simetría esférica del ion libre originando desplazamientos y desdoblamientos en los niveles de energía del mismo, luego entonces el problema reside ahora en resolver la ecuación de Schörringer:

$$H\Phi_{ci} = E_i\Phi_{ci}$$

donde Φ_{ci} son las funciones de onda del ion en el cristal y E_i los niveles de energía. En general, pueden considerarse tres tipos de aproximaciones que permiten aplicar teoría de perturbaciones:

- (a) Para el campo cristalino débil, $H_{CC} \ll H_{SO} \ll H_{ee}$
- (b) campo cristalino intermedio, $H_{SO} \ll H_{CC} \ll H_{ee}$
- (c) campo cristalino intenso, $H_{ee} \ll H_{CC}$

de donde habría que utilizarse la aproximación adecuada según la situación física que se presente. Se sabe que Finkelstein y Van Vleck, citados por Sugano y colaboradores (60), fueron quienes primeramente aplicaron la teoría de Bethe para interpretar los espectros ópticos de cristales paramagnéticos con “electrones d” de valencia. Desde 1954 se han venido realizando diversos trabajos enfocados fundamentalmente al estudio de impurezas cuyos espectros ópticos surgen como consecuencia de la interacción de “electrones d” en el entorno cristalino (57,60,61). La razón está esencialmente en la direccionalidad inequivalente entre los orbitales d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} y los $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ incluso en un campo cúbico de simetría O_h lo que origina un desdoblamiento de niveles en casi todas las matrices cristalinas. Sin embargo, en principio la teoría puede aplicarse a cualquier tipo de configuración electrónica. Antes de aplicar la teoría de perturbaciones, el primer paso es obtener la forma explícita del potencial $V(r, \theta, \varphi)$ según la simetría y coordinación del problema a resolver, para las simetrías y coordinaciones (arreglo espacial de átomos o moléculas en los compuestos) más usuales es relativamente fácil de obtener o puede encontrarse de forma explícita en la literatura (56,57,60,61).

2. INTERACCION DEL ION CON LAS VIBRACIONES DE LA RED Y DIAGRAMA DE CONFIGURACIONES

En primera aproximación se ha considerado que el efecto que la red produce sobre el ion es solamente estático, realmente no lo es. El ancho apreciable en las bandas ópticas de impurezas en sólidos, así como la variación de su forma e intensidad con la temperatura sólo puede explicarse considerando que existe acoplamiento entre el ion y la red, es decir ambos son entes dinámicos.

En general, las propiedades ópticas que dependen del acoplamiento dinámico ion-red es un problema que no puede resolverse exactamente y debe recurrirse a aproximaciones. Se considera primero que el desplazamiento vibracional del ion es lento en comparación con el movimiento de los electrones del mismo (aproximación de Born-Oppenheimer), de tal manera que el estado electrónico del ion se puede ajustar así mismo sin observar variaciones apreciables en el campo cristalino. La función de onda del ion impureza puede entonces expresarse de forma factorizada como $\psi_n(\bar{r}, \bar{R}) \cdot X(\bar{R})$, donde \bar{r} es el conjunto de vectores posición de los electrones y \bar{R} es el de los núcleos de modo que $\psi_n(\bar{r}, \bar{R})$ representa la parte electrónica de la función de onda y $X(\bar{R})$ la parte nuclear (vibracional). La segunda aproximación es, dado que no es posible para una descripción simple tener en cuenta todos los posibles valores de \bar{R} , considerar el modo vibratorio más simple en el cual los iones vecinos se acercan o separan simultáneamente.

En este modelo se tiene la ventaja de que sólo es necesario un parámetro (Q) para describir la distorsión de la red entorno a la impureza y la función de onda electrónica del ion impureza puede escribirse como $\psi(\bar{r}, Q)$ lo que permite representar los estados electrónicos y vibracionales del ion en la red mediante un diagrama sencillo muy utilizado en espectroscopía molecular, al que se conoce como “diagrama de configuraciones”. La Figura II.1 muestra los estados fundamental y excitado de un ion hipotético mediante un diagrama de configuraciones.

De la Figura II.1, cuando el ion está en el estado fundamental $|f\rangle$ la coordenada configuracional oscila alrededor de un valor promedio Q_0 , dentro de la parábola están representados los estados vibracionales $X_n(Q)$. Si el ion está en el estado excitado $|e\rangle$ el valor promedio de la coordenada configuracional es Q'_0 y los niveles vibracionales son $X_m(Q)$.

El diagrama explica diversos hechos observados experimentalmente tales como;

- 1) El ancho de las bandas de absorción y emisión, 2) Desplazamiento relativo de los máximos de absorción y emisión, 3) Extinción térmica de la luminiscencia, 4) Bandas de absorción muy estrechas que aparecen sobre los espectros de absorción y emisión.

Sobre la misma figura se ha representado esquemáticamente un proceso de excitación-emisión y los espectros de absorción (B) y emisión (D) que cabrían esperarse, teniendo en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, que la coordenada configuracional Q no cambia mientras ocurre la transición entre los estados $|e\rangle$ y $|f\rangle$, conocido como el principio de Frank-Condon (62).

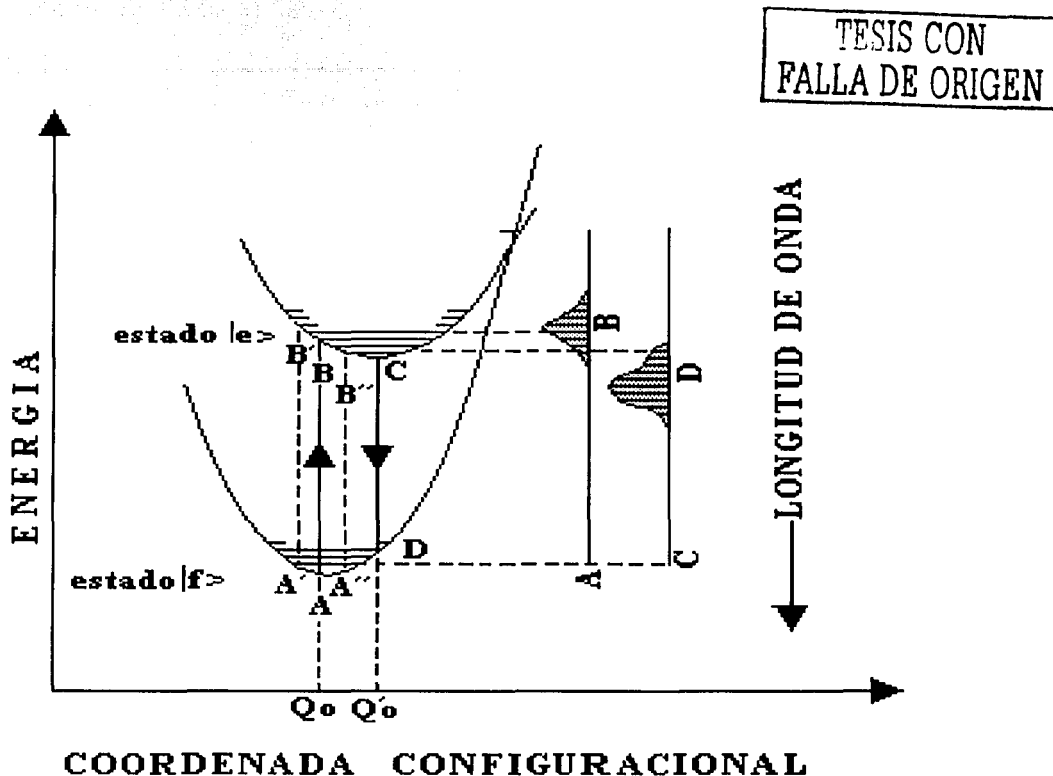


Figura II.1 Diagrama de configuración de un ion excitado (62).

Si consideramos absorción a baja temperatura de forma que sólo el primer nivel vibracional del estado fundamental está ocupado el proceso de absorción está representado en la Figura II.1 por la línea AB (siendo en el centro Q_0 de este nivel donde la probabilidad es más alta) de forma que la línea BC representa cesión de energía en forma de fonones a la red y la línea CD representa la emisión radiativa

al exterior. Como se observa en la figura referida, la transición sin intercambio de fonones aparece en la misma posición tanto en absorción como en emisión.

El modelo también explica el desplazamiento de Stokes entre la absorción y la emisión, fenómeno éste muy importante pues impide que la luminiscencia se reabsorba en la matriz, y de esta forma permite caracterizar el diferente efecto dinámico de la red sobre los estados excitados y fundamental midiendo el desplazamiento entre los máximos de absorción (excitación) y emisión para un centro determinado. Este detalle importante hace que la luminiscencia sea una herramienta en muchos casos muy útil para diferenciar centros en los que la impureza presenta el mismo espectro de absorción (excitación).

El modelo de coordenadas configuracionales explica cualitativamente de una forma satisfactoria la extinción térmica de la luminiscencia ya que puede ocurrir que si la temperatura es muy alta entren en juego los niveles vibracionales más energéticos de forma que puede alcanzarse el punto de cruce, en la Figura II.1, entre las parábolas correspondientes a los estados fundamental y excitado de forma que no haya cesión de energía radiativa al exterior.

tipos de bandas de absorción características en los halogenuros alcalinos normalmente denominadas en orden creciente de energía como A, B y C, que corresponden respectivamente a transiciones desde el término fundamental 1S_0 a términos de la primera configuración excitada $ns\ np$ (Figura II.2).

La banda A es debida a la transición permitida en la aproximación espín-órbita $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$), la B corresponde a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u + ^3T_{2u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_2$) y es inducida por vibraciones de la red, mientras que la banda C corresponde a la transición permitida al orden dipolar $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^1P_1$) (69-72).

Por otra parte la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_0$) es prohibida dado que el ion está en un ambiente de simetría cúbica y valen las reglas de selección. Sin embargo el ion Pb^{2+} con una vacancia a primer vecino no está en un campo cúbico y la banda B se atribuye a la transición indicada. En los casos de iones monovalentes sustitucionales sin vacancia asociada, la presencia de una débil banda B es atribuida al rompimiento de las reglas de selección por perturbaciones de las vibraciones de la red.

En varios trabajos se ha mostrado que las propiedades ópticas (absorción y luminiscencia) del Pb^{2+} están fuertemente influenciadas por el estado de dispersión de la impureza en un gran número de matrices de halogenuros alcalinos (63-66, 72-76). La mayoría de los trabajos se centran en el estudio de la banda A que por su posición (270-300 nm) resulta ser cómoda para visualizar con mejor resolución particularidades de las otras bandas posibles asociadas a la impureza.

Esta razón hace al plomo una buena impureza en nuestro propósito de estudio y por ello se describen brevemente a continuación las propiedades ópticas (absorción y luminiscencia) en las matrices cristalinas distintas y de la banda A como función del estado de agregación de la impureza en cloruro sódico o en bromuro y cloruro potásico, cuyas participaciones son importantes.

1. INFLUENCIA DE IONES HALOGENOS Cl^- y Br^- EN LAS PROPIEDADES OPTICAS DEL Pb^{2+}

Dependiendo del estado de agregación de la impureza en una estructura tipo NaCl, el espectro de absorción óptica del Pb^{2+} se vuelve particularmente sensible. Bajo este efecto Zaldo y colaboradores (64) asociaron diversas bandas de absorción, que aparecían en cristales suficientemente dopados (<200 ppm), a diferentes estados de agregación o precipitación del plomo en la matriz cristalina. En una misma muestra de NaCl:Pb (77 K) realizaron dos tratamientos térmicos. Cuando la impureza está disuelta, tras un tratamiento de templado desde altas temperaturas, aproximadamente 500 °C, la banda A es simple centrada en 272 nm y 0.09 eV de anchura, mientras que el espectro es completamente distinto cuando la impureza está precipitada en forma de Cl_2Pb a 160 °C, presentando una estructura de doblete a alta energía. Cabe decir que el espectro de absorción del Pb^{2+} es muy sensible a los tratamientos térmicos que se ven sometidos los cristales huéspedes. Es interesante señalar que durante el proceso de tratamiento aparecen diversas bandas de absorción que se pueden asociar a fases intermedias que ocurren antes de que la impureza quede definitivamente precipitada como la fase estable del dihaluro.

Cabe señalar que los espectros de luminiscencia son útiles para comprender la naturaleza de los centros que originan las diversas bandas de absorción, pues generalmente los espectros de emisión se obtienen excitando en las bandas de absorción de interés. Por ejemplo, para el NaCl:Pb²⁺, excitando en la banda A (muestras recién templadas) se obtienen dos emisiones con máximos, respectivamente a 310 y 380 nm (Tabla II.1), sin embargo no existe una interpretación clara de la naturaleza de estas bandas. Algunos autores (30,31) defienden la hipótesis de que la primera de ellas es debida a dipolos y la segunda a agregados (mayoritariamente de estructura trigonal), otros (66) asocian estas emisiones a las emisiones A_T y A_X que ocurren como consecuencia de la presencia de dos mínimos en el nivel configuracional correspondiente al estado excitado $^3T_{1u}$ (77). En cualquier caso un proceso de agregación origina un decaimiento en la emisión de 310 nm y paralelamente un incremento en la intensidad a 380 nm, indicando este hecho que los agregados de dipolos (dímeros, trímeros, etc.) emiten preferencialmente en esta longitud de onda. Por otra parte, al excitar en las dos bandas de

absorción del doblete que aparece en el cristal precipitado se obtiene una banda de luminiscencia muy ancha a 430 nm que es muy similar a una de las emisiones observadas en monocristales de Cl_2Pb (78).

Cuando el plomo se encuentra en una matriz de KCl, resulta que los cambios en la absorción y emisión son menos pronunciados en NaCl:Pb^{2+} . Tales cambios son atribuidos a los procesos de agregación de la impureza (400 °C por media hora y templado rápido a temperatura ambiente), Dryden (65) atribuye que el cambio del espectro de emisión ocurre cuando el par impureza-vacancia (dipolo IV) forma el agregado inicial como trimero y de ahí en adelante la absorción y la emisión cambian. En caso de existir dos vacancias a primeros vecinos del sitio de la impureza, esto conformaría al trímtero indicado. Las diferencias en las absorciones del KCl:Pb^{2+} y NaCl:Pb^{2+} son debidas esencialmente a dos posibilidades; que la estructura de los agregados son distintas o bien las estructuras son las mismas pero influyen los tamaños de los radios iónicos de Pb^{2+} , Na^+ y K^+ en la red. El radio de un ion Pb^{2+} es el mismo que el del ion K^+ con una mínima diferencia porcentual, pero es alrededor de 25% mayor que el radio del ion Na^+ . Por lo tanto habría mayor distorsión alrededor de la impureza Pb^{2+} en la red NaCl que en la red KCl. De alguna manera estas dos posibilidades que marcan las diferencias en las absorciones son importantes.

En el caso del KBr:Pb^{2+} en los espectros de absorción a temperatura ambiente, aparecen claramente las bandas A (298 nm, 4.15 eV) y la B (5.26 eV), por su parte la banda A es independiente de la concentración de Pb^{2+} (0.1, 0.02, 0.005 % molar) como muestra el trabajo de Kaifu (79), donde la absorción del plomo se muestra más estable a los tratamientos térmicos en los haluros de potasio que en los haluros de sodio debido en parte a las distorsiones de la red mencionadas. A bajas temperaturas (-90° C, -100 °C) los espectros de absorción del KBr:Pb^{2+} se muestran asimétricos con traslape de otras bandas de mayor temperatura, pero en el KCl:Pb^{2+} son simétricos aún a temperatura de 80 °C. De acuerdo al modelo de coordenadas configuracional las bandas de absorción y emisión del KCl:Pb^{2+} son de tipo Gaussianas en su forma en primera aproximación y la frecuencia vibracional encontrada por Kaifu fue de $3.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Un seguimiento más detallado de las bandas de absorción y de emisión de los halogenuros alcalinos NaCl, KCl, y KBr impurificados con plomo divalente, en particular la participación de los precipitados y agregados de la impureza del Pb^{2+} , fue analizado por el grupo de Agulló-López (64,80) y otros autores (68,81), encuentran que existe un fuerte decaimiento de las bandas de absorción de los precipitados formados de la impureza a temperatura de 275-325 °C. En el cristal mixto KCl-KBr: Pb^{2+} aún no se tienen datos referidos al comportamiento de posibles agregados, lo cual está en vía de realizarse. En la Tabla II.1 se enlistan los valores de las bandas de absorción y emisión asociadas al Pb^{2+} (dipolos libres), agregados y precipitados de la impureza en NaCl, KCl y KBr.

	Banda A		Agregados		Precipitados	
	Absorción λ , nm (eV)	Emisión λ , nm (eV)	Absorción λ , nm (eV)	Emisión λ , nm (eV)	Absorción λ , nm (eV)	Emisión λ , nm (eV)
NaCl: Pb^{2+}	272(4.55)	310(3.99)	268(4.63)	310(3.99) 380(3.25)	265(4.67) 286(4.32) 296(4.18)	500(2.97) 550(2.25)
		380(3.25)	276(4.48)	310(3.99) 380(3.25)	262-266(4.72-4.65)	430(2.88)
KCl: Pb^{2+}	273(4.53)	340(3.64)	269(4.59)	340(3.64) 420(2.94)	264(4.58) 280(4.42) 286(4.32) 290(4.19)	500(2.47) 550(2.27)
		420(2.94)	274(4.50)	355(3.48) 420(2.94)		
KBr: Pb^{2+}	298(4.15)	366(3.38)	295(4.19)	366(3.38)	308(4.02) 323(3.83) 838(3.66)	555(2.23)
		467(2.65)	302(4.09)	390(3.17) 467(2.65)		

Tabla II.1. Datos de absorciones y emisiones de la impureza Pb^{2+} en los cristales NaCl, KCl y KBr (64,68,74,80).

Hasta aquí se han mencionado las propiedades ópticas de la impureza Pb^{2+} , así como la influencia de los iones de cloro y bromo en los cristales con el fin de comprender mejor la influencia de éstos en las propiedades del cristal mixto en estudio. Otro factor importante a considerar en este estudio, es el efecto y el daño que se provocan en el cristal por la interacción de la radiación ionizante. A ello se refiere brevemente el siguiente apartado.

2. EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN IMPUREZAS

Al exponer un cristal a la radiación ionizante se genera una gran concentración de electrones y huecos debido a la ionización y excitación principalmente, pero ¿cuál es el papel de las impurezas en el cristal cuando se irradia?

En principio, desde el punto de vista del estado sólido, 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 la absorción óptica.

En los 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. 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 absorción óptica inicia aproximadamente en 250 nm en el ultravioleta.

Una impureza en el cristal, además de provocar un estado metaestable, puede migrar y eventualmente ser atrapada o retenida por una vacancia se habla entonces que se ha generado 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 (82), en la cual divide las impurezas divalentes en dos tipos: I_A (Ca, Sr, La) y tipo I_D (Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb). 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 .

Las impurezas monovalentes tienen también un papel análogo en el proceso de captura de electrones y huecos. Así han sido ampliamente estudiadas las impurezas de Cu, Ag, Au y Tl existiendo amplia bibliografía, Delbecq y colaboradores (83,84), 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. Este comportamiento, está fuertemente relacionado con 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 (85,86) 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, éstas actuarán como trampas de electrones y defectos. Veremos más adelante su importancia en la formación de los centros F y en la emisión luminiscente estimulada térmicamente.

3. PROCESOS DE DAÑO POR RADIACION

En los últimos 40 años se ha avanzado considerablemente en el conocimiento de los mecanismos de producción de defectos en cristales iónicos expuestos a radiación (3,87,88) debido, no sólo al interés tecnológico, sino también a la necesidad de entender los fenómenos básicos que ahí ocurren. Los

procesos de daño por radiación, en general, se clasifican comúnmente en tres clases: colisiones elásticas, procesos electrónicos, y mecanismos fotoquímicos o de 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. Mientras que en los procesos de radiólisis o fotoquímicos los defectos atómicos o iónicos son formados por una serie de reacciones químicas que se inician con una excitación electrónica. Estos tipos de procesos son los más interesantes para este trabajo y se exponen más adelante.

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, y diremos que la radiación de alta energía es aquella que puede causar cambios permanentes en el sólido en cuestión.

Se pueden clasificar los tipos de radiación 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 interesa la interacción de fotones de alta energía o ionizante con el cristal.

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 intervalo de energía de la mayor parte de los generadores de rayos X y fuentes isotópicas, el intervalo más importante es el comprendido entre los 10 keV y 10 MeV. Los fotones comprendidos en este intervalo de energía interaccionan con los sólidos de tres formas: por absorción (efecto fotoeléctrico), dispersión (efecto Compton) 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. Como ejemplo 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 a esta diferencia de potencial) todos los fotones son prácticamente absorbidos en los primeros milímetros de la muestra.

En el caso de partículas ligeras cargadas (protones de alta energía, iones y electrones); el daño por radiación en halogenuros alcalinos es principalmente debido a la excitación electrónica (89), producida por la interacción coulombiana de la partícula incidente con los electrones de los átomos del sólido. Al irradiar con electrones, debido a su gran ángulo de dispersión por choque, su penetración en el sólido es muy pequeña usualmente entre 10 y 100 monocapas atómicas para el rango de 1 a 10 keV.

En cuanto a las partículas pesadas, éstas también pierden energía principalmente por transferencia a los electrones siempre y cuando su energía esté por encima de la energía de ionización; sin embargo por debajo de la energía de ionización la partícula no pierde energía por cesión a los electrones y la partícula pesada se moverá como un átomo neutro y colisionará con los átomos neutros como una “bola rígida”.

En el caso de neutrones, que por falta de carga éstos 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 directas entre neutrones y núcleos son escasas, 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 daño expulsando al 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 ocurre 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 del número atómico 90.

4. MECANISMOS DE FORMACION DE DEFECTOS

Se han mencionado brevemente los procesos de daño por radiación, ahora nuestra atención estará hacia los mecanismos de formación de defectos provocados por la radiación ionizante en los halogenuros alcalinos.

En el caso de colisiones elásticas, éstas ocurren cuando partículas energéticas, tales como electrones, que pasando a través de un cristal pueden colisionar con el núcleo o iones de la red y expulsarlos de su posición. La energía máxima E_m que puede ser transferida a un átomo de la red en halogenuros alcalinos, por electrones en el intervalo de 1 a 10 keV, es de uno o dos órdenes de magnitud menor que la energía de enlace, en consecuencia no es de esperar que se produzca daño por colisión directa.

De los procesos de daño por radiación, que involucra a los mecanismos de la formación de defectos, los dos más importantes para este trabajo son los procesos electrónicos y el fotoquímico o de radiólisis:

4.a) Procesos electrónicos. En este caso, los fotones o electrones de alta energía interactúan principalmente con los electrones del sólido. Usualmente éstos 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 de ambiente apropiadas.

i). 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 (llena y vacía 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 continuo 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 continuo 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 menor energía. El tiempo en que ocurre todo este proceso es de unos 10^{-15} segundos.

ii). Procesos de relajación lentos. Si el ancho de la banda de energía prohibida entre la B.V. y la B.C., es de E_G , y E_0 la energía de excitación, entonces aproximadamente $E_0/3E_G$ pares electrón-hueco pueden generarse (90,91), y el resto de la energía insuficiente para producir nuevos pares se pierde lentamente en un lapso de 10^{-12} s aproximadamente, generando fonones. Como primera aproximación, diremos que una vez que la energía es redistribuida y existen electrones en la B.C. y huecos en la B.V., entonces, puesto que los electrones y huecos (defectos que se mencionan más adelante) 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, llamada así porque aparentemente ocurría sólo en cristales sin impurezas.

Si el sólido contiene impurezas, éstas pueden actuar como trampas para los electrones o los huecos, o ambos, manteniéndolos separados e impidiendo su recombinación. Existen numerosos ejemplos de atrapamiento de carga en los halogenuros alcalinos y con este fin gran cantidad de impurezas han sido estudiadas y caracterizadas, tales como Tl (83,92), Ag, Cu, Pb, Au (60, 93-96).

En halogenuros alcalinos a temperatura suficientemente baja, no es necesario tener impurezas para atrapar los huecos o defectos 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), y se le designa como un centro X_2^- / en notación de Sonder y Sibley (2), conocido también por su famosa notación de centro V_k . Este defecto se produce en todos los halogenuros alcalinos y puede formarse 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 ion molecular con orientación según la dirección $\langle 110 \rangle$ en el cristal (Figura II.3).

A pesar de varios modelos propuestos para explicar los defectos, sorprende que solamente se han identificados experimentalmente los centros V_k , H, F y el centro V_1 o H_A , aunque actualmente otros defectos asociados están en discusión en la literatura. Todavía faltan identificaciones de varios de ellos.

Mencionaremos brevemente algunos defectos importantes:

El centro H es una molécula de halógeno ubicada normalmente en sitio intersticial y ha sido estudiado por EPR y por técnicas ópticas(97), los resultados indican que los dos iones de halógeno vecinos están en una dirección axial. Tiene una energía de transición en KBr (3.3 eV) cercana al centro V_k (3.2 eV). Un defecto importante es una vacancia de halógeno, centro α , que es una trampa efectiva para capturar un electrón y restablece así el equilibrio electrostático de la red, tal captura genera un centro F que ocupa así un sitio de halógeno. 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 ha recibido más atención que cualquier otro y a pesar de ello aún no está bien comprendido.

Por su parte el centro V_1 en KCl y en KBr consiste de un centro H asociado con una impureza en el cristal, si existen impurezas de Na^+ esto quiere decir que es un centro llamado H_A de sodio o bien si

existe Li será un centro H_A de Li, y tienen propiedad paramagnética. En general, los centros impureza-H se denominan centros H_A cuando la impureza es monovalente y H_Z cuando es divalente.

En el caso del hueco auto-atrapado V_k a baja temperatura pierde movilidad (2,83,98), en KCl debajo de 170 K y en KBr debajo de 140 K, sin embargo a altas temperaturas se difunde saltando de un lugar de red, en el cual está atrapado el hueco, al vecino. Las características del centro V_k tales como la probabilidad de su reorientación (99), su interacción y recombinación con otros defectos en diversas redes, lo hace importante y ha sido estudiado extensamente en los últimos años (100-102). Parece que la energía de activación para su difusión depende de la fuerza de enlace halógeno-halógeno, de los tamaños relativos del anión y del catión en la red, aquí todavía hay trabajo por hacer.

Si la temperatura de irradiación es superior a la temperatura a la cual el centro V_k es móvil (o si se calienta el cristal después de irradiarlo a baja temperatura), entonces las impurezas presentes en el cristal pueden actuar como trampas para el V_k debido a la distorsión elástica de la red. Así se han detectado por medio de EPR centros V_k atrapados al lado de impurezas monovalentes y que se les conoce como centros V_{kA} (103). 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 (9,104,105), pues hay la posibilidad de que pueden estar agregados intersticiales junto a impurezas (106). Además, se pueden formar centros complejos tipo $V_k - H$ tanto a baja temperatura como a alta (107,108). Otros tipos de centros son los V_F (109) y los V_I (110) que consisten, respectivamente, de un V_k al lado de una vacante catiónica y al lado de una aniónica, aunque no existe un acuerdo todavía de la interpretación de este último.

En irradiaciones a baja temperatura, el centro H puede capturar electrones y formar centros I (98). Pero si ocurre que un electrón es atrapado por un V_k , el par $e^- - V_k$, se dice que es un excitón atrapado, a éste se hará referencia más adelante.

Como se ha dicho, el centro H está 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 $\langle 110 \rangle$ (Figura II.3.c). Kanzing (111) propuso que la función de onda del hueco asociado con el X_2^- se extiende a los dos iones halógenos vecinos, es decir, el centro H es 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 (112). Como veremos más adelante, se forman a partir del centro V_k .

En la Figura II.3, se muestra la asociación de un electrón excitado con un ion de halógeno normal para formar una molécula dihaluro excitada, que después de una o varias vibraciones se disocia, enseguida 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 generada.

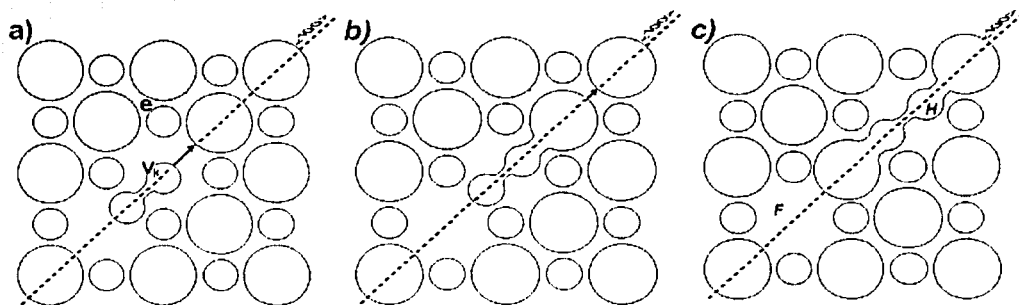


Figura II.3. a) El hueco auto-atrapado (centro V_k) y el electrón libre después de irradiación. b) Disociación del excitón auto-atrapado, la molécula X_2^- se dirige en dirección $\langle 110 \rangle$, siguiendo una recombinación no-radiativa del electrón y del V_k c) El centro H (intersticial X^{3-})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

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 al final de la cadena de "colisiones" como un par complementario del F, como se muestra en la Figura II.3.c. Sin embargo para la formación del par F-H, previamente debe ocurrir un relajamiento para la difusión apreciable del $e-V_k$ que permita la separación del ion halógeno y cuya energía cinética transferida a la red permita la difusión de ese excitón. Tal relajamiento probablemente tiene lugar cerca de los sitios de los defectos,

si es así entonces hay una fuerte posibilidad de que la formación del par primario F-H se forme cerca de la impureza (113-116).

Finalmente en el centro F, las transiciones electrónicas del electrón atrapado en la 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. 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 (2,117). Asimismo se han realizado gran cantidad de 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 (118) que estudia sólo la primera zona de coloración y el de Aguilar y colaboradores (106), ellos 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 de la radiación y contenido de impurezas. Sobre la coloración se discute más en el capítulo III.

En cuanto a la estabilidad, los centros F son interesantes a 150 K en KCl, donde en presencia de impurezas de Br⁻, pueden asociarse a ésta y volverse estables a temperatura ambiente, las medidas ópticas indican que las bandas F en KCl tienen los máximos de absorción en 3.8 eV, y asociados al Br⁻ están en 3.9 eV (119). Así, los centros, F, V_k, I y el H, son detectables por espectroscopia EPR y absorción óptica.

4.b) Proceso fotoquímico o de radiólisis. Este proceso 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 del par F-H en la subred de halógenos. Se cree que la formación de defectos F-H en su etapa inicial tiene su origen en un proceso de radiólisis. Se han propuesto varios mecanismos (120-123) 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 F-H (par

de Frenkel) por colisión directa, aproximadamente 25 eV, (124,125). Incluso es posible producir esos pares por excitación con luz ultravioleta (126). Esta alta eficiencia en producción de daño por radiación 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 (127).

En el proceso fotoquímico deben existir 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 la 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.

En la primera etapa, fue necesario la identificación del par F-H producido, y los trabajos de Kanzing y Woodruff en 1958 (128) con EPR, dieron la evidencia definitiva de que a baja temperatura de irradiación los centros H eran formados como intersticiales. Este descubrimiento fue apoyado por Compton y Klick en 1958 (129), quienes mostraron por técnicas ópticas que los centros H eran producidos a baja temperatura en proporción al número de centros F formados, concluyendo que los centros F y H eran creados simultáneamente. Posteriores medidas (130-132) 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, Lushchik y Pooley, 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 (120) mostró 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 por EPR de Keller y Patten (121) que, aprovechando que tanto el centro V_k como el H son observables con esa técnica, encontraron una exacta correlación entre la desaparición de los centros V_k y la formación de centros H. Los trabajos de Lushchik (122) y Goldstein (123) 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 producir ionización. Así pues, en la primera etapa del proceso fotoquímico la excitación o defecto electrónico cuya energía produce el par F-H es el excitón.

Todavía no se ha identificado el estado electrónico del excitón que conduce a la formación del par F-H, por consiguiente, no 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 de halógeno. Sin embargo esta segunda etapa está muy relacionada a la siguiente etapa.

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 (133) 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.

Por otra parte Smoluchowski (134) propuso una 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 lugar a un centro F. 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 (135), 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 (136) sobre el centro F.

En experimentos de Still y Pooley (137) 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 (138) los halogenuros alcalinos emitían átomos desde la superficie por irradiación con electrones de baja energía (89,139), 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 de halógeno (140). 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 (141).

Una sugerencia de Itoh (142), 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 F-H a la temperatura en que el V_k se hace móvil. Esto ha sido observado por Sonder (143) y Alvarez-Rivas (144) 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 (145,146). En estudios a muy bajas temperaturas (105), se indica que el par F-H es el producto primario de la irradiación, y también se genera otro tipo de par, el α -I o F^+I^- , como un producto secundario donde el centro I es un ion halógeno intersticial, es decir, el $|X_4^-|$. 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 (147).

El atrapamiento del centro V_k y su absorción óptica. En relación al hueco auto-atrapado en halogenuros alcalinos, tiene un papel importante para las recombinaciones entre los defectos inducidos por la radiación. 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 referirse sobre auto-atrapamiento de las cargas en halogenuros alcalinos. 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 espín como si fuese un defecto convencional. La configuración básica del hueco auto-atrapado, en todos los halogenuros alcalinos, 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 y Wahl (147, 148) han resumido cuáles son las razones para que el hueco se auto-atrape. Observan 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 cuya exposición clara la hizo Stoneham (147). 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 B.V. Como ésta energía es positiva quiere decir que cuanto más estrecha sea una banda (la B.C. o la B.V.) más fácil será auto-atrapar 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 polarización $E_{pol} < 0$. 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 y Wahl (148) condujeron al resultado de que en halogenuros alcalinos sólo se auto-atrapa el hueco. Así por ejemplo para KCl obtuvieron una energía total de -1.7 eV para el hueco y +1.3 eV para el electrón. Mientras que las energías de localización fue 60 veces mayor la del electrón, las energías de polarización fueron -0.5 eV para el hueco y -0.3 eV para el electrón. La energía de enlace para el hueco fue -1.5 eV y para el electrón fue -0.3 eV.

Para una comprensión básica de las propiedades electrónicas del centro X_2^- es conveniente construir un modelo simple de orbitales moleculares OM (148,149), 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.

En cuanto a la absorción óptica del V_k se requiere realizar buenas medidas ópticas y 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 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 $\langle 100 \rangle$ sobre la cara del cristal 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 colaboradores (98,102), 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. Similares resultados obtuvieron al utilizar EPR, en donde el campo magnético es a lo largo de la dirección elegida del cristal.

El cálculo de las energías de transición ha sido realizado por Gilbert y Wahl (148). 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.

Hasta ahora, 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 (150) del centro puede ser realizada excitando ópticamente en cualquier transición.

En unos experimentos para determinar la estabilidad térmica de los centros V_k realizadas por Murray y colaboradores (145) 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 obtienen picos de termoluminiscencia a 151 K y 147 K (con Tl y Ag, respectivamente), concluyendo 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 (143), 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 por el grupo de Lushchik (151) se llega a la conclusión de que el V_k es móvil a unos 160 K. Otras medidas realizadas por EPR en halogenuros alcalinos (152) han permitido obtener con precisión las temperaturas a las cuales los V_k se vuelven móviles.

Relación del hueco V_k y el excitón formados bajo radiación. Como se ha señalado, 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, y ambos pueden moverse por el cristal, aún cuando la forma de propagación de ambos sea distinta. 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, éste par electrón-hueco enlazado es conocido como excitón.

Dado que 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 pueden considerar dos tipos de excitones que representan dos límites de aproximación. Un modelo, debido a Frenkel en el cual se considera al electrón y hueco estrechamente ligados, y otro debido a Wannier (153) que considera 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, es decir, el excitón puede 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. 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 clásico trabajo de Eby y colaboradores (154) muestra esos espectros de absorción a 80 y 300 K para casi todos los halogenuros alcalinos.

En cristales KCl, KBr y KI impurificados con iones de doble y una valencia (Pb , Ga , In , Tl y Sn^{2+}) a 80 K y 295 K, el grupo de Zazubovich (155-157) ha aclarado detalles de las propiedades y estructura de los estados electrónicos excitados de los sistemas cristalinos, los efectos y procesos característicos de la luminiscencia atribuida a estados excitados de excitones relajados y centros asociados a impurezas principalmente.

Los trabajos del grupo de Knox (116,158) 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 son 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, atribuido a la multiplicidad de la estructura. Actualmente el modelo de excitón ha tenido mayor aceptación.

En los halogenuros alcalinos se ha observado tanto absorción óptica como emisión luminiscente relacionada con excitones. Así por ejemplo, en películas delgadas de KBr y NaBr (154) los espectros de absorción a 80 K muestran una estructura en dobletes aproximadamente en 6.7 y 7.3 eV en ambos casos. Estos dobletes proceden de los excitones más débiles de los iones halógenos; por ejemplo el caso del Br⁻, el estado fundamental es un estado 1S_0 debido a la configuración electrónica $4p^6$; los estados más bajos corresponden a la configuración $4p^5 5s$, y el desdoblamiento (0.5 eV) del nivel $4p^5$ es responsable de la estructura en doblete observada.

Sin embargo, las energías correspondientes a la absorción y la emisión son muy diferentes, indicando una gran relajación de red en el estado excitado. 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.

Para los halogenuros alcalinos se ha aceptado 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} s, que es mucho menor que la vida media de la excitación (10^{-9} a 10^{-6} s). 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 atrapado captura un electrón en un orbital relativamente difuso y, por tanto, el excitón puede considerarse como un estado cargado del V_k (114,116).

En relación a la teoría de excitones, ésta ya se encuentra desarrollada para halogenuros alcalinos y semiconductores, así como los cálculos para excitones auto-atrapados en NaCl y halogenuros de potasio (149,159).

La idea del excitón ha permitido aclarar situaciones, por ejemplo, en CsI donde una impureza M^+ bajo radiación puede atrapar a un electrón y el hueco generado es inmediatamente auto-atrapado formando un par V_k con el electrón del ion impureza ionizado. La recombinación de ambos conduce a la formación de un excitón localizado cerca de la impureza, y cuyo decaimiento radiativo es acompañado por luminiscencia (160). Este mecanismo ha permitido explicar ciertas propiedades como la dependencia del centelleo luminiscente con la temperatura, la gran generación de pares Tl^0-V_k , Na^0-V_k y así también la alta eficiencia de los cristales de centelleo de CsI:Tl, CsI:Na y CsI:Pb (161-163).

Un ejemplo claro, es el caso del cristal de centelleo CsI:Tl, se creyó por largo tiempo que las emisiones luminiscentes eran causadas por las transiciones electrónicas del estado excitado del triplete de un ion Tl^+ , sin embargo, mediciones de cinética de decaimiento fotoluminiscente y de polarización (164), permitieron aclarar que la luminiscencia proviene del decaimiento radiativo de un excitón localizado cerca de un ion Tl^+ cuyo estado excitado relajado es responsable de las emisiones en 2.55 eV y 2.25 eV.

Así pues, la luminiscencia en algunos halogenuros alcalinos impurificados con iones ns^2 puede ser explicado en términos del decaimiento radiativo de los excitones, donde los iones de halógeno que componen la red cristalina juegan un papel relevante en los procesos básicos.

CAPITULO III. GENERACION DE CENTROS F Y LUMINISCENCIA EN CRISTALES MIXTOS $KCl_{1-x}Br_x$

1. DEFECTOS EN LOS CRISTALES MIXTOS DE $KCl_{1-x}Br_x$

Debido a la similitud en los radios iónicos entre Cl, K y Br, también en sus estructuras cúbicas, el bromuro y el cloruro de potasio pueden mezclarse dando una solución sólida (165) con estructura cristalina cúbica donde participan los tres tipos de iones en un amplio intervalo de la composición, generando celdas primitivas de tipo Heusler o de superestructura (166), que en nuestro caso serían aleación de tres tipos de átomos, K, Cl y Br. Si en estas celdas los átomos quedan distribuidos al azar y cada sitio está ocupado por un átomo “promedio”, la celda unidad se reduce por un factor de 16, es decir, el cubo de la celda puede reemplazarse por ocho cubos menores centrados en el cuerpo los que serían subceldas. El cristal mixto se formaría por la cristalización mutua de dos cristales isomórficos y de constantes de red similares. La distribución de la mezcla de átomos participantes puede ser de manera intersticial o sustitucional.

En cuanto a la miscibilidad, Tobolski (167), ha mostrado que para halogenuros alcalinos la miscibilidad completa es posible para temperaturas por encima de $4.5\delta^2$ con δ la diferencia en porcentaje (entre 5% y 6%) de la constante de la red de cada halogenuro de la mezcla y que a 550 °C, y a temperatura ambiente habrían fases cercanas a las componentes puras originalmente. En el caso del KCl-KBr los iones Cl^- sustituyen a los iones Br^- al azar en la red de KBr, aunque las redes de superestructura no han sido observadas en halogenuros alcalinos mixtos. Otra característica importante en la mezcla, es que la densidad de dislocaciones aumenta con la composición de la mezcla (168) y se supone máxima para la composición equimolar (166). La constante de red depende de la composición y obedece la ley de Vegard (167,169,170):

$$a = (1 - x)a_1 + xa_2$$

donde x representa el porcentaje de la mezcla, a_1 y a_2 los radios iónicos de cada componente del cristal mixto. Los parámetros de red del KCl y KBr son similares, 3.14Å y 3.29Å, respectivamente (171). Mientras los puntos de fusión son cercanos entre KCl y KBr (1045 K y 1013 K

respectivamente), y el radio iónico de los aniones Cl^- es de 1.81 Å y el de Br^- es 1.96 Å, y el del catión impureza Pb^{2+} es 1.20 Å. Así, es de esperar que en proporciones molares intermedias, el parámetro de red del cristal mixto es una combinación de los parámetros de red constituyentes. Aunque debe tenerse cuidado que los radios iónicos pueden variar dependiendo del método de cálculo utilizado (172).

En la mezcla KCl-KBr ya habían sido observadas ciertas propiedades interesantes pero estudiar fenómenos básicos en los halogenuros alcalinos mezclado no es sencillo como ocurre en los casos del bromuro de potasio y el cloruro de potasio por separado, así como en otra gran cantidad de cristales simples y también impurificados que han permitido investigaciones de interacción electrón con la red, electrón-fonón y excitones en los sólidos, así mismo la formación de defectos en los cristales (173,174,175). El cristal mixto KCl-KBr fue casi abandonado y con escasa publicación. En los últimos años se ha reiniciado su estudio de absorción y luminiscencia con impurezas orgánicas e inorgánicas, tales como Au^+ (176); también en el mixto $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ (177); Ca^{++} en KCl-KBr buscando la energía de activación de la impureza-vacancia (178); así como la localización del Mn^{2+} en la matriz del mixto $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ en función de la composición molar (179).

Sin embargo, el cristal mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado con Pb^{2+} no ha sido estudiado, aunque la impureza Pb^{2+} ha mostrado su utilidad como sonda óptica en los cristales halogenuros doblemente dopados como muestran los trabajos de los grupos de Jaque, Murrieta y colaboradores (24,180-183) incluyendo matrices de halogenuros alcalinos simples. Es de mencionarse que el mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ha mostrado propiedades interesantes al verse impurificada con Eu^{2+} , así lo muestran el grupo de Aceves y Barboza-Flores (184-186), que también han explicado propiedades ópticas de las fases de agregados en esos mixtos, y la eficiencia luminiscente de la impureza Eu^{2+} en el cristal.

Una forma de conocer la participación de los iones en la mezcla del cristal mixto, es vía centros de color. Smakula y colaboradores (187), mostraron que la absorción del máximo de la banda F en función de la dosis para el KBr puro es mayor que en el caso del KCl, y entre ambos se sitúa la cantidad de coloración del mixto KCl-KBr sin impurificar. Esto indicaría que la mezcla no es tan eficiente para la coloración del mixto y que la solubilidad del KBr en KCl no es uniforme, y los primeros vecinos del K serían aniones de Cl y Br, los que a su vez pudieran estar en posiciones

intersticiales al mezclarlos. Sin embargo, en un sistema $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado con Li, en la mezcla $x = 0, 0.04, 0.22, 0.4, 0.8$ y 1.0 , Asami e Ishiguro (188) encontraron para los extremos que la intensidad de emisión de los centros F_A son comparables y existe un desplazamiento del espectro de emisión de la mezcla $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ a 100 K . Mientras en la mezcla $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}:\text{Li}$ la energía de los picos de absorción para los centros F y F_A del Li están muy cercanos a una relación lineal conforme aumenta la cantidad de KBr en la mezcla (lo que está de acuerdo con un modelo de caja de potencial y la regla de Vegard). A esa misma composición de 40% de KBr en KCl consideraron que se reemplazan dos de los cuatro iones Cl^- circundantes al ion potasio con iones Br^- . La manera en los que Cl^- y Br^- se distribuyen entre los cuatro sitios del ion halógeno y en toda la red, influye y determina el tipo de relajamiento, esto es, el cambio de las características de la red mediante las proporciones de KCl y KBr en el mixto influye pues en la configuración de relajamiento. Por ejemplo, la introducción de iones Br^- en $\text{KCl}:\text{Li}$ induciría un cambio en la constante de red y entonces provocaría tensión en la misma red cristalina lo que puede favorecer la formación de defectos.

La relación que se observa para la energía de los picos de absorción para los centros F , en general en los halogenuros alcalinos, siguen un modelo de caja de potencial, donde se predice una dependencia inversamente proporcional de la energía E_F asociada a los centros F con respecto al cuadrado del parámetro de red a . Es decir conforme aumenta la cantidad de Br en el cristal, esos iones de radio (1.96 \AA) mayor que los de cloro (1.81 \AA), al sustituir a estos últimos forman cajas de potencial de ancho del tamaño del parámetro de red a mayor, y entonces disminuye la energía necesaria para que los electrones transiten entre los niveles electrónicos de las cajas:

$$E = \frac{\pi^2 \eta^2 \kappa^2}{2ma^2}$$

donde $\kappa^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ y las correspondientes funciones de onda son

$$\psi(x, y, z) = C \left(\text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right) \right)$$

es de notarse que la energía es dependiente de κ^2 . Este hecho implica que todos los estados tienen la misma energía cuando los enteros n dan el mismo valor para κ . Si se alteran los n sin que cambie el valor de κ la función de onda cambia también. Así, un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos; si esto sucede, se dice que existe

degeneración. El orden de degeneración de un nivel de energía es designado por “g” y es igual al número de funciones de onda diferentes para dicha energía.

La elegancia de este modelo simple estriba en que predice para una serie de halogenuros alcalinos, que la energía $E \propto a^{-2}$ siendo a el parámetro de red (189). La vía experimental ha ofrecido una relación para los centros F como $E_F = 57.7a^{-1.77}$ con a en angstroms y E_F en electrón volt, esta relación es conocida como ley de Mollwo-Ivey (190). Una relación similar fue propuesta primero por Mollwo en 1937 y modificada después por Ivey en 1947 (191), ellos plantearon relaciones fenomenológicas que describen (sorpresivamente bien) la localización de los picos de absorción de los espectros correspondientes siguiendo una relación para la banda F:

$$\lambda_{\max} = 703a^{1.84}$$

Con esta relación los cálculos mostraron un error promedio de 130 Å para un intervalo de 1,300 Å a 7,000 Å. La relación muestra que la localización espectral de todas las bandas de absorción depende únicamente de la constante de red (y de la temperatura), esto es, que la posición de los picos de absorción podría cambiarse a voluntad al variar la composición de los cristales.

Así, para el centro F en un cristal mixto KCl-KBr, el modelo de una partícula en una caja puede explicar el ancho de la banda y la dependencia de la posición del pico respecto a la temperatura, éste esencialmente proviene de la expansión térmica y cambios del parámetro de red del cristal al generarse la mezcla o composición (variaciones de la fracción molar de KBr en KCl) del mismo.

Tal dependencia respecto a la temperatura puede calcularse considerando en el parámetro de red del cristal mixto un término del coeficiente de expansión térmica asumiendo que todavía sigue un comportamiento de tipo relación de Vegard (192,193): $a_{MT} = a_{MT}(1 + \alpha_M \Delta T)$. Donde a_M y a_{MT} son las constantes de red, ΔT es el coeficiente de expansión térmica de los cristales mixtos para cada composición del $KCl_{1-x}Br_x$. Los términos $a_M = a_1(1-x) + a_2x$ (relación de Vegard) y $\alpha_M = \alpha_1(1-x) + \alpha_2x$ involucran las constantes de red a_1 y a_2 de los cristales puros KCl y KBr, respectivamente, y α_1 , α_2 son los coeficientes de expansión lineal, respectivamente. Dado que los

parámetros de red cambian en el cristal mixto dependiendo de su composición y la temperatura, éstos inducen un cambio en la energía de transición óptica del centro F. Para el cálculo de la variación de los niveles de energía del F, puede considerarse un potencial del modelo de ion puntual que toma en cuenta las vibraciones de la red (194,195) o bien usar el pseudopotencial de Bartram-Stoneham-Gash (196). En el caso del cristal mixto $KCl_{1-x}Br_x$ con $x = 0.29, 0.48$ y 0.71 (193), a temperatura entre 12 K y 305 K, el método de pseudopotencial referido ofrece un mejor acuerdo con los datos experimentales. Un modelo sencillo (25) considera al electrón del centro F de manera similar al modelo del átomo de hidrógeno, aunque no logra explicar la absorción y tampoco las propiedades térmicas del cristal.

2. MODELOS DE FORMACION DE DEFECTOS Y CENTROS F

Existen varias propuestas para explicar la formación de los defectos generados por irradiación vía procesos primarios y secundarios (26,115).

Entre los modelos que tratan de explicar la formación de defectos vía mecanismo primario están, el de Varley de 1954, Howard y Smoluchowski, Dexter, Klick, y el de Chadderson y colaboradores en 1966 (99,197-202). También es de mencionarse el de Williams (85), éste último considera que los centros compuestos de un átomo de cloro adyacente a un ion de éste, 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, la 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 $\langle 110 \rangle$.

El trabajo de Balarin (115,197,203) 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. 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.

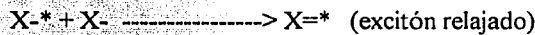
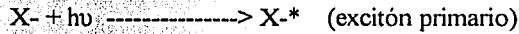
Un problema principal del mecanismo de Balarin fue el escaso rendimiento en la producción de defectos. Para explicarlo, podemos pensar que los electrones en el intervalo de 50 keV pierden casi toda su energía en el sólido por ionización, pues la sección eficaz es muy amplia en oposición con las interacciones elásticas con 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 (2,202) en 1966, propuso un nuevo modelo pensando en un mecanismo excitónico de producción de defectos primarios por irradiación. A partir de observaciones experimentales en KI, supone que la formación de defectos ocurre por decaimiento excitónico no radiativo. El observó que a muy bajas temperaturas la producción de centros F y V_k es muy escasa, 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.

También otra observación importante en este modelo es el hecho de que los centros F pueden ser creados con luz ultravioleta (204,205) y que la dependencia de su crecimiento con la temperatura es la misma que cuando son producidos por rayos X (2).

El modelo de Hersh 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.



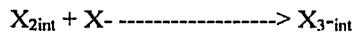
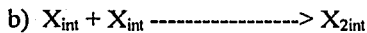
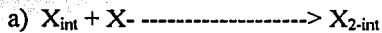
3). Ionización de un excitón relajado para dar una molécula X_2^- .



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 cómo 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 $X=X^*$ 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.

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 (14,28,206), se han obtenido concentraciones típicas para centros F en halogenuros alcalinos que han sido dopados con alguna impureza catiónica divalente. La mejor característica de los centros F estabilizados son las curvas de coloración que reflejan la población de los F generados bajo radiación. Por ejemplo, una curva de coloración en KCl presenta usualmente tres etapas (207,208) bien definidas en el cristal simple dopado con una impureza monovalente. Sin embargo, aun para cristales simples, dopados con impurezas divalente como el Pb^{2+} , las curvas de coloración ya no necesariamente se comportan como una función de tipo raíz cuadrática. El comportamiento se complica existiendo entrecruzamiento de las curvas de coloración y tal comportamiento se asocia a la propiedad de agregación del plomo bajo radiación ionizante (13).

El grupo de Rubio y colaboradores (14,45), estudiaron el comportamiento de las curvas de coloración bajo la influencia de dosis altas en KCl a temperatura ambiente, logrando proponer un modelo que tiene un buen acuerdo con resultados experimentales de Kowalczyk y Damm (46), para la evolución de la curva de coloración.

En la predicción encuentran que 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.

La primera etapa está 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 colaboradores (11,209), que el nivel de saturación de la primera etapa de la curva de coloración (la eficiencia de coloración) 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 Zaldo y Agulló-López (80), y por el grupo de Rubio (14,210). Además, han encontrado (28,45,52,80,211,212) 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, dificultando la interpretación. Este comportamiento se ha relacionado con la agregación de la impureza bajo la radiación eliminando los dipolos que son las trampas para los centros H (24), tal agregación es favorecida también por la naturaleza del plomo y el manganeso que no son muy solubles en NaCl ni en KCl, por lo que pequeños agregados pueden estar presentes al inicio de la irradiación a pesar de un severo templado desde alta temperatura.

En el caso del Pb^{2+} como impureza, la interacción que se tiene en mayor parte es tipo electrónica (e-e), lo que daría información del sitio de la impureza, dado que sus niveles de energía no se ven distorsionados por interacciones que no sean del tipo electrónico, luego entonces realizar la coloración ofrece mayor información acerca de la generación de los defectos, por ejemplo, con corriente termoestimulada (ITC) solo veríamos interacción impureza-vacancia y que pueden ocurrir a primeros o segundos vecinos.

Por esta razón se ha elegido dar seguimiento al desarrollo de los centros F, generados mediante radiación gamma permitiendo realizar las curvas de coloración del $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Pb}^{2+}$ con distintas composiciones. Los resultados correspondientes se exponen en el Capítulo V.

3. EMISION LUMINISCENTE ESTIMULADA TERMICAMENTE

Los defectos producidos por la irradiación (como centros F, H, 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 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 213 (KCl irradiado a 5 K) y 45 (KCl irradiado a temperatura ambiente). En el caso de que la energía se libere en forma de emisión de luz, su medición es un típico experimento de luminiscencia estimulada térmicamente conocida como 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 20 años también se han realizado 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 intervalo de temperatura (80 y 300 K) en que se hacen móviles los defectos característicos. El intervalo de baja temperatura (5 a 80 K) no es de interés aquí, pues prácticamente todos los trabajos a éstas temperaturas han sido realizados en cristales de KBr (214-221) y KCl (128,213-218,222-227), también en este intervalo de temperatura Riggins y colaboradores han estudiado la TL de RbCl, RbBr (228) y LiF, NaF y KF (229).

El segundo intervalo, mayor que 300 K, se ha investigado por su interés aplicado. Es de señalar que para el intervalo 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.

Termoluminiscencia 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 intervalo de temperaturas es muy grande, sin embargo, aun no existen conclusiones definitivas sobre los mecanismos de emisión de luz de la TL en este intervalo. Además de la gran cantidad de picos de TL observados en este intervalo 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 (como centros H, I, V, etc.) y estabilizadas por impurezas. Como tanto las trampas para huecos y electrones, y 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 intervalo de temperatura, eran una traslación directa de los modelos de atrapamiento de cargas en semiconductores.

Posiblemente el primer trabajo metódico en este campo es el de Ghormley y Levy en 1952 (230), donde se propone por primera vez la hipótesis de electrones auto-atrapados, según la idea de Landau (231), 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 colaboradores (232,233), Townsend y colaboradores (234), Clark y Newman (235), Panizza (236), Teegarden y Weeks (237), etc.). En la década de los 60 se empezaron a proponer otras hipótesis y hoy 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 un nivel cercano a la banda de conducción, a una distancia que es la energía de activación, E , y una frecuencia s de salto del electrón atrapado. Pero el cuestionamiento sobre cual es el significado de estos parámetros tardó en hacerse, teniendo en cuenta las nuevas hipótesis sobre el origen de estos picos (las nuevas interpretaciones de estos parámetros se encuentran en los trabajos de Fabrikat y Kotomin (238) y el grupo de Agulló-López (239).

A partir de 1960 prácticamente todos los trabajos sobre TL de halogenuros alcalinos (entre 80 y 300 K), proponen como origen de los picos la 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_Z) o cargados, tipo I (I_A , I_Z). 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 desaparición de la absorción (óptica o de EPR) de alguno de los centros descritos anteriormente.

En relación a los autores que defienden la liberación térmica de centros H atrapados en impurezas como 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 del grupo de Tanimura y colaboradores (240) que atribuyen varios picos de la TL del KBr a la liberación de centros H_A , atrapados en impurezas de Li, y los del grupo de Alvarez-Rivas en particular, en NaCl y KCl (241) que atribuye todos los picos observados en estos materiales (excepto uno) a la recombinación F + H.

Un caso aparte es el del LiF donde la movilidad del centro H (con orientación $\langle 110 \rangle$) se encuentra en aproximadamente 110 K. 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 (234,242). Sin embargo, Kanzing (100) lo atribuye (con base en 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, esta explicación era difícil de aceptarse como una posibilidad porque no se aclaraba el mecanismo de recombinación.

De 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 B.V., donde debido a su movilidad acababa recombinándose con un electrón emitiendo luz, de nuevo la imagen de los semiconductores (ver por ejemplo referencias 234,237,243). 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 145,228,229, 242 y 244.

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^+ (245) y en KBr:Cu^+ (246), el Tl en KCl:Tl^+ (83) y en KI:Tl^+ (247), la Ag en KCl:Ag^+ (248). Llama la atención que algunos de estos últimos autores, propongan también que algunos picos son debidos a la liberación térmica de electrones desde las impurezas (83,247).

iv). Otro centro que se propone en algunos trabajos como aniquilador del V_k es el F (240,245). Su recombinación daría lugar a un centro α . También se ha propuesto el centro F^- (F') (239) 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 (100) para el LiF, propone como origen de dos picos de TL la liberación térmica de centros V_F y V_I . 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, y como origen de otro pico, la liberación de un V_k atrapado en una impureza de Na (249).

Con respecto al mecanismo 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 (245), y

b) la luz observada corresponde a la transición, desde el nivel donde se encuentra el electrón en la impureza, al V_k (83,242). Desafortunadamente, como puede observarse, hay pocos trabajos que presentan los espectros de emisión de la TL en este intervalo de temperaturas a pesar de la gran cantidad de trabajos que existen sobre TL entre 80 y 300 K.

Así, se ha obtenido valiosa información vía luminiscencia, como un mecanismo que acompaña al proceso de recombinación de los defectos. Recientemente el grupo de Zazubovich (250,251) en KCl, KBr y KI a 80 K, ha mostrado resultados interesantes sobre las características luminiscentes

de los iones impureza Pb^{2+} y Pb^+ perturbados por varios tipos de defectos, tales como iones de halógeno intersticial, vacancias de anión y catión. Mediante espectroscopía, muestra al menos cinco grupos de centros luminiscentes asociados al plomo en la red de KCl, en los que la interacción ocurre principalmente entre la impureza y los iones de halógeno como primeros vecinos.

Termoluminiscencia de alta temperatura ($T > 300$ K). Los mecanismos involucrados en los procesos termoluminiscentes observados en este intervalo de temperatura han sido, y siguen siendo, objeto de dura controversia. En efecto, a pesar 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 intervalo de temperaturas se refieren al caso del 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 intervalo de temperaturas son el NaCl y el KCl, por lo que se les mencionará más adelante.

Estudios del efecto de la producción de centros F en la deformación de los picos de TL en el LiF parecen apoyar la idea (252,253) de que los F no intervienen en el mecanismo de producción de luz, aunque pueden actuar como trampas o centros de recombinación no radiativa. Por su parte Klick (254) obtiene los espectros de emisión de la luminiscencia durante la irradiación con rayos X y durante la emisión TL (quizás el único caso en los estudios de TL en este intervalo), y observa que la distribución espectral de ambas emisiones es la misma. Fairchild y colaboradores (255) también dan los espectros en un trabajo ya clásico donde dan gráficas tridimensionales de temperatura, intensidad termoluminiscente y la longitud de onda. Similarmente Grant y Cameron (256) 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 $115^{\circ}C$ es debido a dipolos. Análisis exhaustivos de los tipos de cinéticas y parámetros de los picos se encuentran por ejemplo, en las referencias 255, 257 y 258.

Un fenómeno que ocurre en el LiF es la denominada supralinealidad de la respuesta termoluminiscente respecto a la dosis de irradiación (259,260). Este resultado no ha sido explicado satisfactoriamente hoy en día, aunque hay una explicación del grupo de Alvarez-Rivas (261) con base en la liberación de intersticiales de agregados de diferentes tamaños, y parece la más convincente.

También se puede notar que las reacciones de agregación ocurren incluso después de que los defectos de Mg han atrapado carga durante la irradiación. Esto es indicado por medidas de absorción óptica (262) 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 (204). 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 (263) en el intervalo 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) (262,264) y cualquier carga atrapada por estos defectos sería entonces inestable 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 (26,265).

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 (266) y el Mg perturba la emisión por una cantidad que depende de en qué forma está (dipolo, dímero, 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 intervalo espectral (267).

Por su parte McKeever (268) 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 el Ti están en un arreglo espacial muy cercano dentro de la red. Por

otro lado, Horowitz (269) 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 (270,271).

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.

En 1970 Mayhugh propuso un modelo (272,273), que ha sido generalmente aceptado al menos hasta el trabajo de Sagastibelza y Alvarez Rivas (266) quienes están a favor del movimiento de átomos intersticiales y no de movimientos de electrones como en el modelo de Mayhugh. Este modelo originalmente fue desarrollado para describir la TL por arriba de temperatura ambiente. La ventaja del modelo de Mayhugh, extendido por Cooke y Rhodes (274,275) para describir la forma de la curva entre 10 y 300 K, es que predice la desaparición de los centros V_3 y F, ubicados en 310 nm y 380 nm, respectivamente. La desventaja del modelo es que este predice la ocurrencia de picos de conductividad iónica estimulada térmicamente correspondientes a cada curva de brillo, lo cual no ha sido todavía encontrado (aunque tales corrientes son difíciles de confirmar arriba de temperatura ambiente por la presencia de la alta conductividad iónica de fondo); y esto no facilita la explicación de la observación de que los picos a temperatura alta son favorecidos sobre aquéllos a temperaturas bajas para altas dosis. Así, ese modelo se basa en la recombinación electrón-hueco.

Sagastibelza y Alvarez-Rivas (266) propusieron un mecanismo alternativo para describir la curva de brillo por arriba de temperatura ambiente consistente también con observaciones en otros halogenuros alcalinos, donde el mecanismo de recombinación de vacancia con intersticiales se ve favorecido. 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 (257,276) del LiF: Mg,Ti implicando un proceso de recombinación correlacionado. El modelo explica que los centros F

están involucrados en el proceso termoluminiscente para los picos 2 y 5, éste último de gran importancia en dosimetría por su estabilidad y reproducibilidad con la dosis.

Sin embargo, la temperatura a la que se obtiene el pico 5 está dentro del intervalo de temperaturas en la que ocurre la disociación del trímero (277). Esto incrementa la posibilidad de que la disociación del trímero dispara la emisión TL; los trímeros más las cargas atrapadas, pueden disociarse en dipolos, más cargas atrapadas, las cuales posteriormente son liberadas térmicamente para la 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 (278,279). Esta sugerencia fue planteada por McKeever (268) 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 han sido presentadas por Vana y Ritzinger (276). Es claro que todavía se necesita entender la estructura de los defectos generados en el cristal para poder interpretar el desarrollo de la termoluminiscencia que se observa.

En los cristales tipo NaCl, 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 colaboradores (280) 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 esperaban 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. No obstante, un trabajo anterior de Hill y Schwed (281) 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 (233,282) que obtienen diferentes valores de la energía de activación, pero un espectro de emisión igual para todos los picos. Murty y Murthy (283) obtienen un resultado intermedio: algunos picos tienen la misma energía de activación. También proponen como origen de la TL la liberación de electrones de los centros F.

El panorama cambia, a partir de 1972, debido a la propuesta por Ausín y Alvarez-Rivas (284) 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 (285), el efecto de la dosis recibida (284,286) y temperatura (287) confirman plenamente sus hipótesis. El mismo mecanismo básico es invocado en el trabajo de Herreros y Jaque (288) y López y colaboradores (239) 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 señalar que es muy similar al del NaCl. También los primeros trabajos daban una gran importancia al centro F en diferentes formas (289,290). A partir del trabajo anteriormente citado de Ausín y Alvarez-Rivas (284) y sus posteriores publicaciones (285,286,291,292), donde pulen su mecanismo, se puede decir que el mecanismo aceptado de la TL de alta temperatura es la recombinación del centro F con intersticiales liberados térmicamente.

La innovación más importante que se les debe a Ausín 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 intervalo de temperaturas es el de Alvarez-Rivas dado en la referencia 293. Finalmente, una forma de estudiar la participación de iones halógenos con impureza en el cristal, es además de la generación de los centros F, también es vía luminiscencia estimulada térmicamente. Todo ello puede ofrecer una cierta relación de los centros F y las emisiones luminiscentes que se observan en los halogenuros alcalinos, en particular del mixto KCl-KBr:Pb²⁺ objeto en esta investigación, cuyos detalles experimentales se ofrecen en el siguiente capítulo.

CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La determinación de las propiedades ópticas se midió por espectroscopía óptica, y la recombinación de los defectos por luminiscencia estimulada por calor (termoluminiscencia o TL). La TL ayudará a estudiar la respuesta del cristal mixto ante la radiación gamma y los mecanismos de recombinación involucrados que también son complejos de identificar. Sin embargo, se trata de buscar una correlación de los defectos producidos en el cristal ante la radiación ionizante, para tratar de relacionarlos con la participación de los iones de halógenos y la impureza del Pb^{2+} involucrada.

El trabajo experimental iniciado ha requerido de equipos tales como espectrofluorómetro, espectrofotómetros uv/vis, un equipo de fluorescencia de ultravioleta y visible, para llevar al cabo las mediciones sobre el desarrollo de la formación de los centros de color en el mixto dopado con plomo divalente. Así también se emplearon fuentes radiactivas de ^{60}Co de alta intensidad para lograr las coloraciones en los cristales.

Se requirieron dos lectores termoluminiscente convencionales, un arreglo de diodos acoplados con fibra óptica a un lector TL modificado para obtener simultáneamente la intensidad, la longitud de onda de emisión y la temperatura de calentamiento de las muestras, para lograr obtener la información sobre las propiedades de luminiscencia del sistema cristalino mixto. Los equipos utilizados en laboratorio se mencionan oportunamente en cada sección de los resultados.

1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$

Los cristales dopados utilizados en este trabajo fueron obtenidos en el Laboratorio de crecimiento de cristales del Departamento de estado sólido del Instituto de Física, UNAM. En el crecimiento se utilizó el método de Czochralski (294). Inicialmente se limpia el horno con gas inerte para crecer el cristal, y se mantiene durante el crecimiento de los cristales una atmósfera controlada de 300 torr de Argón como gas inerte con el objeto de evitar la contaminación por moléculas de H_2O , oxígeno y radicales libres OH^- , que procedentes del aire pueden afectar el estado de agregación de impurezas en las muestras.

Previamente se mezcló la sal de matriz KCl y de KBr de alta pureza de Merck, y cantidades controladas de las sales de PbCl₂ que es el ion dopante en microgramos por cada cantidad de sal de KCl y KBr, es decir en ppm. Para la impurificación del cristal, la sal PbCl₂ se agregó al fundente de acuerdo a técnicas preestablecidas (295). El contenido de plomo como impurezas en los cristales fue determinado por espectrometría de absorción atómica y expresado en ppm, partes por millón referidas a concentración atómica. Sin embargo, la concentración de iones de Pb²⁺ se determinó para cada muestra usando su propio espectro de absorción, de acuerdo con el método de Hernández (296), el intervalo de concentración de plomo encontrado fue de 30 a 40 ppm.

Durante el proceso de crecimiento del cristal, una barra de alúmina tira y gira la semilla con una velocidad aproximada de 2 cm en cada hora, el contacto del giro guarda un ángulo crítico de interfase entre la semilla cristalina y el fundente. La mezcla se lleva a la temperatura de fusión y una vez logrado completamente se baja gradualmente la temperatura para lograr una nucleación incipiente con el sistema en equilibrio, logrado esto, se inicia el crecimiento. El crecimiento del cristal depende de varios factores, aunque los más importantes son el ángulo de contacto mencionado, el control de la temperatura cuidando los gradientes de temperatura y la velocidad de giro con su contacto. Después del crecimiento del cristal, éste se deja enfriar lentamente en el horno a una temperatura aproximada de 200 °C por hora, a fin de evitar tensiones indeseables en el cristal.

De los cristales crecidos se cortaron muestras cuyas caras eran planos de clivaje perpendiculares al eje de cristalización. Para las medidas ópticas se utilizaron muestras de tamaño 5x5 mm² y espesor de 0.5 mm, esto permite asegurar la incidencia uniforme de los fotones de radiación en la sección transversal del cristal y conseguir homogeneidad de temperatura en las muestras. Las muestras se clivaron de una zona definida del cristal para tener homogeneidad y lograr una cantidad suficiente de ellas y que prácticamente fueran iguales en tamaño, ello ayuda a reproducir las condiciones de trabajo experimental. Para las pruebas de luminiscencia térmicamente estimulada se utilizaron las mismas dimensiones de las muestras cristalinas y se adaptaron perfectamente a la plancheta de portamuestras de los equipos termoluminiscentes.

2. DIFRACTOGRAMA DE LA SOLUCION SOLIDA KCl-KBr:Pb²⁺

Al crecer el monocristal KCl-KBr con impurezas de plomo divalente la pregunta inmediata, necesaria para proseguir con el experimento, fue ¿el cristal logró la característica de una solución sólida?. La respuesta es de suma importancia para el estudio de los defectos puntuales.

De acuerdo con el diagrama de fases que presenta una mezcla KCl-KBr (297), uno espera obtener experimentalmente una mezcla binaria homogénea. Aunque existe una buena cantidad de cristales halogenuros alcalinos que exhiben estructura tipo NaCl se esperaría que una mezcla de ellos se obtuviera un cristal mixto completamente miscible, sin embargo solamente algunas combinaciones de ellos resultan completamente miscibles. Esta propiedad, tiene que ver con un adecuado tamaño de parámetro de red de los iones participantes, cuyas diferencias de constantes de red deben ser del orden de 8 % (298), y a temperatura de 550 °C cercana al punto de fusión de la mezcla puede lograrse una miscibilidad completa del KCl-KBr, NaCl-NaBr y otros (299). Con este criterio se ha obtenido éxito en lograr mezclas binarias como KCl-KBr (sin impurezas) de distintas composiciones de los iones, e incluso para mezclas ternarias puras de KCl-KBr-RbCl y también de cuatro compuestos de halogenuros alcalinos tal es el caso de KCl-KBr-RbCl-RbBr (300,301). Cabe decir que algunas propiedades físicas como índice de refracción, constantes elásticas, compresibilidad, etc., de los sistemas binarios de cristales de halogenuros alcalinos puros han sido estudiadas (302,303-306), pero aún están pendientes de explorar las propiedades de los sistemas ternarios y los de mayor cantidad de compuestos en la mezcla. Así también hay la posibilidad de revisar o adecuar los modelos y cálculos convencionales tales como la relación de Mollwo-Ivey, que permite calcular la energía a partir de los parámetros de red, y la conocida regla de Vegard para el cálculo de la constante de la red, que funcionan muy bien para cristales simples y binarios pero no necesariamente para los de mayor cantidad de compuestos.

Volviendo a la pregunta planteada, en el caso de este trabajo, es necesario definir si el cristal $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$, donde x es la composición molar, logró la miscibilidad adecuada. Si ello ocurre, se pueden evitar interpretaciones erróneas de los resultados en el estudio de la generación de los centros F y las emisiones luminiscentes del cristal mixto.

Para determinar la miscibilidad del cristal mixto impurificado, se utilizó difracción de rayos X, aunque medidas preliminares de fotoacústica ya mostraban características de una solución sólida del cristal. Sin embargo en este caso del cristal mixto, se obtuvo mejor resultado con la técnica de difracción de rayos X. Se usó un difractómetro Siemens modelo D-8 con una corriente de 30 mA y voltaje de 35 kV, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM. Se utilizó un filtro de cobre y la emisión de la longitud de onda fue de 1.54056 Å. Se eligió una muestra cristalina de composición $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}$ con 0.02% de plomo divalente y se pulverizó en un mortero de ágata para luego depositarse en un porta-muestra de 1 cm² frente al haz de rayos X. En la Figura IV.1 se muestra el difractograma obtenido. Esta mezcla binaria cercana a la mitad pero con mayor cantidad de Br⁻ representó una buena opción para determinar la miscibilidad del cristal mixto en estudio.

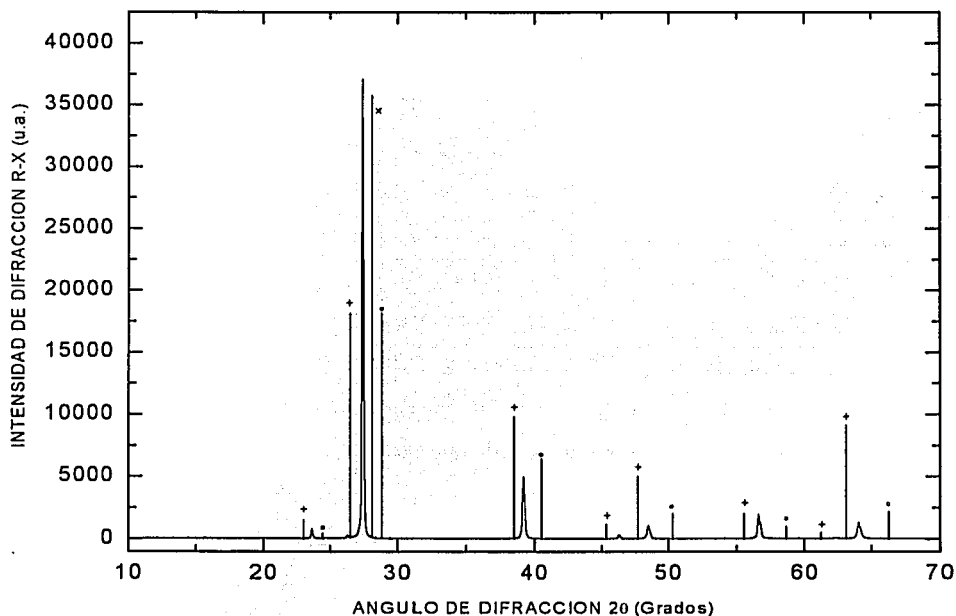


Figura IV.1. Difractograma del cristal mixto, en rojo, $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}\cdot\text{Pb}^{2+}$ (0.02%) pulverizado. Como ubicación del pico máximo del espectro obtenido, se trazó una línea señalada con x correspondiente a la mezcla $\text{KCl}_{0.50}\text{Br}_{0.50}$ sin impureza.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En la Figura IV.1, la línea en color muestra los picos del espectro del difractograma que se obtuvieron de la composición señalada. Sobre la misma gráfica del difractograma se ubicaron, para mejor visualización, las posiciones del KBr y del KCl, indicadas por las etiquetas + y o, respectivamente. En la misma figura se ha colocado una línea vertical que corresponde a una mezcla $\text{KCl}_{0.50}\text{Br}_{0.50}$ sin impureza, de acuerdo con la ficha 22-0800 del equipo de difracción. Esta composición tiene la mayor intensidad en $2\theta = 27.593$ y la siguiente menos intensa en 39.473 ; mientras que la composición $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}:\text{Pb}^{2+}$ (0.02%) presentó la mayor emisión en $2\theta = 27.4$ y la siguiente de menor intensidad en $2\theta = 39.16$. El resultado está de acuerdo con los datos de la mezcla $\text{KCl}_{0.50}\text{Br}_{0.50}$ y de la literatura (298,299) para este tipo de cristal. El espectro del difractograma y las emisiones de los picos finos muestran la presencia de una sola fase de la mezcla del cristal y en consecuencia el cristal $\text{KCl-KBr}:\text{Pb}^{2+}$ obtenido es una solución sólida. En el espectro del difractograma no se encontró presencia de PbCl_2 y PbBr_2 en la mezcla, probablemente debido a que la concentración del Pb^{2+} (0.02 %) es todavía menor a la que puede detectarse por difracción de rayos X.

3. TRATAMIENTO TERMICO

Una parte fundamental del trabajo han sido los tratamientos efectuados que permiten controlar el estado de agregación de las impurezas. Se utilizaron hornos cerámicos convencionales de forma tubular en los que podían alcanzarse temperaturas de hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo un control de temperatura en un intervalo de $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron generalmente porta-muestras cerámicos para los tratamientos térmicos, y para los templados las muestras se depositaban rápidamente sobre una placa de cobre a fin de que la transición desde la temperatura de tratamiento a temperatura ambiente fuese lo más rápida posible. El proceso de templado de las muestras de cristales $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ se realizó colocándolos a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora.

4. ABSORCION OPTICA

Para la realización de las medidas de absorción óptica se utilizaron dos espectrofotómetros. Los resultados experimentales de la absorción óptica de las muestras de cristales mixtos con Pb^{2+} se realizaron con un espectrofotómetro Milton Roy propiedad del IFUNAM con un margen espectral

de 200 a 800 Å. También se realizaron mediciones de absorción en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 19 con precisión de ± 2 nm, del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. A fin de asegurar que las muestras eran las correctas y caracterizarlas por las absorbancias, estas mediciones se realizaron antes de obtener cada medición de curvas de coloración, termoluminiscencia y blanqueo óptico. Al irradiar las muestras, podemos calcular el número de centros F utilizando la fórmula de Smakula (13,53)

$$Nf = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha (\text{cm}^{-1}) W (\text{eV})$$

con lo que se obtiene un valor teórico límite del número mínimo de centros por unidad de volumen que es posible detectar. Utilizando como valores típicos $f = 1$ (intensidad de oscilador máxima), $n = 1.65$ (índice de refracción del NaCl a 3000 Å), W (semianchura de la banda F) ≈ 0.1 eV, suponiendo un espesor típico de 0.5 mm de la muestra, y con un coeficiente de absorción (α) = $9.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, obtenemos $N_{\text{min}} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, lo que implica que podríamos detectar como máximo $\approx 10^{-2}$ ppm de impureza.

Para las medidas ópticas es común pensar en la densidad óptica (DO) que se define como

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I_{tr}}{I_{in}} \right)$$

donde I_{tr} es la intensidad del haz que pasa por la rejilla de referencia e I_{in} la intensidad transmitida del haz que atraviesa la muestra absorbente. Si la muestra referencia es un cristal, con espesor d , que no absorbe en la misma región en que absorben las impurezas de la muestra y si la intensidad de cada uno de los haces es la misma e igual a I_0 (el flujo de fotones de un haz de luz incidente en la muestra cristalina), y con reflectancia R , entonces la relación anterior proporciona una medida directa del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ por medio de la relación

$$DO = \log_{10} \left[\frac{I_0(1-R)^2}{I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d}} \right] = \alpha d \log_{10} e$$

esto es $\alpha(\lambda) = \frac{2.303(DO)}{d}$, éste coeficiente de absorción representa el número de centros F presentes en el cristal. Siendo la intensidad de una banda de absorción óptica el área bajo la curva obtenida al graficar el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ contra la energía fotónica E , es decir:

$$I \approx \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \alpha(E) dE.$$

Aunque el ancho de la banda particular puede cambiar considerablemente con la

temperatura, esto no sucede con su área bajo la curva, a menos que cambie el número de centros causantes de tal alteración o se modifique la intensidad de oscilador asociado a la transición. Así, el área bajo la curva de absorción es directamente proporcional al número de defectos en la muestra y puede usarse como una medida de la concentración de ellos. Los espectros de absorción óptica son finalmente gráficos de la densidad óptica en función de la longitud de onda λ , de ahí es posible encontrar el valor del coeficiente de absorción.

5. LUMINISCENCIA ESTIMULADA

Las medidas de luminiscencia de las muestras cristalinas con plomo se realizaron todas a temperatura ambiente en un arreglo de diseño para emisiones termoluminiscentes tridimensionales en el Laboratorio de Estado Sólido del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. La luz emitida fue guiada por una fibra óptica acoplada a un espectrógrafo Jovin-Yvon de imagen $f/2$ modelo CP-140. A la salida del espectrógrafo, los espectros de las señales luminiscentes fueron medidos con un arreglo de diodos RY7000 S/RB de Princeton Instrument.

El equipo estuvo acoplado a un flujo de nitrógeno como refrigerante del sistema. También se utilizaron como fuentes de excitación una lámpara de deuterio y lámpara de Xenon de 150 W de potencia. Como se sabe la intensidad de emisión de la lámpara de Xenon no es constante en la zona espectral que va de 200 a 400 nm, y por esta razón los espectros de excitación (que aparecen en esta región) fueron corregidos por este efecto así como por la respuesta del monocromador de excitación. Normalmente la resolución utilizada fue de 2 nm. Las señales TL fueron también medidas con equipos convencionales de Harshaw modelos 3500 y 4000.

6. IRRADIACION DE MUESTRAS

Para lograr la coloración de los cristales mixtos impurificados con plomo divalente, éstos se expusieron a la radiación gamma de ^{60}Co del irradiador Gammabeam 651 PT de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, donde se utilizaron dosis distintas. Al exponer los cristales aparecen nuevas bandas de absorción debidas principalmente a electrones y huecos que se ven atrapados en vacancias del cristal, y estas son bandas asociadas a los centros F, no hay que olvidar que la banda F es debida a la transición del electrón del estado base al estado excitado. Las posibles trampas de electrones en los cristales con centros F pueden ser iones intersticiales, vacancias, agregados de intersticiales, las impurezas y posibles dislocaciones provocadas por la mezcla de los iones de distintos radios. Las curvas de coloración indicarán la población de centros F generados en función del tiempo de exposición. Se cuidaron los factores que pueden influir en la coloración, tales como los mismos tratamientos térmicos, la misma razón de dosis en cada caso, y se evitó luz indeseable que puede blanquear ópticamente los centros formados. Como veremos en los resultados, tendremos tres etapas de las curvas de coloración.

Para lograr siempre la misma dosis de irradiación de las muestras, se realizó la dosimetría mediante una solución acuosa de Fricke (307), la cual se explica más adelante. Se sabe que en el caso de la interacción de la radiación con el estado líquido, la teoría ha sido interpretada de manera similar que en el caso de los sólidos (308).

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 (309). 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 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. Los valores G de los productos radiolíticos generados en el agua con gammas son muy bien conocidos (309), 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^- .

En la 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 (310), 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 (307). Para gammas y electrones de 1 a 10 MeV, la razón o tasa de dosis absorbida deberá ser menor que 1 MGy/s, para evitar la saturación de defectos generados en el líquido. Su intervalo 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 (311). Esta solución dosimétrica ha sido aceptada como una referencia por su bajo nivel de incertidumbre, 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.

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 al Fe^{2+} más rápidamente que con impurezas orgánicas, así que al final por cada OH^+ se obtiene un Fe^{3+} . La cantidad de iones Fe^{3+} 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 (312). La densidad óptica en función de la concentración deberá ser una relación lineal para cumplir con la ley de Lambert-Beer.

Dado que el rendimiento G_x es el número de moléculas o iones transformados del producto X por cada 100 eV de energía absorbida, y si en una reacción se observa que la relación de la cantidad de

X formados es lineal con respecto a la dosis, entonces se tiene que el rendimiento es de la forma; $G_x = 100 (\Delta n/\Delta E)$, con Δn el número de moléculas de X formadas por unidad de volumen, que puede determinarse por análisis químico, y ΔE es la cantidad de energía en eV absorbida por unidad de volumen. Esta energía se puede cuantificar usando calorimetría o por 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 de la siguiente manera:

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

y se puede determinar la dosis en rad (que puede convertirse a Gray, 100 rad = 1Gy) equivale a 100 erg/g y 1 eV equivale a 1.602×10^{-12} erg, la dosis en rad se puede obtener de la relación siguiente:

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

donde ρ es la densidad del sistema irradiado en g/cm^3 y G_x deberá ser medido para cada tipo de radiación. En la determinación de la dosis absorbida en la solución considerada se tiene en cuenta el equilibrio electrónico entre el medio irradiado y su alrededor para radiación electromagnética. Las medidas de la dosimetría que se obtuvieron presentaron una precisión de $\pm 2\%$ de la dosis en el sitio de irradiación de las muestras.

Durante el período de irradiación de los cristales a dosis altas (10 kGy) en el irradiador Gammabeam 651 PT, y dado el constante decaimiento de la actividad de las fuentes de ^{60}Co , se realizó otra dosimetría adicional con películas de tinte radiocrómico en las mismas condiciones de irradiación de los cristales mixtos. Mientras que las irradiaciones de los cristales a dosis bajas (2-140 Gy), se utilizó el irradiador Gammacell 200, en el cual se realizó dosimetría con cristales de LiF impurificados con Mg y Ti.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION

Este capítulo se ha dividido en secciones y se inicia analizando, a temperatura ambiente, las propiedades ópticas del mixto impurificado mediante el estudio de la generación de centros F. En general, se observa un comportamiento típico pero con un decaimiento en la segunda etapa de la curva de coloración. Para ayudar a explicar ese comportamiento y determinar el papel que juegan las impurezas así como las distintas mezclas de halógeno en el cristal mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$, también se analizó la respuesta mediante curvas de emisión luminiscente estimulada térmicamente llamada termoluminiscencia (TL). Las emisiones luminiscentes por calor ayudan a aclarar los mecanismos de generación de daño en el cristal. Los resultados se muestran sucesivamente así como la discusión correspondiente.

1. Participación de halógenos en los mecanismos de producción de daño: Estudio de la coloración del cristal mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$

En principio se estudia el desarrollo del mecanismo de producción de centros F en el cristal usando radiación gamma, obteniendo resultados del desarrollo de las curvas de coloración. Más adelante se obtienen las emisiones luminiscentes estimuladas por calor (TL) en el cristal, con el afán de analizar y determinar los mecanismos de generación de daño en este cristal mixto.

Iniciamos el estudio de la influencia de los defectos de impurezas de plomo divalente y de la proporción de la mezcla de halógenos en el proceso de coloración bajo irradiación gamma de cinco diferentes mezclas ($x = 0.02, 0.5, 0.65, 0.85$ y 0.98) de monocristales mixtos de cloruro y bromuro de potasio. Estos se elaboraron en el Laboratorio de crecimientos de cristales del IFUNAM usando el método de Czochralski bajo una atmósfera de argón a 300 torr, y se clivaron en tamaños de $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Posteriormente se caracterizaron los cristales utilizando absorción óptica con el fin de determinar la banda A asociada al plomo divalente. Para la mezcla $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ se obtiene la absorción de la impureza en 273 nm y cuando el cristal es expuesto a gammas, dosis de 2.98 kGy, el máximo de la banda F se sitúa en 547 nm, como se muestra en

la Figura V.1. Es de llamar la atención que aún a esta dosis baja ya se han creado los centros de color en esta mezcla predominante de KCl.

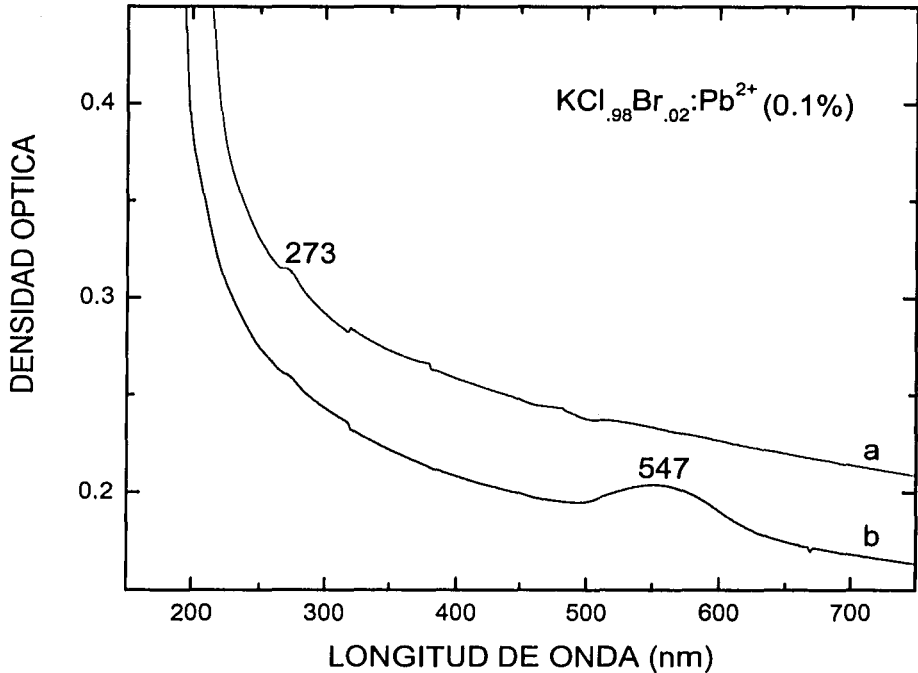
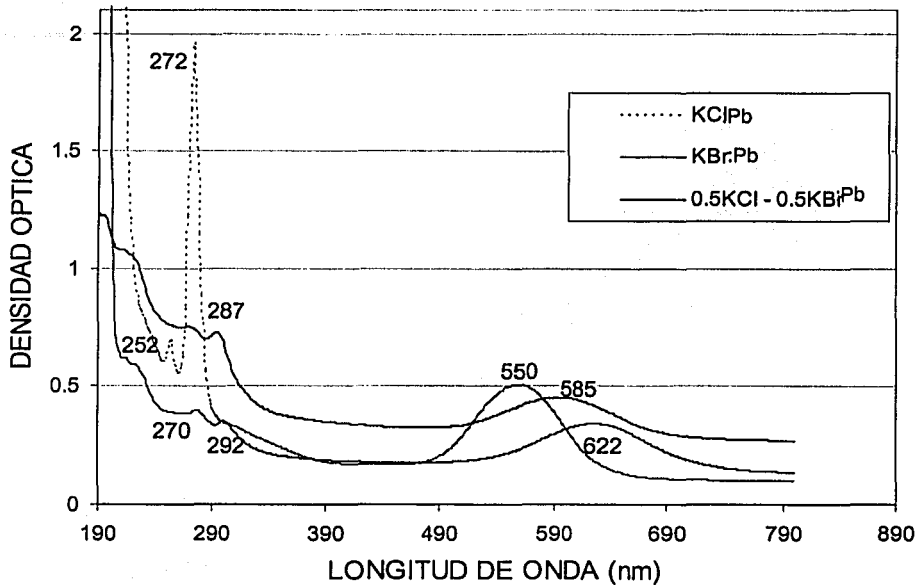


Figura V.1. La curva a muestra la absorción del cristal “as grown”, recién crecido, y exhibe la banda A asociada al Pb^{2+} en 273 nm, mientras la curva b muestra la formación de centros F en 547 nm, el cristal fue expuesto a 2.98 kGy.

La concentración de plomo es similar en todas las muestras y se midió entre 30 y 40 ppm usando el coeficiente de absorción de la banda A de Pb^{2+} . Las posiciones de las bandas A y C de plomo divalente dependen de la concentración de los distintos halógenos en la mezcla. Los cristales fueron calentados a 500 °C por media hora y templados a temperatura ambiente antes de ser irradiados. Se usaron las fuentes de ^{60}Co del irradiador Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, con tres razones de dosis distintas 3.22, 5.72 y 12.88 kGy/h en las posiciones de irradiación de interés. El daño se midió por medio del coeficiente de absorción de

la banda F, usando un espectrofotómetro uv/vis Milton Roy del Instituto de Física, UNAM. Para la caracterización de los mixtos, se midieron las absorciones de todas las mezclas y también los cristales simples impurificados con el plomo divalente.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura V.2. Absorción óptica de los extremos $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$, y el mixto $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$ expuestos a 10 kGy con radiación gamma.

Como referencia, se determinó la absorción de la banda F del $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$, ésta se ubicó en 550 nm y además presenta dos picos (Figura V.2) en 272 y 252 nm atribuidos a las transiciones de la impureza divalente en este cristal. Mientras que en $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$ la banda F se observa ubicada entre 622 nm a 598 nm, y las bandas de la impureza están en 292 nm y 270 nm. La altura de las bandas de absorción del KCl impurificado resultaron siempre mayores que las del $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$ y del mixto con mitad de halógeno en la composición. En el caso del mixto $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$ la banda F se ubicó en 585 nm, y dos bandas de la impureza del plomo situadas una entre 290 nm a 287 nm y otra en 269 nm a 265 nm, y una tercera en 219 nm, ésta última también se observó en el $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$ donde se ubicó entre 217 y 219 nm.

Las bandas F de cada uno de los cristales se ubicaron de acuerdo a las composiciones de la mezcla. Se encontró que el máximo de la banda de absorción del centro F depende de la composición de la mezcla (Figura V.3), y es cercano a 540 nm para un cristal con cloro mayoritario, y cerca de 620 nm cuando la cantidad de Br⁻ es mayor. Lo que está de acuerdo con el aumento del parámetro de red conforme se aumenta la cantidad de bromo en el cloruro de potasio. Hay una dependencia de la banda F con la composición x de los monocristales mixtos de cloruro y bromuro de potasio impurificados con plomo divalente.

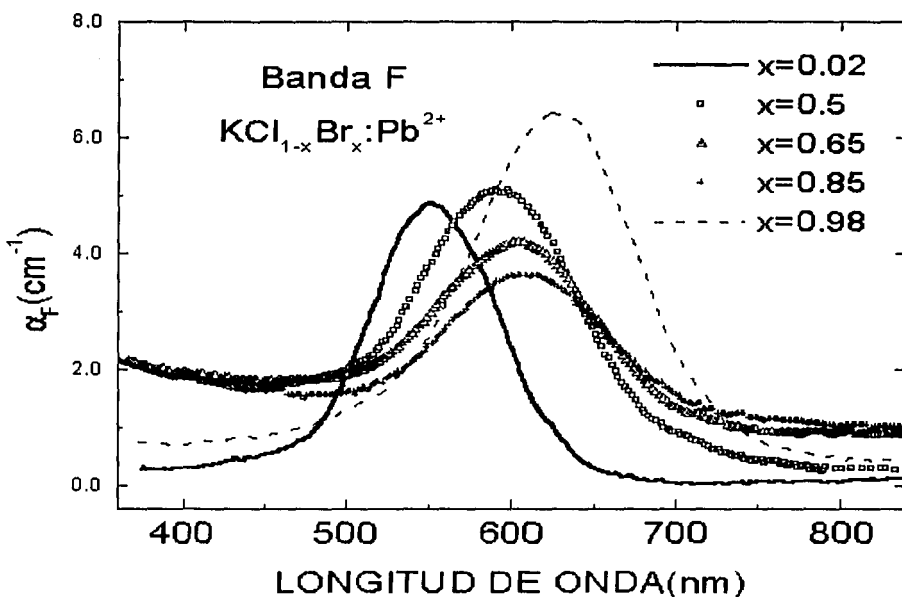
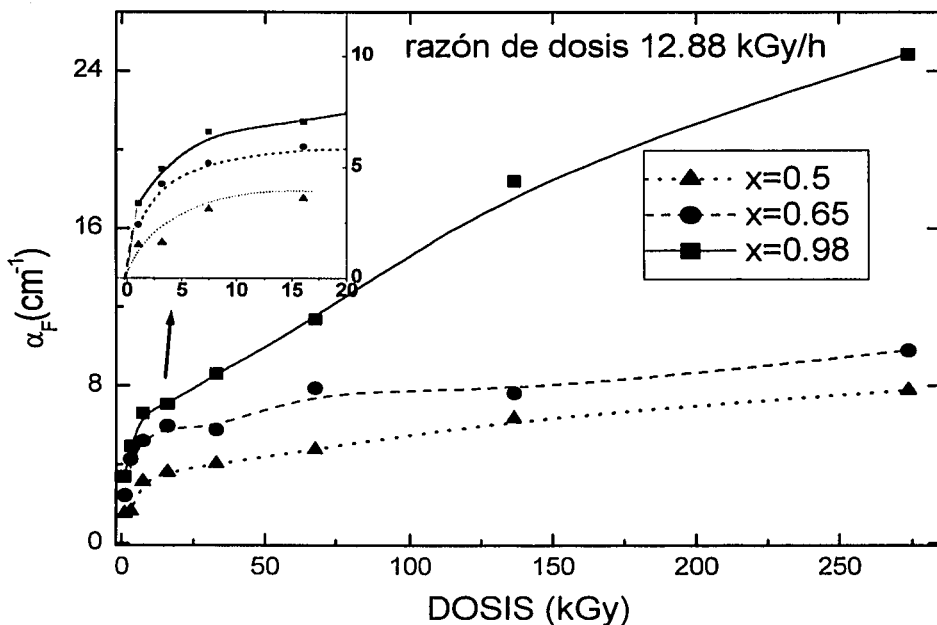


Figura V.3. Bandas de absorción de los centros F observadas a temperatura ambiente para los cinco diferentes cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$.

En la Figura V.3 se observa que la posición del máximo de la banda es claramente dependiente de la composición del halógeno en el cristal. Por supuesto que la relación está de acuerdo según Mollwo-Ivey al aumento en el parámetro de red conforme se aumenta la cantidad de bromo en el cloruro de potasio. Una buena dependencia cercana al inverso cuadrado del parámetro de red se obtiene para el valor de la energía de la posición del máximo de la banda.

Para la generación de centros F, los cristales fueron expuestos a diferentes razones de dosis. Para 12.88 kGy/h la generación de centros F es menor para cristales en los que la proporción de mezcla es media (50% de cada halógeno), observando las etapas típicas de una curva de coloración. Mientras que si la razón de dosis es menor (3.22 kGy/h) la coloración obtenida depende de la cantidad de impurezas divalentes de plomo, prevaleciendo esta dependencia sobre el efecto de la mezcla de cristales. Cabe señalar que el modelo de atrapamiento, de los defectos complementarios de los centros F, en los defectos estructurales de la matriz explica adecuadamente este comportamiento (14).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.4. Curvas de coloración para las composiciones $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}(.05\%)$, $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}(.05\%)$ y $\text{KCl}_{.02}\text{Br}_{.98}:\text{Pb}^{2+}(.02\%)$, expuestas a 12.88 kGy/h y dosis altas (hasta 273.7 kGy). El recuadro muestra la primera etapa (de 1.0733-3 kGy), la segunda etapa (3-7.5 kGy) y la tercera etapa se inicia a partir de 7.5 kGy aproximadamente.

Las curvas de coloración para la razón de dosis más alta empleada se muestran en la Figura V.4, en éstas se distinguen claramente las tres etapas de coloración. Una curva semejante a la mostrada para $x = 0.98$ se obtiene para el caso de $x = 0.02$ con un valor cercano a 10 cm^{-1} para la meseta de la segunda etapa. El recuadro de la gráfica muestra el comportamiento de la primera y segunda etapas y como puede notarse existe una dependencia con la mezcla de halógenos, siendo menor la coloración obtenida para la mezcla de igual composición de cloros y bromos e independiente de la concentración de plomo en las muestras.

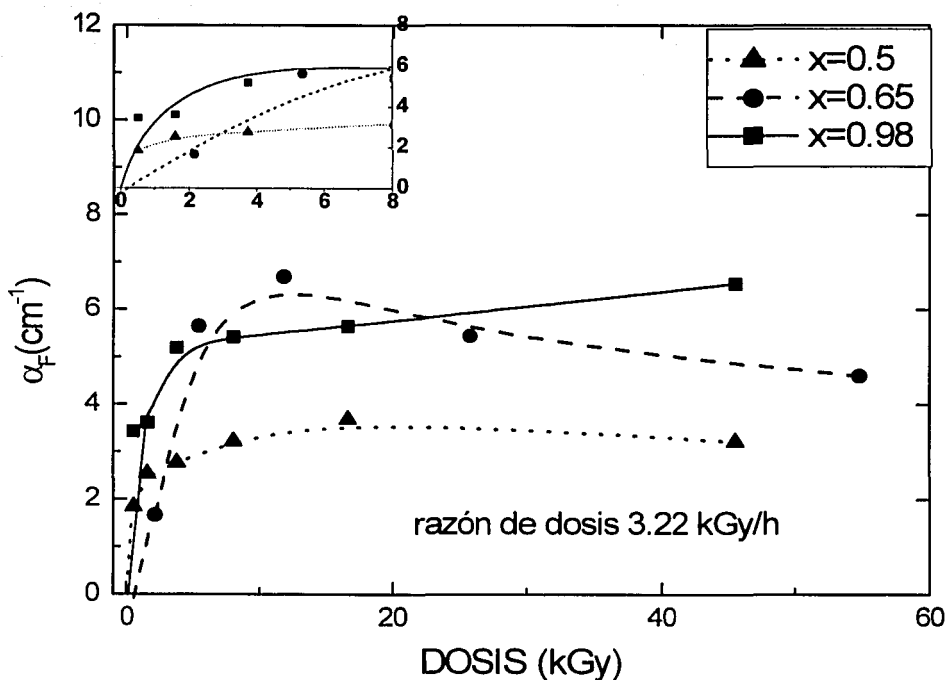
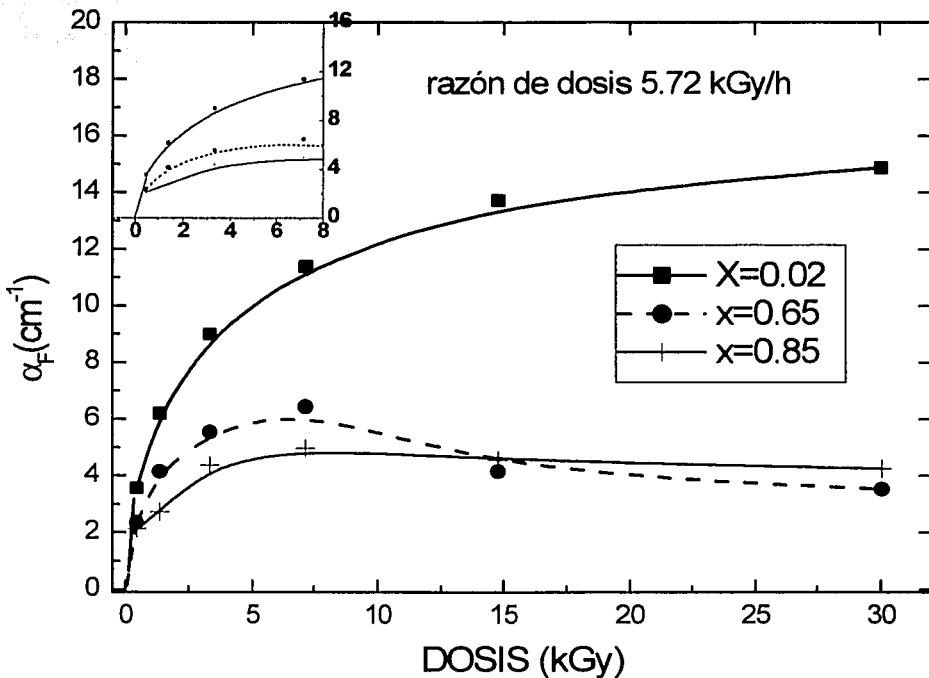


Figura V.5. Curvas de coloración para los cristales mixtos $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$ y $\text{KCl}_{.02}\text{Br}_{.98}:\text{Pb}^{2+}$ expuestos a 3.22 kGy/h . En el recuadro el comportamiento de la primera etapa situada entre 0.53 y 2 kGy , y la segunda etapa inicia enseguida de 2 kGy .

Para la razón de dosis más baja usada, 3.22 kGy/h , se observó una clara dependencia de la primera etapa de coloración con la concentración de impurezas de Pb^{2+} en el cristal. La

coloración obtenida en la primera etapa indica que en nuestros cristales había más plomo en la mezcla con $x = 0.02$, que en los de $x = 0.65, 0.85, 0.98$ y aquí más que en el cristal con $x = 0.5$. Lo anterior fue confirmado por mediciones de absorción óptica de la banda A de Pb^{2+} .

En el caso de la razón de dosis alta, 12.88 kGy/h, es necesario indicar que el mecanismo primario previo a la estabilización del par F-H es claramente dependiente de la proporción de la mezcla de



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura V.6. Desarrollo de los centros F en las composiciones $KCl_{.98}Br_{.02}:Pb^{2+}$, $KCl_{.35}Br_{.65}:Pb^{2+}$ $KCl_{.15}Br_{.85}:Pb^{2+}$ expuestas a una razón de dosis intermedia 5.72 kGy/h. La primera etapa está situada entre 0.477 kGy a 1.5 kGy, y enseguida la segunda etapa.

los iones de halógeno en el cristal, influyendo de manera decisiva en la primera etapa de la curva de coloración. La segunda y tercera etapa de la curva de coloración siguen un comportamiento que corresponde a la formación de trampas no saturables de iones intersticiales de halógeno,

indicando de este modo una alta selectividad del tipo de centros H formados, cuando la dosis de radiación es alta.

Para ambas razones de dosis bajas (3.22 y 5.72 kGy/h), Figuras V.5 y V.6, se observa además una inhibición de la segunda etapa de la curva de coloración para el caso de $x = 0.65$, perdiéndose en todos los casos la tercera etapa de coloración. Una explicación a este comportamiento se basa en la inestabilidad de las trampas no saturables de iones de halógeno intersticiales, debido a la mezcla de iones de este tipo cuando las I-V deben estabilizar los centros F atrapando intersticiales, lo que hace que estas trampas sean térmicamente inestables. Este resultado coincide con la observación de un desvanecimiento de la termoluminiscencia en los cristales mixtos impurificados (186) con europio divalente. En nuestro caso, es más severo el desvanecimiento para la mezcla con $x = 0.65$ como se verá más adelante.

Los resultados hasta aquí indican una dependencia de la formación de los centros F con la razón de dosis de los monocristales mixtos de cloruro y bromuro de potasio impurificados con plomo divalente.

Resumiendo, diremos que en el caso de la razón de dosis alta (12.88 kGy/h), el mecanismo previo a la estabilización del par F-H, depende claramente de la proporción de la mezcla de los iones de halógeno en el cristal. La primera etapa de la curva de coloración está influenciada por el mecanismo primario de coloración, obteniéndose la menor coloración para la mezcla de igual concentración de iones de halógeno. Para las tres composiciones $x = 0.5$, 0.65 y 0.98 , se observan las curvas de coloración típicas lo que indica una alta selectividad en la formación de trampas saturables de iones intersticiales o centros H que estabilizan a los centros color, y además la coloración se vuelve independiente de la concentración de la impureza.

Cuando las razones de dosis son bajas (3.22 y 5.72 kGy/h), se inhibe la coloración y existe un decaimiento en la segunda etapa de la curva, y la no existencia de la tercera etapa indica una alta inestabilidad de los centros no saturables de atrapamiento, coincidiendo este hecho con un aumento severo del desvanecimiento termoluminiscente encontrado.

En los procesos de generación de daño en halogenuros alcalinos impurificado con iones divalentes bajo radiación ionizante, es necesario indicar la participación de los pares impureza-vacancia en el proceso secundario que es la estabilización del par F-H generado, lo que da lugar a las distintas etapas de una curva de coloración, pero en el proceso previo a la generación del par F-H se debe considerar la participación de estructuras electrónicas asociadas a los iones de halógeno, que en el caso del cristal mixto seguirían siendo del tipo halógeno intersticial pero no han sido completamente identificadas. Esto hace que la primera etapa de una curva de coloración sea un proceso todavía no explorado completamente.

En general, apreciamos que al aumentar la dosis absorbida en los cristales mixtos, podríamos decir que el comportamiento de crecimiento de los centros F en la primera etapa es típico y en la segunda etapa se nota apreciablemente una saturación, y más aún a dosis altas, ante este comportamiento era importante obtener mayor información adicional acerca de los mecanismos del proceso de la recombinación de los defectos formados.

Con el fin de correlacionar el comportamiento de los defectos generados, principalmente la generación de los centros F con las posibles propiedades de emisión luminiscente estimulada por calor, se empleó el fenómeno de termoluminiscencia para obtener los espectros de emisiones como curvas de brillo que podrían mostrar la recombinación de los defectos de los cristales mixtos bajo radiación ionizante. Se irradiaron las distintas mezclas de cristales a distintas dosis capaces de formar centros F y cuyas emisiones de luminiscencia fueran detectables por el equipo. También con el afán de lograr una mejor resolución del comportamiento de los defectos en el cristal en la etapa inicial de la formación de los defectos, se realizaron mediciones a dosis bajas como se indica al final del apartado siguiente. Esto puede indicar la participación de las impurezas así como de los halógenos en las distintas proporciones en el cristal mixto. En el apartado siguiente se exponen los resultados que se lograron.

2. Emisión luminiscente estimulada térmicamente de cristales mixtos



Se obtuvieron las emisiones luminiscentes estimuladas térmicamente para lograr mayor información sobre los posibles mecanismos de generación de daño en el cristal impurificado. Se lograron las emisiones de las curvas de brillo a distintas dosis bajo radiación gamma y las mediciones fueron también a temperatura ambiente.

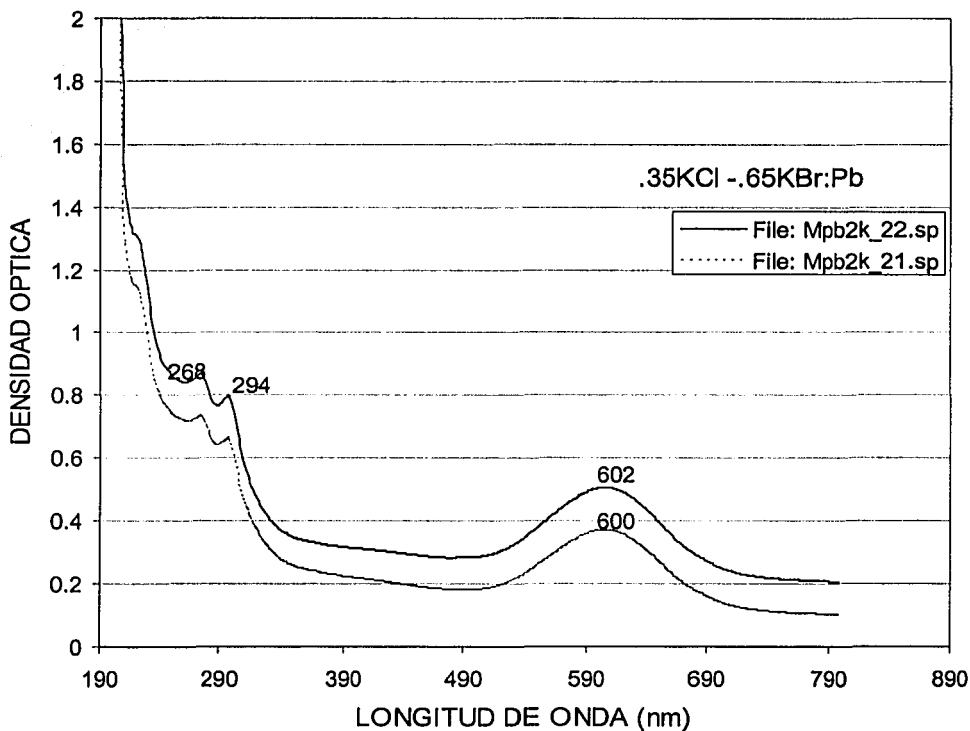
Al observarse la inhibición de la coloración, una de las ideas fue tratar de obtener las señales de luminiscencia estimulada por calor, y relacionarlas. Se usó la técnica de termoluminiscencia (TL) por su sensibilidad a la estructura del sistema cristalino en la que puede lograrse mediciones con una densidad de defectos de hasta 10^7 cm^{-3} , y para mayores concentraciones de defectos es útil usar absorción óptica para la caracterización del sistema cristalino.

Se usaron seis mezclas distintas de cristales de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ con la composición x de 0.02, 0.35, 0.5, 0.65, 0.85, 0.98, y además los simples $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ y $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$. La concentración de plomo fue la misma entre 30 y 40 ppm así como el tratamiento térmico anterior.

Las mediciones de absorción óptica, para caracterización de los cristales a distintas composiciones, se hizo con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 19 con resolución de $\pm 2 \text{ nm}$. Las señales TL tridimensionales se obtuvieron en atmósfera inerte de nitrógeno con un equipo Harshaw 2000 C modificado. Este equipo operó con una razón de calentamiento lineal de 5 K/s. La luz termoluminiscente emitida fue guiada a través de una fibra óptica a la entrada de un espectrógrafo Jovin-Yvon de imagen $f/2$ modelo CP-140, los espectros de luz en la salida del espectrógrafo fueron medidos con un detector de arreglo de diodos Princeton Instrument modelo RY7000 S/RB. Este equipo armado en el laboratorio fue capaz de realizar un registro tridimensional de la intensidad TL como función de la temperatura y longitud de onda de la emisión. Para la adquisición de las curvas de brillo simples, intensidad TL en función de la temperatura, se utilizaron dos lectores TL convencionales Harshaw modelo 3500 y Harshaw 4000. Para obtener las señales de emisión y excitación antes y después de irradiar los cristales, se utilizó un espectrofotómetro Fluoromax.

Los equipos mencionados son del Centro de Investigación en Física (CIFUS) de la Universidad de Sonora y del ICN UNAM. Las dimensiones de las muestras fueron en promedio de $5 \times 5 \times 0.5$ mm³. Las irradiaciones de las muestras se hicieron en dos irradiadores del ICN con rayos gamma de ⁶⁰Co. Para lograr dosis bajas, las muestras se expusieron a razón de dosis 0.6 kGy/h y para las dosis altas se utilizó 9.737 kGy/h, además de las tres razones mencionadas en el apartado anterior.

Nuevamente se caracterizaron los cristales haciéndose absorción óptica en los cristales “as grown”, templados antes de irradiarlos, y también irradiados, con el fin de tener datos de



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura V.7. Absorción óptica del mixto $KCl_{.35}Br_{.65}:Pb^{2+}$ expuesto a 10 kGy.

referencia y evitar resultados erróneos, de igual manera para obtener las lecturas de fondo en el caso de la luminiscencia térmicamente estimulada. Para el caso del mixto $KCl_{1.35}Br_{0.65}:Pb^{2+}$ (Figura V.7), la banda F aparece en 600 ± 2 nm, y dos bandas en 294 y 268 nm. Es importante señalar que en este caso cuando el bromo está presente mayoritariamente las bandas son muy claras en 294 y en 268 nm.

De manera consistente, se encontró que las posiciones del máximo de la banda F es claramente dependiente de la composición, de manera similar como se menciona en el apartado 1 anterior. La dependencia del máximo de la banda A de absorción asociada al plomo divalente en el mixto, se situó alrededor de 290 ± 10 nm en función de la fracción molar del bromo, y la banda C varió alrededor de 220 ± 8 nm. La relación se muestra en la Figura V.8.

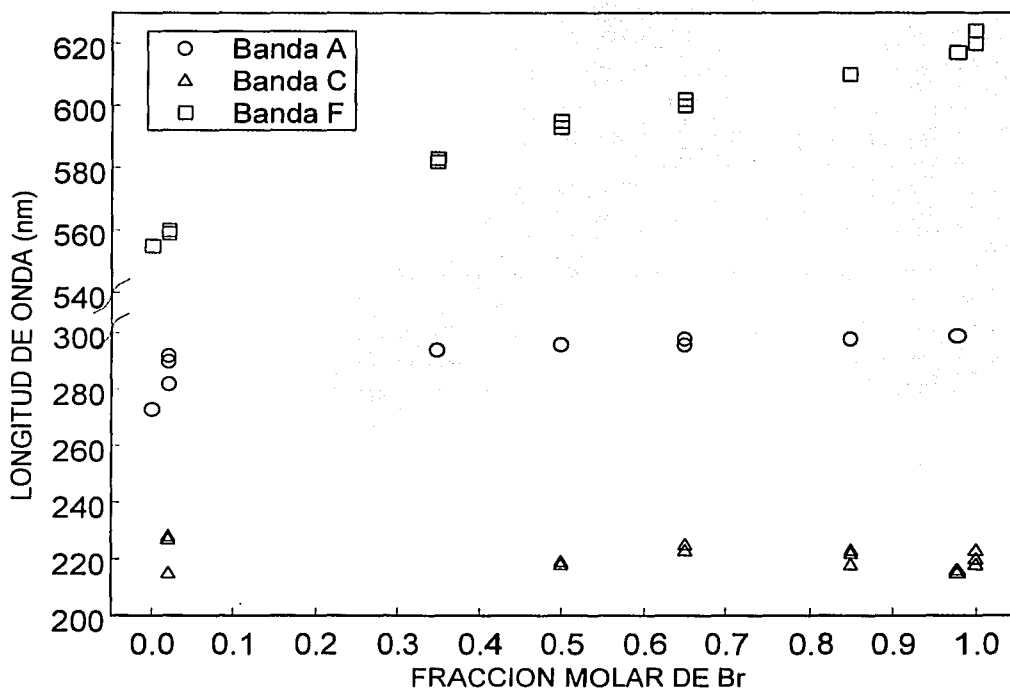


Figura V.8. Dependencia del pico de las bandas de absorción A, C y la banda F en función de la cantidad de bromo en la matriz mixta cristalina $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$.

El comportamiento de la banda A depende de la mezcla predominante del cristal, aunque para el caso del extremo $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ la banda se sitúa en 276 nm y en la mezcla se sitúa alrededor de 290 ± 9 nm, mientras que la banda C se sitúa en promedio en 220 ± 8 nm dependiendo de la mezcla. Los máximos de la banda F se centran, dependiendo de la mezcla, en 559 hasta 620 nm, lo cual está de acuerdo con el comportamiento que habíamos obtenido previamente en el estudio de la generación de los centros de color en la sección anterior.

Antes de obtener las emisiones de termoluminiscencia de las muestras cristalinas, se llevaron a cabo irradiaciones a dosis baja (20 Gy) y alta (10 kGy), con el fin de caracterizar mejor el cristal

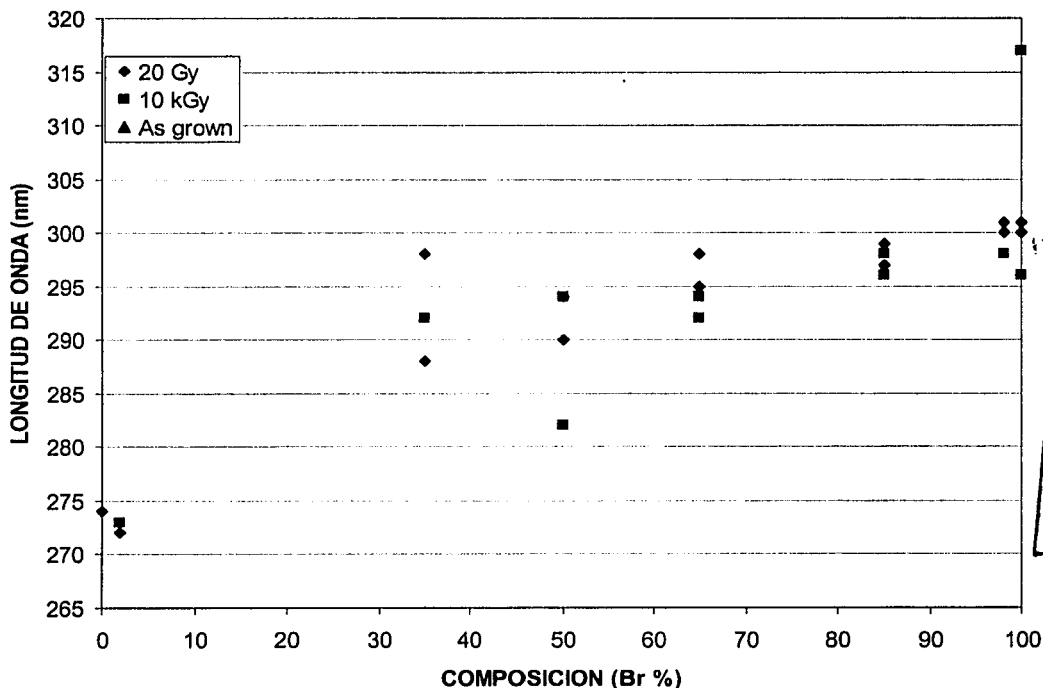


Figura V.9. Dependencia de la banda A de acuerdo a la composición del cristal $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ a una dosis de 20 Gy, 10 kGy y en situación de “as grown”.

y definir si las emisiones de la banda A asociada al Pb^{2+} no dependen de la dosis. También se realizaron mediciones en condiciones “as grown”, recién crecidos, de las muestras a analizar mediante las curvas de brillo para referencia. Los resultados se muestran en la Figura V.9.

Para los extremos KCl:Pb^{2+} y KBr:Pb^{2+} y las demás mezclas cristalinas, las emisiones son consistentes con las longitudes de onda medidas anteriormente junto con las bandas F. Las emisiones del plomo divalente son independientes de la dosis y varían según la cantidad del halógeno que rodea a la impureza del plomo.

Esta independencia con el plomo, en principio podría permitir la participación importante de los iones del Cl y del Br en la emisión luminiscente como curvas de brillo de los cristales a dosis altas y bajas. Sin embargo la resolución del inicio de las emisiones TL dependerán de la dosis empleada como veremos más adelante.

Para lograr discernir las emisiones en longitudes de onda, la intensidad termoluminiscente como una medida del daño y comportamiento de los defectos generados en el cristal, ambos parámetros en función de la temperatura, se realizaron las mediciones de las emisiones luminiscentes estimuladas térmicamente, los resultados se muestran y se discuten a continuación.

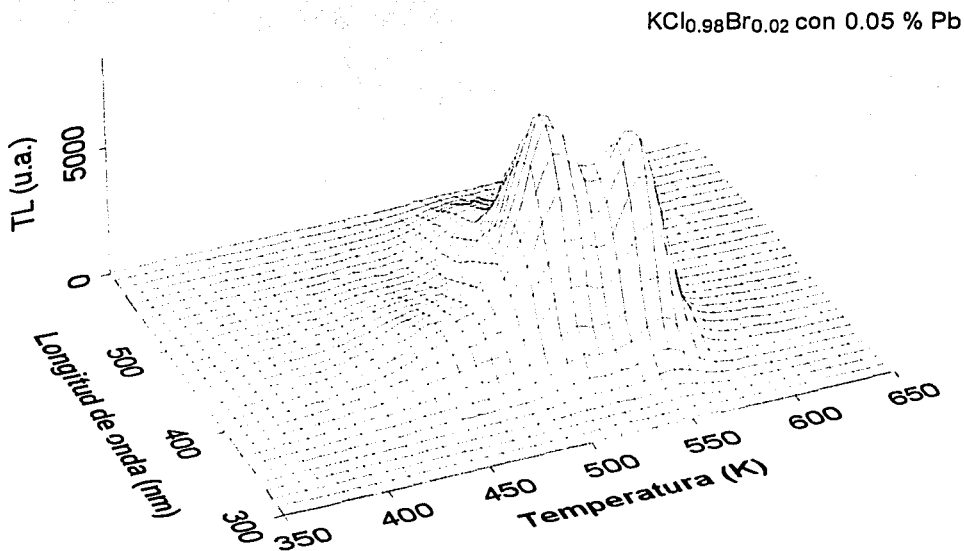
La detección simultánea de la intensidad de luz emitida y la longitud de onda correspondientes, como función de un barrido de temperatura, permitió la observación en detalle de características de la recombinación de defectos mediante el fenómeno TL de las muestras cristalinas $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{:Pb}^{2+}$ en estudio.

Las muestras se irradiaron a dosis de 10 kGy con fotones gamma con composición de $x = 0.02$, Figura V.10, en el cual el cloruro de potasio es mayoritario. La intensidad de luz emitida es mayor comparada con la de la muestra con $x = 0.65$, como se muestra en la Figura V.11.

Se observa que la estructura de las curvas de brillo de la termoluminiscencia depende fuertemente de la composición, y se encontró que inicia un aumento de la emisión TL desde 420 K (147 °C) y 350 K (77 °C), en las composiciones $x = 0.02$ y 0.65 , respectivamente. Las

emisiones de los picos principales TL, se sitúan en el intervalo de 470-570 K para $x = 0.02$, y en 350-450 K para $x = 0.65$. Esto es consistente con un desarrollo similar encontrado para monocristales de KCl-KBr dopado con europio divalente irradiados con partículas beta (25). La respuesta espectral de la luz termoestimulada de las dos composiciones se sitúa entre 350-600 K (77-327 °C) con una intensidad alta alrededor de 400 nm, y depende de la composición. Así, para $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ y $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}:\text{Pb}^{2+}$ (Figuras V.10 y V.11), se encontró para la primera una emisión intensa en 520 K (247 °C) y longitud de onda en 440 nm, para el segundo caso en 450 K (177 °C) y 440 nm, respectivamente.

La emisión termoluminiscente máxima emitida en el $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$, se ve acompañada de otra banda de menor intensidad en 550 K a la misma longitud de onda, y una más alrededor de 450 K y 440 nm. Mientras que en el caso de $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}:\text{Pb}^{2+}$ no existe prácticamente un segundo pico.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.10. Curva de brillo del cristal mixto $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ a 10 kGy horneado por 1 h a 770 K seguido por un templado rápido a temperatura ambiente.

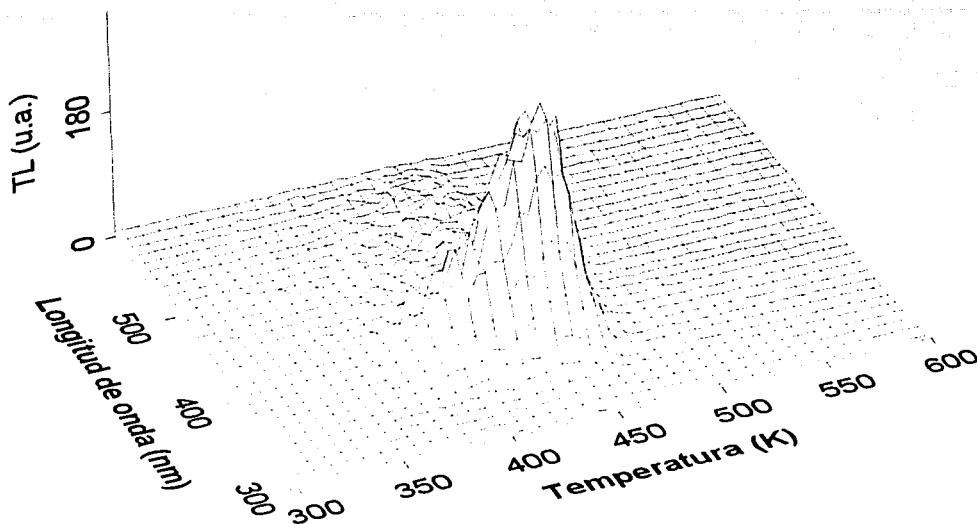


Figura V.11. Emisión de la curva de brillo TL para la composición cercana a la mitad de la mezcla, KCl_{0.35}Br_{0.65}:Pb²⁺ en donde predomina el Br. Dosis de 10 kGy.

Las emisiones termoluminiscentes del KCl_{0.98}Br_{0.02}:Pb²⁺ y KCl_{0.35}Br_{0.65}:Pb²⁺, están en el intervalo de 330-590 nm, lo que está de acuerdo con las longitudes de onda de emisión TL de los cristales mixtos de similares composiciones sin impureza KCl_{0.94}Br_{0.06} y KCl_{0.29}Br_{0.71} cuyas emisiones se sitúan entre 360-540 nm a temperatura ambiente (313). La similitud de ambas emisiones, tiene que ver principalmente con el aumento de Br⁻ en el KCl, donde la diferencia de radios iónicos incrementa los defectos lineales (como las dislocaciones, habría que hacer medidas de microesfuerzos) en el cristal. Este hecho posiblemente facilita la formación de precipitados cuya consecuencia final resulta en una disminución de centros emisores para la TL como se observa en la Figura V.11. Sin embargo, los resultados de Subramaniam y Bansigir (313) sólo exhibe una banda TL ancha sin definición de algún pico cuando el Br⁻ está en menor cantidad, KCl_{0.94}Br_{0.06}, mientras que en nuestro caso del KCl_{0.98}Br_{0.02}:Pb²⁺ los picos termoluminiscentes están bien

definidos. Esta es una manifestación del papel de estabilizador de la impureza sobre los defectos que se generan en el cristal, por lo que el plomo participa en la emisión de la recombinación de los defectos.

En ambos casos (Figuras V.10 y V.11), se observa que la impureza Pb^{2+} está participando en la emisión. Recordemos que el plomo en KCl y en KBr (Tabla II.1), emite a 340 nm y 366 nm, respectivamente. Estas emisiones se observan al inicio del espectro de las composiciones $KCl_{.98}Br_{.02}:Pb^{2+}$ y $KCl_{.35}Br_{.65}:Pb^{2+}$, y para ambos casos se observan dos picos, uno en 525 K (252 °C) y otro en 550 K (277 °C). Dado que estas emisiones se muestran débiles, es probable que el plomo participe en la emisión de manera intrínseca, esto es, que los defectos F-H se estabilizan cercano a la impureza de plomo y en ese sitio ocurran las recombinaciones para las emisiones, por lo que no se espera ver emisiones intensas atribuidas a las impurezas del Pb^{2+} , si no más bien su papel fundamental es la estabilización del daño. Las emisiones van variando dependiendo del tipo de vecinos de halógenos de la impureza, esto quiere decir que cuando la cantidad de Br aumenta en el KCl, va cambiando la configuración de los centros que emiten la termoluminiscencia.

En la emisión termoluminiscente del $KCl:Pb^{2+}$, Figura V.12, nuevamente la emisión del plomo se nota al inicio de subida del espectro TL. Así que el plomo participa poco en la matriz cristalina de este cristal. Las máximas emisiones TL se ubican alrededor de 425 nm y a temperatura de 400 K, mientras que para las mezclas las emisiones máximas de las curvas de brillo se desplazan hacia temperaturas más altas. Los defectos que se recombinan a estas temperaturas son esencialmente los centros F y los intersticiales generados por la radiación.

Sin embargo para asegurar si la impureza de plomo participa en las emisiones, se obtuvieron espectros de emisión por excitación fotoluminiscente (excitando con luz en vez de calor), para los cristales simples e impurificados.

Para el caso de los cristales $KCl:Pb^{2+}$ y $KBr:Pb^{2+}$, se encontró también que la impureza participa al inicio de las emisiones. Las Figuras V.13 y V.14 muestran las emisiones por fotoluminiscencia

(PL). La máxima emisión del KCl:Pb^{2+} se ubicó en 350 nm , lo que coincide con la emisión termoluminiscente de Figura V.12. Pero se observa que el ancho de la emisión PL (Figura V.13)

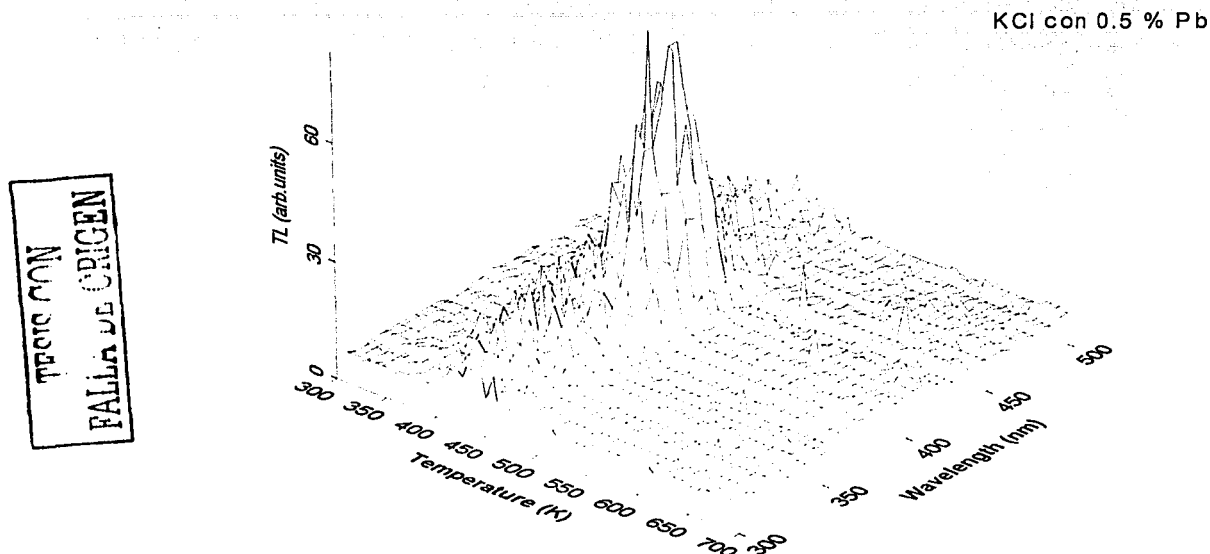


Figura V.12. Curva de brillo TL del KCl:Pb^{2+} expuesto a 10 kGy. Las emisiones se centran a 425 nm.

está en el intervalo de 300-400 nm y entre 300-400 K, esto indica que el plomo Pb^{2+} tiene mayor participación en la matriz cristalina de KCl que en la del KBr. En éste último la impureza participa al inicio de las emisiones (Figura V.14), y las emisiones PL máximas se centraron alrededor de 400 nm. Puede apreciarse que las emisiones en ambos cristales se desplazan lo cual es consistente con el comportamiento seguido por las absorciones de la impureza.

En el espectro PL del KCl:Pb^{2+} con 0.5 % de concentración de la impureza (Figura V.13), la emisión máxima se observa entre 300-390 K, y en el KBr:Pb^{2+} con 1.0 % de concentración de la impureza (Figura V.14) la emisión PL se encuentra entre 300-650 K, sin apreciarse claramente

alguna emisión máxima. Posiblemente se debe a la fuerte influencia de la impureza ya que su alta concentración en KBr genera gran cantidad de precipitados bajo la radiación ionizante (10 kGy) aún cuando el tratamiento térmico lo haya disgregado inicialmente. En este caso, los defectos generados, F y H principalmente, son estables cuando están cerca de la impureza del plomo pero no así junto a los precipitados que se van formando bajo la radiación. El plomo sigue cumpliendo su papel de estabilizador pero los precipitados no favorece la población de centros que se recombinan para emitir la fotoluminiscencia. Esto también se refleja en el comportamiento de las alturas de las emisiones PL, que resulta menor para el KBr:Pb^{2+} con alta concentración de la impureza. Las emisiones de TL sigue el mismo comportamiento dependiendo de la proporción del cloruro de potasio en el cristal mixto.

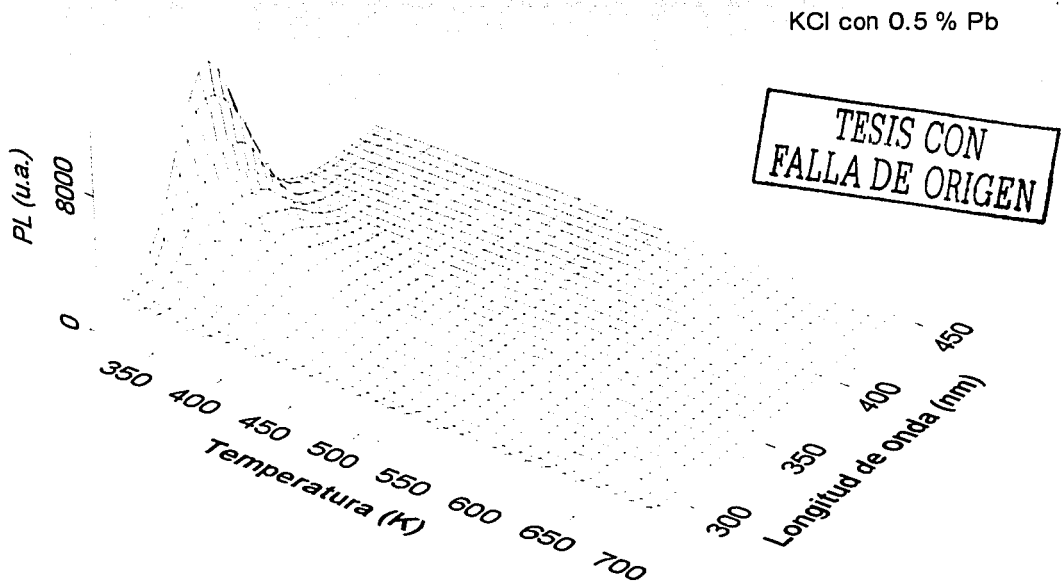


Figura V.13. Emisión fotoluminiscente del KCl impurificado con plomo divalente a 10 kGy.

De acuerdo con los resultados, se puede sugerir que la cantidad de impureza que está presente en el mixto permite la emisión de acuerdo al tipo de iones que le rodean. Mientras haya mayor cantidad de halógeno de cloro cercanos a la impureza, ésta estabilizará más eficientemente a los defectos para lograr mayor luminiscencia.

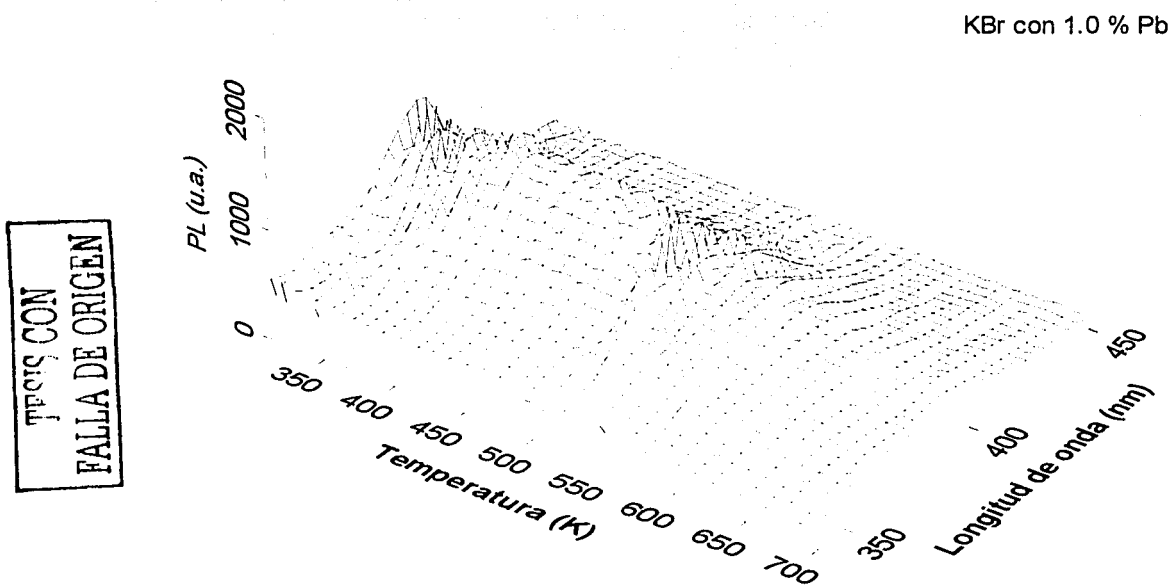


Figura V.14. Emisión fotoluminiscente del KBr a 10 kGy e impurificado con plomo divalente.

El comportamiento de las emisiones estimuladas térmicamente de todas las composiciones de la mezcla, muestran la evidencia de que es posible que el tamaño de los iones tanto del Br (radio iónico 1.96 Å) o del Cl (radio iónico 1.81 Å), faciliten que las impurezas del plomo (radio 1.20 Å, densidad casi 3 veces mayor que el Br y 5 veces que la del Cl) y los dipolos I-V se agreguen con mayor facilidad en función de la cantidad presente en las mezclas cristalinas, y esto provoquen que las emisiones se presenten disminuidas al aumentar la cantidad de Br, cuya masa

atómica o peso y densidad duplican a las correspondientes del cloro. Que en caso contrario, al aumentar la cantidad de iones de Cl en la composición facilite la migración de los defectos formados bajo la irradiación y se formen más eficientemente centros F, además de que el cloro es más reactivo que el Br, esto es, puede atrapar electrones con mayor facilidad, y que al estimular térmicamente el cristal la recombinación ocurra en mayor proporción emitiendo mayor intensidad, esto es, aumenta su eficiencia en la emisión.

En general, el comportamiento de las emisiones TL (área bajo cada curva de brillo) para las composiciones del cristal, se encontró que decae fuertemente al aumentar la cantidad de iones de bromo en la mezcla, como se aprecia en la Figura V.15.

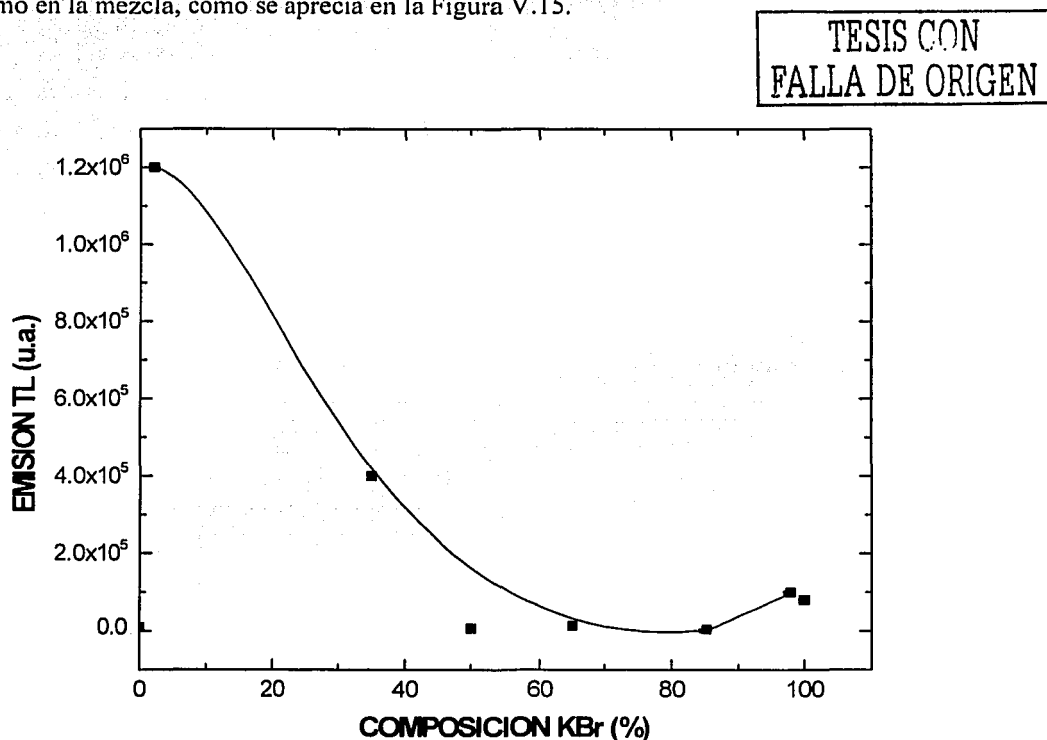


Figura V.15. Comportamiento de la señal TL con la composición de la cantidad de bromo en el cristal.

Esa disminución termoluminiscente está de acuerdo con la pérdida de la coloración en el cristal mixto que se ha observado en las curvas de coloración mencionadas. Para la mitad de Cl^- y Br^- en la mezcla, el comportamiento de la señal TL total disminuye, mientras que para el cloro mayoritario en la mezcla la emisión es muy eficiente comparada con el extremo KBr:Pb^{2+} y con KCl:Pb^{2+} donde las emisiones también se encuentran fuertemente disminuidas.

Cuando el cristal mixto se aproxima al bromuro de potasio impurificado, el $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{98}\text{Pb}^{2+}$, se observa que las emisiones ya no son claras y también han disminuido. Sin embargo la señal de emisión TL, es mayor que las mezclas intermedias.

Dado el comportamiento mencionado sobre el decaimiento TL de los cristales, y la evidencia de las emisiones de las curvas de brillo tridimensionales, se hizo necesario realizar medidas aún más claras de las emisiones luminiscentes en función de la longitud de onda pero variando la temperatura con el fin de lograr mayor nitidez de las emisiones máximas de los responsables de las emisiones y de paso lograr mayor identificación de la posición de la emisión del plomo en los cristales.

3. Comportamiento de la emisión espectral y blanqueo óptico de los cristales mixtos.

Se obtuvieron los espectros de emisión espectral TL en función de las longitudes de onda, con las muestras irradiadas a 10 kGy. Esta dosis se eligió debido a la coloración de las muestras y la sensibilidad del equipo para su detección. También se realizó el blanqueo óptico usando las longitudes de onda de la banda F correspondientes durante 20 minutos de iluminación y repetido 14 veces para las composiciones; alta $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{98}\text{Pb}^{2+}$, una intermedia $\text{KCl}_{65}\text{Br}_{35}\text{Pb}^{2+}$ y otra opuesta en composición con mayor cantidad de bromo $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{98}\text{Pb}^{2+}$. Ambas medidas, de TL y blanqueo óptico, pueden llevar a esclarecer cierta relación entre las emisiones de la recombinación de los defectos y la coloración del cristal.

Para la composición donde el bromo es mayoritario $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{98}$ con 0.02% de Pb, (caso contrario al mostrado de la Figura V.10), el comportamiento del espectro varía en función de la

temperatura y las emisiones se centran entre 360 y 550 nm (Figura V.16), esta banda ancha es característica de esta mezcla. Las intensidades de las emisiones en este caso son muy bajas comparadas con las que se obtienen con el caso cuando el cloro es mayoritario en la mezcla del cristal mixto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

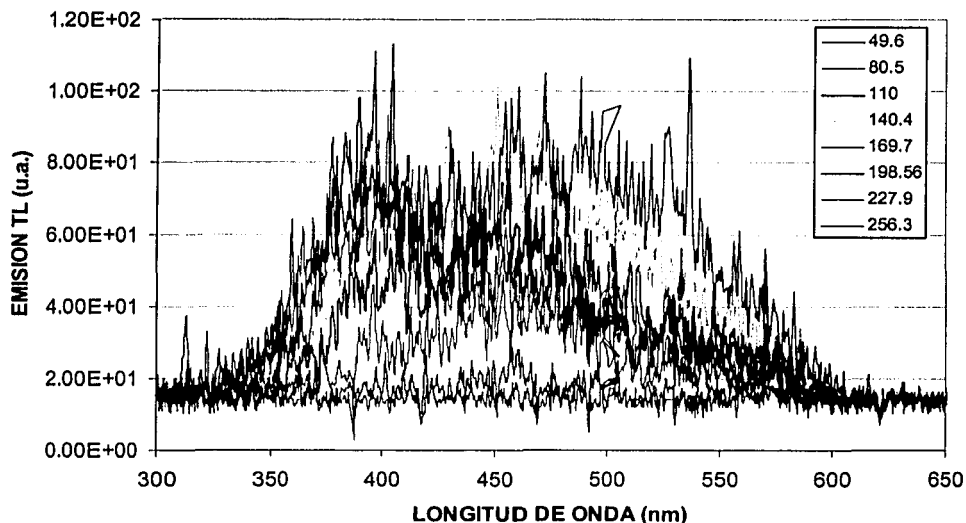


Figura V.16. Espectro de emisión termoluminiscente en función de la longitud de onda para $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}$ con .02% de Pb y variación de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en el recuadro.

En este mixto $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ las recombinaciones de los defectos ocurren con mayor probabilidad en 169.7°C generando mayor intensidad en la curva de brillo, y las mínimas emisiones ocurrieron en 49.6°C y 256.3°C . Este hecho indica que en este mixto los iones del halógeno participan de manera importante en la emisión, pues la impureza participa al inicio de la emisión y depende de la cantidad de cloro presente en el cristal. Llama la atención que para esta composición, la emisión del plomo era de esperarse cercana a 340-366 nm (en KCl y KBr), y sin embargo la ausencia de tal emisión no ocurre de manera directa, esto es, el plomo no participa directamente aunque las bandas obtenidas son muy anchas entre 325-550 nm. Pareciera

que existe la posibilidad de la participación de los precipitados de la impureza en las emisiones alrededor de 500-550 nm.

FALLA DE ORIGEN
 No. 1

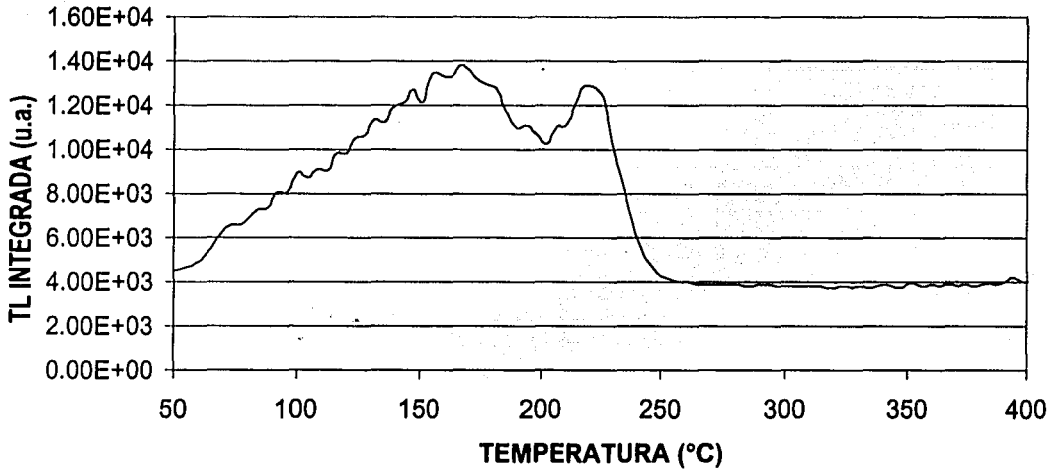


Figura V.17. Señal TL integrada entre 300 y 650 nm para el mixto $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{.98}$ con .02% de Pb divalente, expuesto a 10 kGy.

Del espectro de emisión total, en Figura V.16, se integró la señal termoluminiscente en el intervalo de 300 nm a 650 nm obteniéndose la señal integrada en función de la temperatura, que muestra la Figura V.17. En este cristal, las temperaturas a las que ocurren las emisiones TL máximas están en 163 °C y en 222 °C. Estas temperaturas se logran observar en la Figura V.16. Se notan dos emisiones intensas la primera centrada en 497 nm y otra en 405 nm para el pico de temperatura de 163 °C o 169.7 °C. Para el pico ubicado en 222 °C, y el otro en 227 °C, se observó una emisión TL intensa en 405 nm y una segunda menos intensa en 453 nm. Ambos picos máximos de la termoluminiscencia integrada inician en 530 nm su disminución hasta 570 nm.

El inicio de las emisiones de este mixto $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{.98}:\text{Pb}^{2+}$ está en 49.6 °C y aumenta conforme la temperatura (recuadro de Figura V.16), en 80.5 °C se tiene ya claramente una emisión centrada

en 450 nm y de igual manera para 110 °C con doble aumento de la curva de brillo; mientras que una sola banda de emisión correspondiente a 198.56 °C ubica su máximo en 405 nm.

La recombinación de defectos originan las bandas de emisión TL en 405 nm (Figura V.16), en 140.4 °C donde primero aparecen, crecen lentamente en intensidad del orden del 0.5% hasta 169.7 °C e inician la disminución rápida de la emisión TL en 198.56 °C, pero mantienen la emisión en la misma longitud de onda. Las emisiones TL en 405 nm se mantienen aún, perdiendo cierta proporción de la emisión del otro pico de más alta temperatura centrado en 497 nm, esto significa que los defectos cuyas emisiones se registran en 497 nm son inestables térmicamente. Esos defectos estarían relacionados con la pérdida de la coloración de la segunda y de la tercera etapa de la curva de coloración del mixto $\text{KCl}_{0.02}\text{Br}_{0.98}$ impurificado (Figuras V.4 y V.5), a la misma dosis de 10 kGy. En esas mismas figuras se puede apreciar una pérdida considerable de la coloración en las mezclas intermedias inclusive para $\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}:\text{Pb}^{2+}$ debido a una alta inestabilidad térmica de los defectos generados.

Estas observaciones llevaron a realizar mediciones adicionales para otras composiciones. Para la mezcla cercana a la intermedia $\text{KCl}_{65}\text{Br}_{35}:\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.18), expuesta a la misma dosis 10 kGy, se tiene que las emisiones se centran en 400 nm cuando se alcanzan las temperaturas de 139.5 °C, 198.56 °C y 169.7 °C.

Sin embargo, a la temperatura de 110.5 °C la banda de emisión TL (Figura V.18) se vuelve ancha continuando el mismo patrón hasta 169.7 °C. La máxima emisión ocurrió en 169.7 °C para disminuir posteriormente y en 198.56 °C sólo se obtiene una banda centrada en 400 nm. Cabe señalar que al inicio de la emisión en 49.6 °C la banda se nota centrada en 430 nm, mientras que en la máxima emisión 169.7 °C la banda se ha centrado en 400 nm aunque es ancha hasta 600 nm pero se nota el inicio de emisión en 300 nm. Esto podría indicar que la impureza de plomo estaría participando notoriamente en esta temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

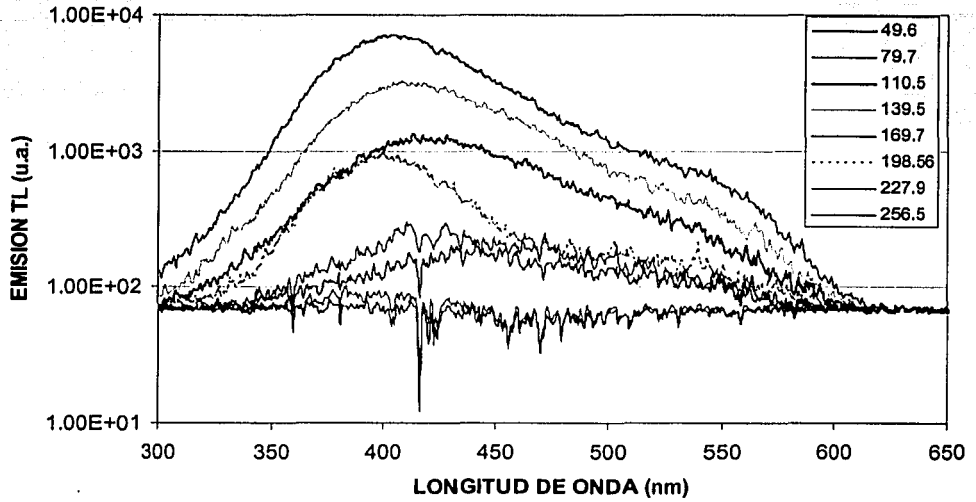


Figura V.18. Espectro de emisión TL del mixto $\text{KCl}_{0.65}\text{Br}_{0.35}:\text{Pb}^{2+}$ con 0.02 % de Pb, expuesto a 10 kGy a las temperaturas indicadas en el recuadro.

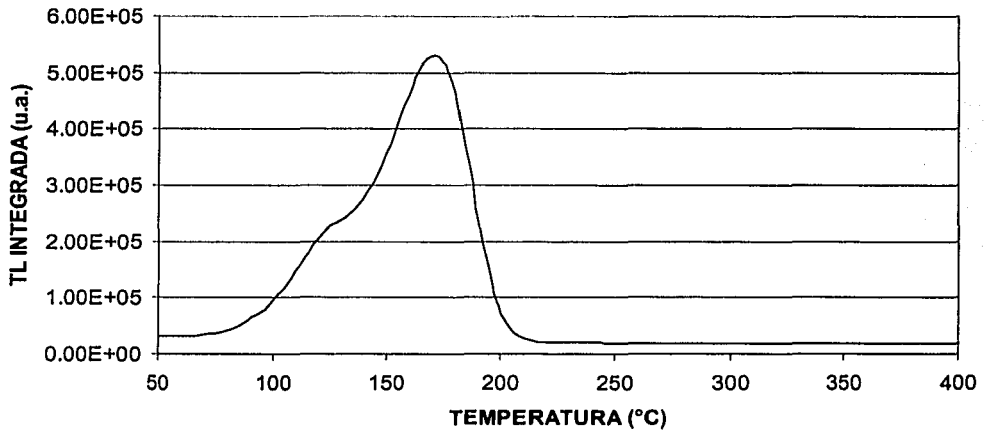


Figura V.19. Comportamiento de la emisión TL integrada entre 300 y 650 nm para $\text{KCl}_{0.65}\text{Br}_{0.35}:\text{Pb}^{2+}$ con 0.02% de la impureza, y expuesto a 10 kGy.

Al integrar la emisión termoluminiscente (Figura V.19), se encuentra que existe una máxima emisión en 171.12 °C, la cual estaría justamente encima de la emisión TL de 169.7 °C (Figura V.18), esta emisión coincide con el pico máximo de la TL integrada del mismo cristal. En la Figura V.19, se exhibe un hombro TL en temperatura menor en 124 °C que coincide con la emisión de 110.5 °C y el cual tiene su máximo en 420 nm.

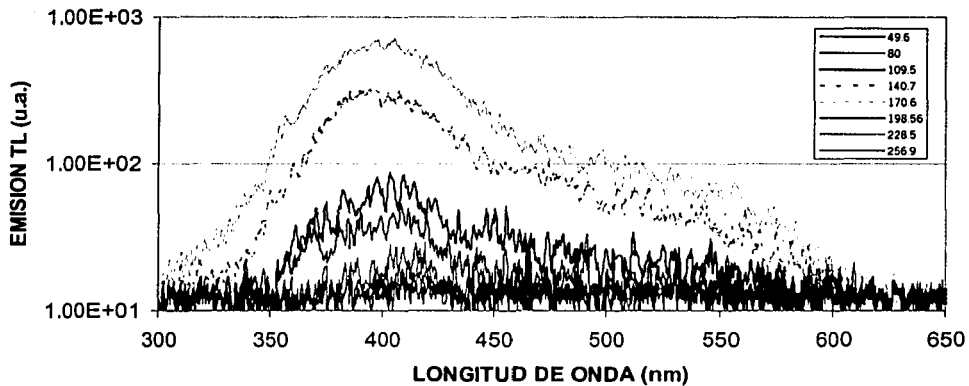


Figura V.20. Espectro de emisión TL para $KCl_{35}Br_{65}:Pb^{2+}$ con 0.05% de plomo expuesto a 10 kGy, las temperaturas de las emisiones se indican en el recuadro.

Para la composición opuesta $KCl_{35}Br_{65}:Pb^{2+}$ expuesta a la misma dosis, la intensidad de las emisiones están disminuidas con respecto a la composición anterior. Todas las emisiones se centraron en 400 nm, y adicionalmente las emisiones de 140.7 °C y 170.6°C son bandas anchas de 300 a 650 nm. Las emisiones al inicio de 300 nm son menores comparadas con la composición anterior.

Mientras la emisión termoluminiscente integrada para la misma composición, tiene su máximo en 171.12 °C (Figura V.21), lo cual está de acuerdo con la máxima emisión a la temperatura de 170.6 °C y así mismo con el máximo de la termoluminiscencia integrada en la Figura V.19. También existe un hombro en 135 °C, lo cual indica que existió una emisión (Figura V.20) cercana a esta temperatura que estuvo centrada en 400 nm.

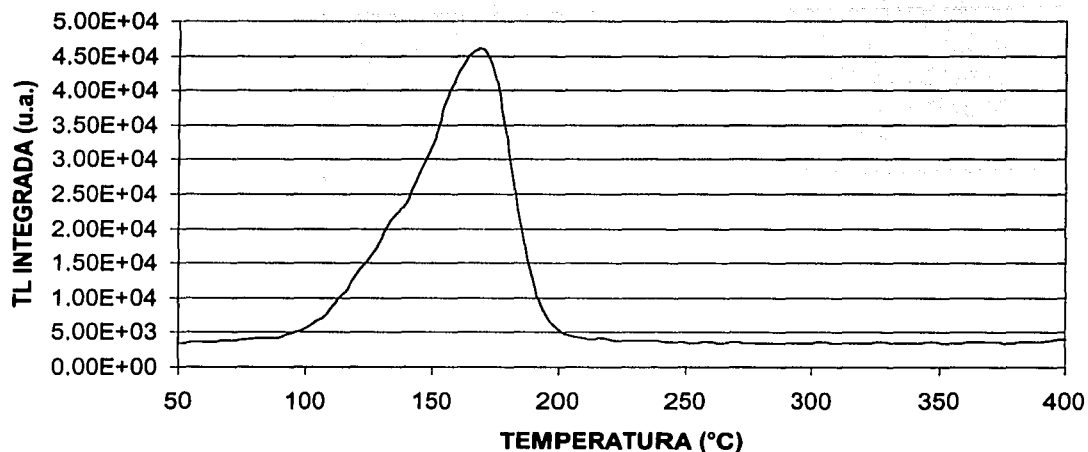


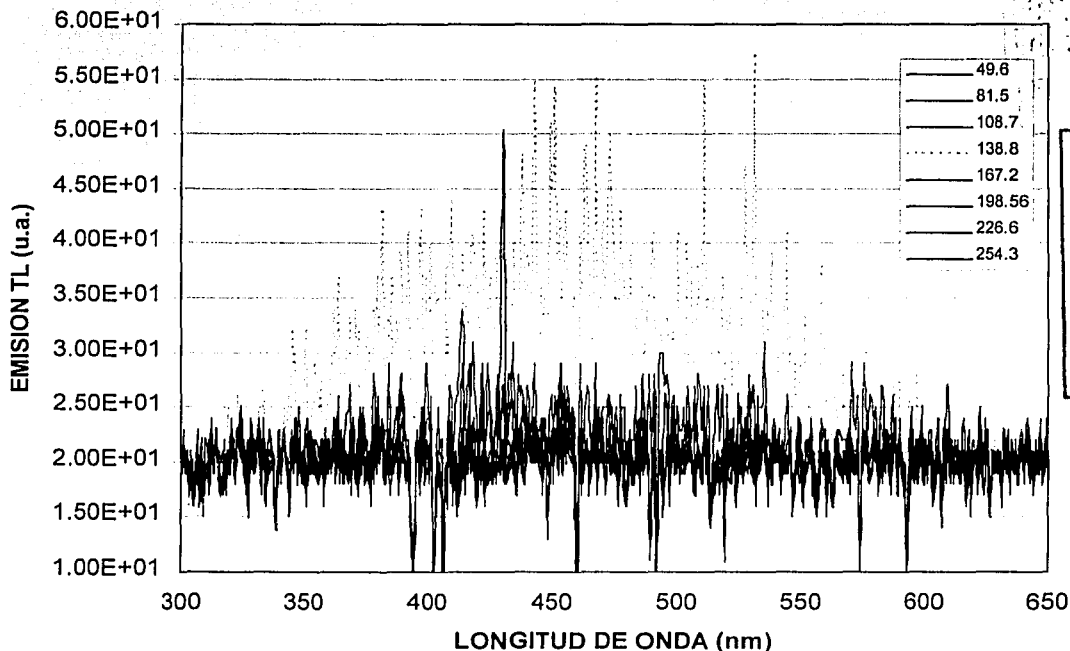
Figura V.21. Señal TL integrada entre 300 y 650 nm para $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}\text{Pb}^{2+}$ con 0.05% de la impureza de plomo.

La intensidad de la emisión de la composición $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.21), donde el Br está presente en mayor proporción, resulta menos eficiente en la emisión termoluminiscente que la composición opuesta. Cerca de 300 nm se nota que inicia la emisión aunque disminuida su intensidad, lo que puede interpretarse como si la impureza participa menos cuando existe una composición mayor del bromo en la mezcla cristalina.

Llama la atención que las posiciones de los máximos de la termoluminiscencia integrada, en ambos casos $\text{KCl}_{0.65}\text{Br}_{0.35}\text{Pb}^{2+}$ y $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}\text{Pb}^{2+}$ coincidan, lo cual es característico de las mezclas cercanas a la mitad de halógeno. Esta coincidencia se debe posiblemente a que los centros de emisión tienen la misma configuración. Aunque en la primera composición el hombro en 124 °C se ha desplazado en la segunda, a una temperatura mayor, a 135 °C. Esto sugiere que los defectos generados se estarían recombinando a esta temperatura y las emisiones correspondientes están centradas principalmente en 400 nm.

Al analizar la composición con aumento en cantidad de bromo, $\text{KCl}_{0.15}\text{Br}_{0.85}\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.22) expuesto a la misma dosis, la intensidad de la emisión disminuyó drásticamente comparada con

las emisiones de las composiciones donde estaba presente en menor cantidad el bromo. Ahora el espectro de emisión se centró en 452 nm, y la máxima emisión ocurrió en 138.8 °C. A mayores temperaturas las emisiones se redujeron tanto que puede confundirse con ruido térmico del equipo detector. Este comportamiento puede indicar que existe una alta inestabilidad de los defectos asociados cuando el Br⁻ es mayoritario en la mezcla y las emisiones de los defectos se están ubicando en 452 nm, y no en 400 nm como ocurría en los casos anteriores.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.22. Espectro de emisión TL del KCl₁₅Br₈₅:Pb²⁺ expuesto a 10 kGy, con 0.05% de plomo, a las temperaturas (°C) indicadas en el recuadro.

Al integrar la emisión de KCl₁₅Br₈₅:Pb²⁺ (Figura V.23), ésta se centró entre 108.4 °C y 160 °C, siendo el máximo entre 128 °C y 139.76 °C lo que está de acuerdo con el espectro de emisión (Figura V.22). Sin embargo las posición del intervalo de la termoluminiscencia integrada de

$\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}:\text{Pb}^{2+}$ es distinto al intervalo de las anteriores mezclas, donde se ubicaban entre 100 °C y 200 °C para el caso del $\text{KCl}_{35}\text{Br}_{65}:\text{Pb}^{2+}$; y entre 98 °C y 202 °C en el caso del $\text{KCl}_{65}\text{Br}_{35}:\text{Pb}^{2+}$.

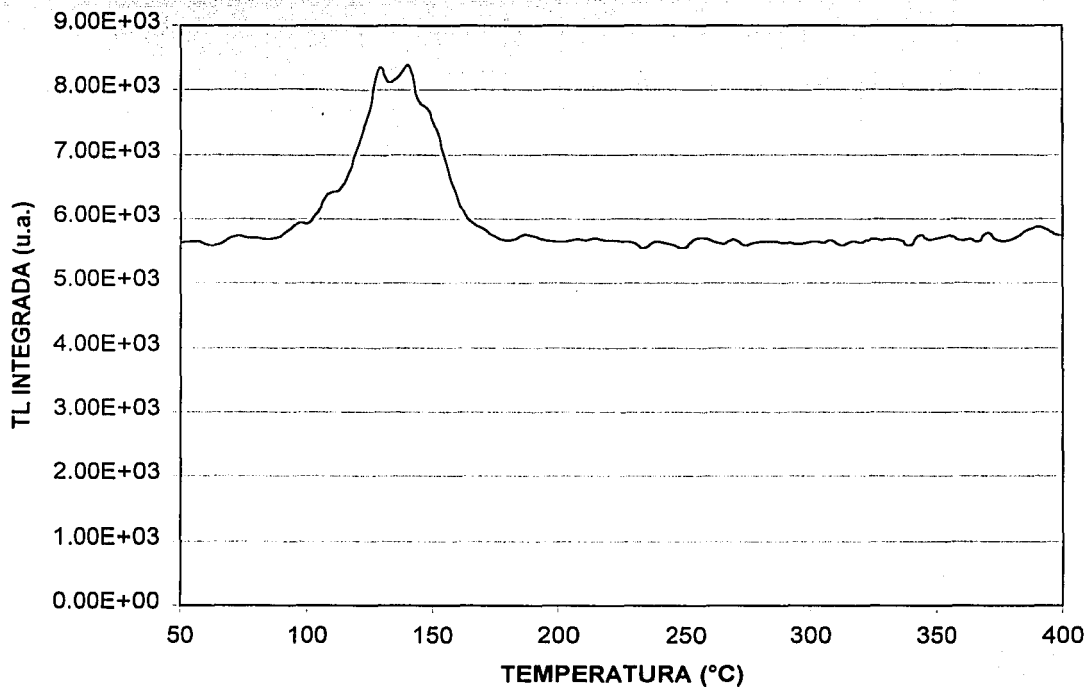


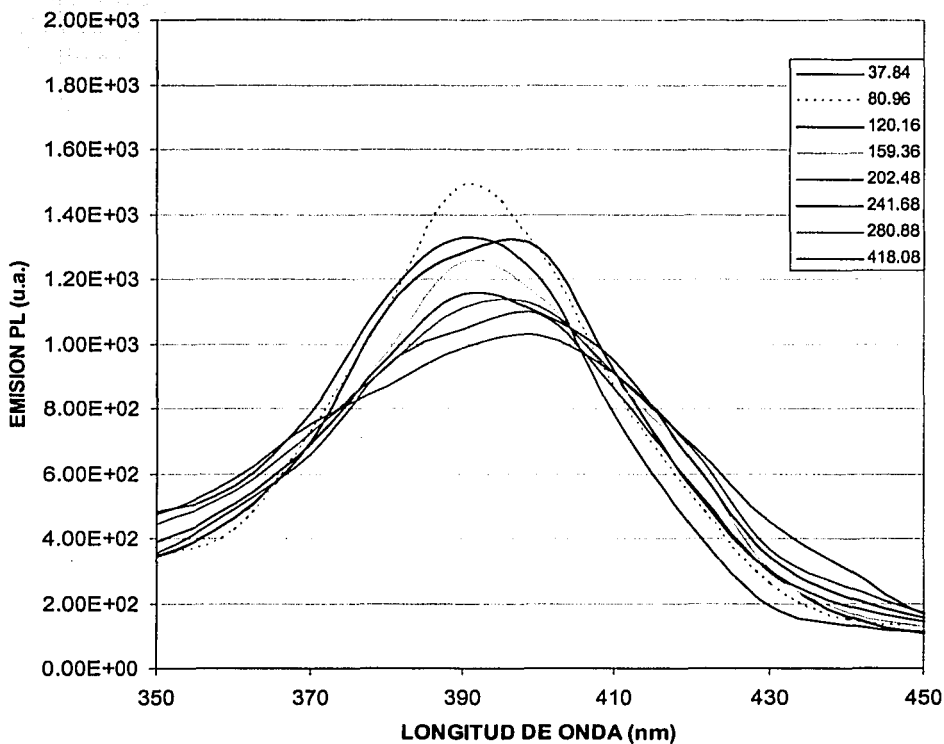
Figura V.23. Señal TL integrada entre 300 y 650 nm para $\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}:\text{Pb}^{2+}$ expuesto a la dosis 10 kGy con 0.05% de plomo.

La ubicación del pico máximo de la TL integrada del $\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}:\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.23), está a temperaturas menores que las de los casos anteriores, lo que pudiese decir que las recombinaciones ocurren a menor temperatura en esta composición, y de acuerdo al espectro de las emisiones (Figura V.22) el plomo no participa directamente sino más serían los precipitados.

En el caso de una composición intermedia $\text{KCl}_{50}\text{Br}_{50}:\text{Pb}^{2+}$ expuesto a la misma dosis 10 kGy, se observó que las emisiones TL ocurren entre 300 nm y 600 nm. La máxima emisión estuvo en 169.9 °C, la mayoría de las emisiones se centraron en 400 nm, aunque menores en intensidad que

las obtenidas para la mezcla $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$. Mientras que el ancho de la emisión termoluminiscente integrada estuvo entre $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y centrada en $155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para una mejor resolución, se realizó un espectro de fotoluminiscencia (PL) de esa misma composición $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.24) con excitación a 290 nm , donde las emisiones PL en promedio estuvieron centradas en 400 nm , lo que está de acuerdo con el espectro de emisión TL obtenido para la misma composición. Se logra ver que la máxima emisión PL corresponde a $80.96\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la menor corresponde a $37.84\text{ }^{\circ}\text{C}$ centrada en 390 nm y mientras que a temperaturas mayores se centra en 400 nm . Las emisiones ocurrieron entre 350 nm y 440 nm .



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.24. Emisión de fotoluminiscencia del $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$ expuesto a 10 kGy con las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) indicadas en el recuadro y excitación en 290 nm .

Es de señalar que en la composición $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$, Figura V.24, las emisiones PL correspondientes a 37.84 °C, 80.96 °C, 159.36 °C y 202.48 °C estuvieron centradas en 390 nm, mientras que las demás lo estaban en 400 nm. En esta composición nuevamente participa el plomo divalente al inicio de las emisiones PL, aunque la participación de los halógenos es importante, sin descartar la posible participación de agregados de la impureza alrededor de 366 nm y 420 nm, como un defecto que participaría de manera intrínseca en esta composición.

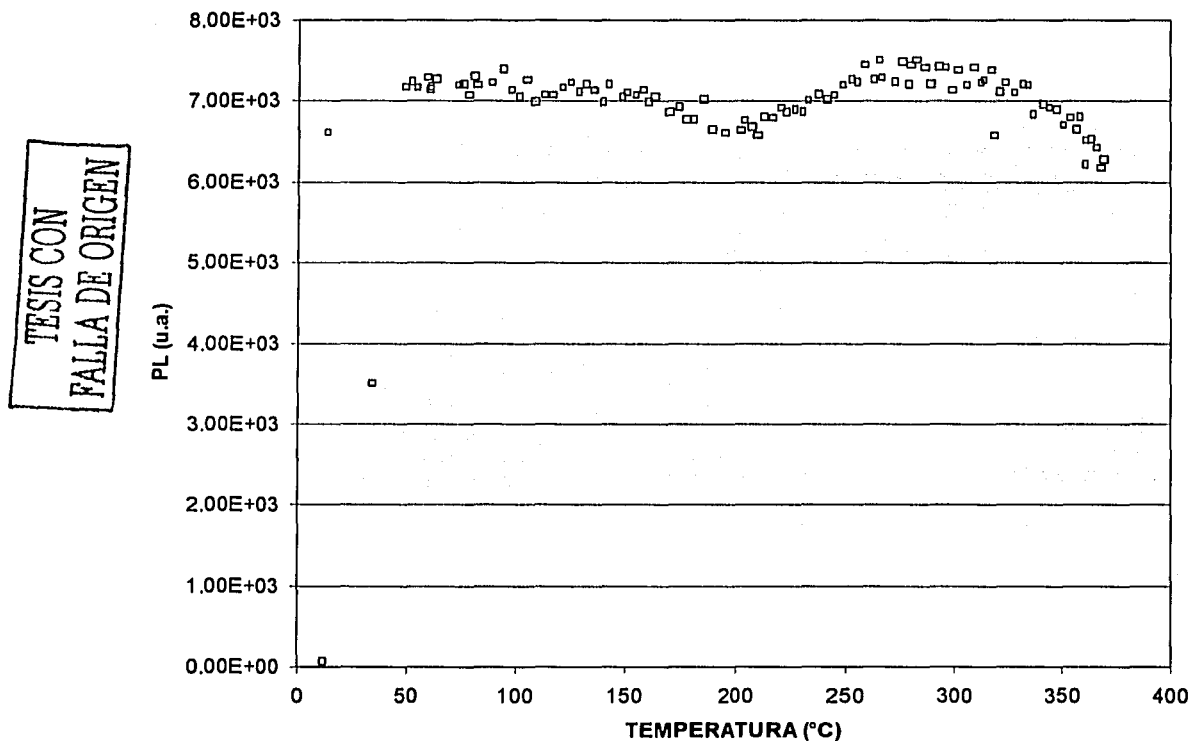


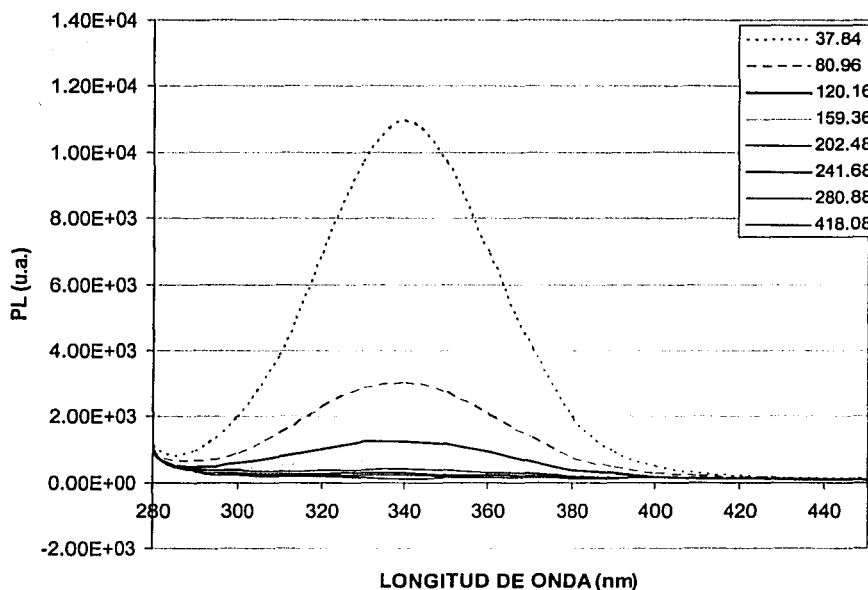
Figura V.25. Comportamiento de la emisión fotoluminiscente del mixto $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$ en función de la temperatura.

Al obtener el decaimiento de la fotoluminiscencia conforme varía la temperatura (Figura V.25), se observa una disminución alrededor de 195.4 °C, lo que está de acuerdo con el espectro de la emisión PL. Mientras en el intervalo de 49-140 °C la emisión de los defectos se observa casi

constante y conforme aumenta la temperatura alcanza un mínimo en 200 °C, nuevamente sube hasta un máximo en 275 °C para decaer en 370 °C. Los mínimos alcanzados, estarían indicando las participaciones de cada mitad de la mezcla de halógenos en el cristal. El máximo ubicado a la temperatura de 275 °C, está relacionado a la emisión de 400 nm (Figura V.24).

Para dejar más en claro la naturaleza de la composición, mezcla de dos cristales de KCl y KBr, se realizaron los siguientes espectros de fotoluminiscencia (PL) para cada cristal.

Primero se realizaron las medidas de emisiones PL (Figura V.26) del KCl:Pb²⁺ entre 280 y 400 nm con excitación a 270 nm, el cristal también fue expuesto a la misma dosis 10 kGy. Las emisiones PL se centraron en 340 nm, ocurriendo la máxima emisión a 37.84 °C y fueron disminuyendo desde 80.96 °C hasta 418.08 °C. Todas las emisiones se centraron en 340 nm.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura V.26. Emisión fotoluminiscente del KCl con 0.5% de Pb a las temperaturas indicadas, con excitación en 270 nm y expuesto a 10 kGy.

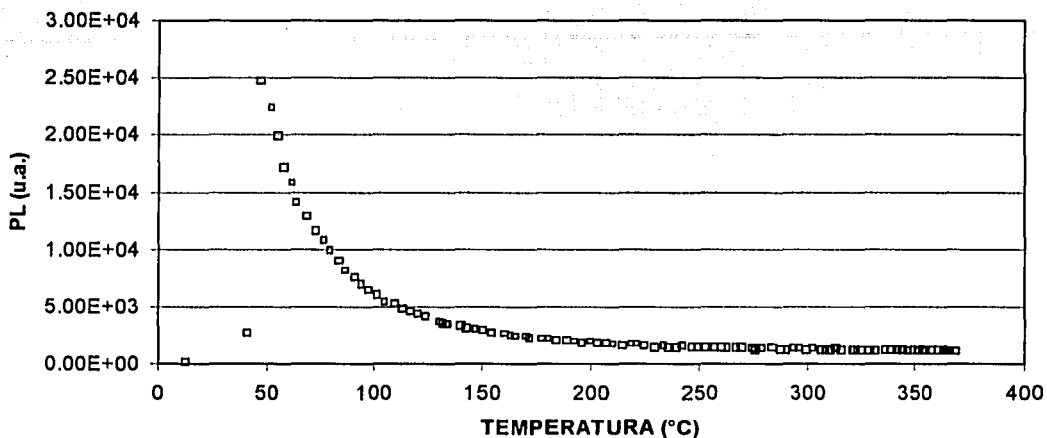
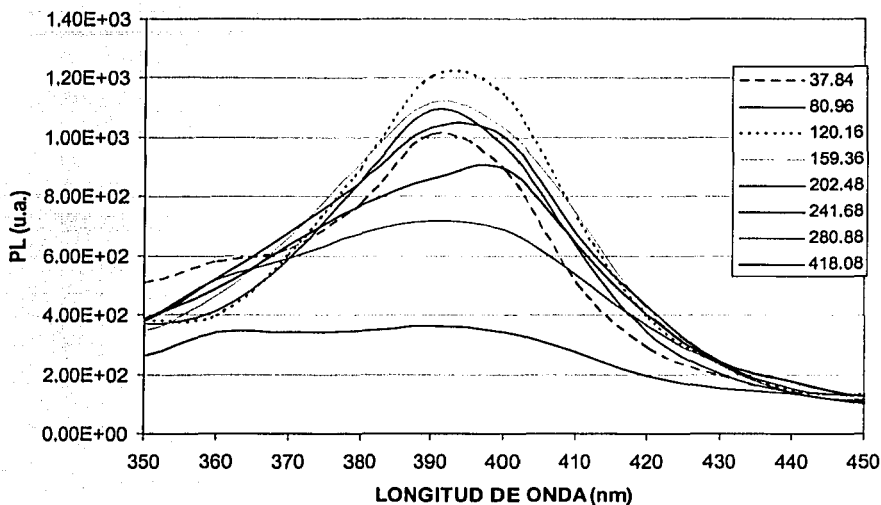


Figura V.27. Decaimiento de la emisión fotoluminiscente en función de la temperatura para KCl con 0.5% de Pb.

El comportamiento PL del KCl:Pb^{2+} muestra un máximo en 48 °C y después de 80 °C la emisión se desvanece lentamente hasta 300 °C, como se observa en la Figura V.27. Este comportamiento está de acuerdo con las emisiones PL que se presentaron en la Figura V.26, sin embargo, la emisión en 37.84 °C que se esperaba fuera la máxima no ocurrió. En este cristal impurificado se aprecia mejor la participación de la impureza Pb^{2+} y lo hace de manera más importante que en el caso del cristal de bromuro de potasio.

Las emisiones PL del KBr:Pb^{2+} (Figura V.28) fueron excitadas a 290 nm, y se observó que las emisiones estuvieron centradas entre 390 nm y 402 nm. La máxima emisión PL ocurrió a 120.16 °C centrada en 400 nm, mientras que a temperatura menor, 37.84 °C, la emisión ocurrió en 390 nm, y la emisión correspondiente a 241.68 °C se ubicó en 402 nm. Se observó que a la temperatura de 418.08 °C los defectos todavía presentaban emisión apreciable. Este intervalo de longitudes de onda de las emisiones están de acuerdo con el mixto $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}\text{:Pb}^{2+}$ donde la composición es en partes iguales de Br y Cl en la mezcla.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.28. Emisión fotoluminiscente del KBr con 1% de Pb a temperaturas indicadas, con excitación en 290 nm.

En el cristal simple de bromuro de potasio impurificado, la impureza muestra su participación al inicio de las emisiones. Seguramente la participación de los iones del Br^- está en el sentido de que favorecen la formación de precipitados de la impureza, la que a su vez disminuye la población de centros luminiscentes que puedan emitir en un intervalo cercano a 366 nm. Aunque sigue jugando un papel importante como un defecto que estabiliza el daño y participa en la recombinación.

La pérdida de fotoluminiscencia del KBr:Pb^{2+} muestra un desarrollo complejo (Figura V.29). Mientras en 71.6 °C existe un mínimo, en 100 °C crece la fotoluminiscencia llegando a ser constante entre 145-174 °C, y en 198 °C inicia su disminución hasta llegar a un mínimo en 350 °C, en donde todavía es muy apreciable. Este comportamiento contrasta fuertemente con el caso del KCl:Pb^{2+} en donde a temperaturas mucho menores que 100 °C la pérdida de la emisión se había iniciado por completo.

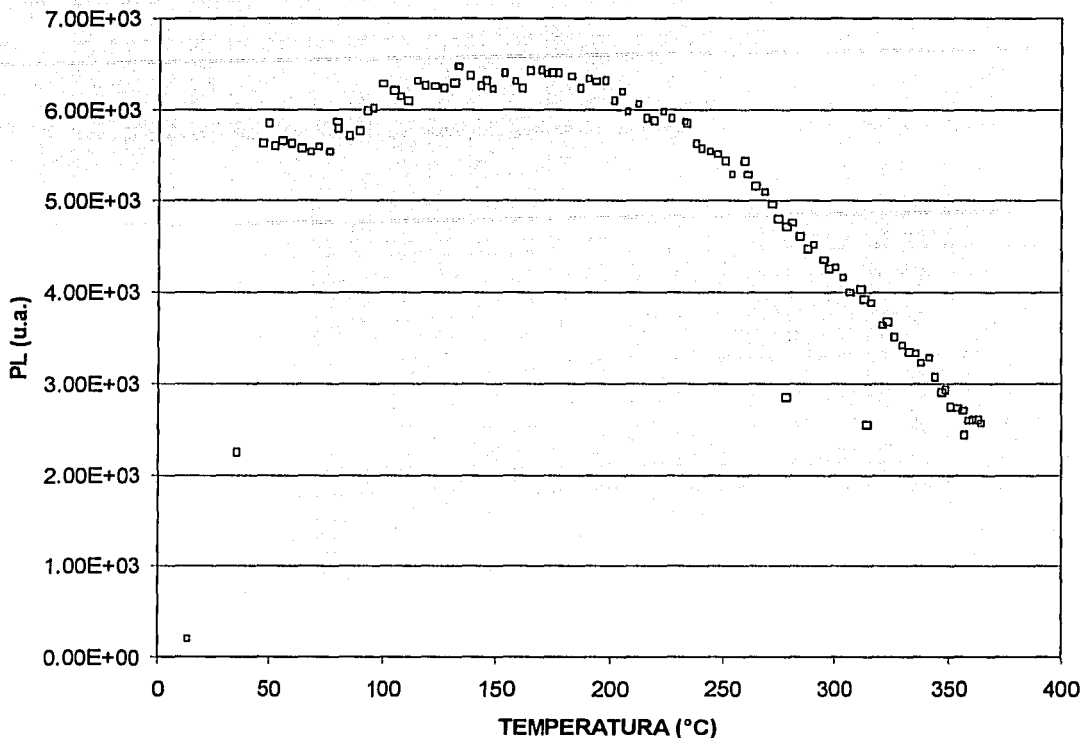


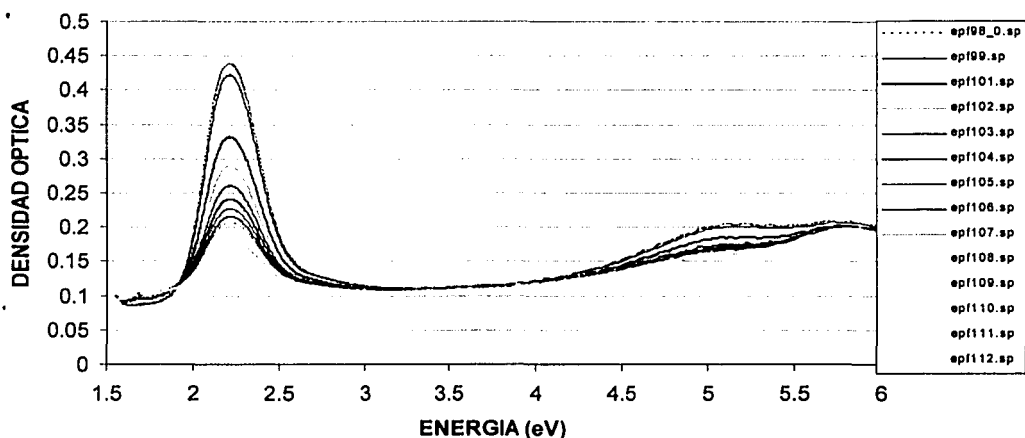
Figura V.29. Comportamiento de la emisión fotoluminiscente del KBr con 1% de Pb conforme aumenta la temperatura.

A la temperatura de 198 °C la pérdida se inicia paulatinamente, lo mismo ocurre pero en 50 °C en el KCl:Pb^{2+} , esto indica que la impureza en ambos cristales participa de manera distinta y tendría que ver con el tamaño de los iones de las redes cristalinas. Se aprecia también que el ancho de las bandas de emisión PL en ambos casos es distinto, para el KCl:Pb^{2+} se ubicó entre 280-400 nm, para el KBr:Pb^{2+} se ubicó entre 350 nm y 450 nm.

Para complementar la información sobre la participación de los defectos generados, principalmente los centros F, se logró realizar el blanqueo óptico (iluminación con luz de la banda F) de las composiciones alta en KCl y medias en KBr. Se blanqueó con luz de la banda F al cristal mixto $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}\text{Pb}^{2+}$ durante 20 minutos de iluminación en 14 ocasiones, con el fin de buscar la participación de los centros F en el mecanismo de recombinación.

Antes de realizar el blanqueo también se midió la termoluminiscencia emitida por una muestra irradiada a la misma dosis de 20 kGy con fotones gamma, y se volvió a medir la señal TL al final de las 14 veces de iluminaciones sucesivas durante 20 minutos cada una, con el fin de aclarar la participación de los centros F en los mixtos. Todas las medidas fueron a temperatura ambiente.

En la Figura V.30 se muestra el primer blanqueo con luz F en 2.2505 eV, e inicia la disminución (archivo señalado con epf98_0.sp) hasta 250 minutos de blanqueo (epf112.sp) donde el despoblamiento ha decrecido en un 300%. Al inicio (sin blanqueo), la señal de emisión termoluminiscente (Figura V.31) máxima se ubicó en 286 °C con un hombro en 250 °C (archivo 98_2_2.dat). Es de aclarar que al irradiar los cristales a una dosis de 20 kGy, las curvas de brillo movieron sus máximos a mayores temperaturas con un incremento aproximado de 100 °C más.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura V.30. Blanqueo óptico del mixto $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ irradiado con 20 kGy.

Al final del blanqueo óptico, la señal TL máxima se ha recorrido a 278 °C y mientras el hombro ha pasado a una menor temperatura de 184 °C. Esto muestra que la participación de los centros F en esta composición $\text{KCl}_{0.98}\text{Br}_{0.02}:\text{Pb}^{2+}$ es mayoritaria, sin embargo existen otros defectos que están participando de manera menos importante.

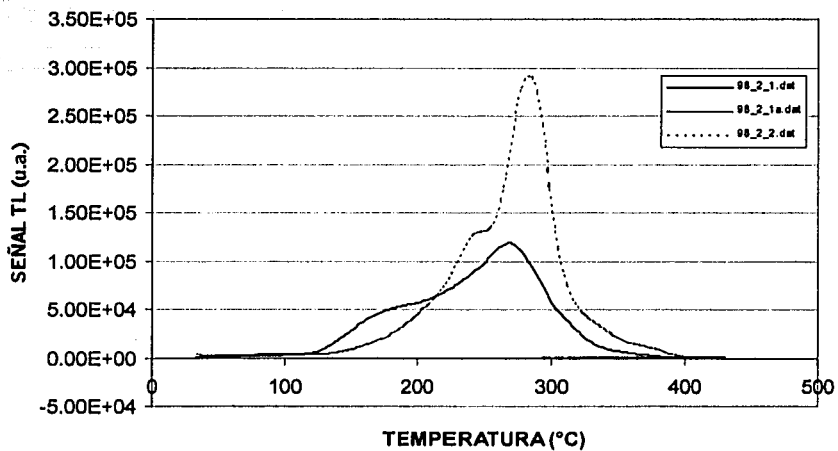


Figura V.31. Señales TL del $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}:\text{Pb}^{2+}$. Antes (----) y después (—) del blanqueo óptico.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

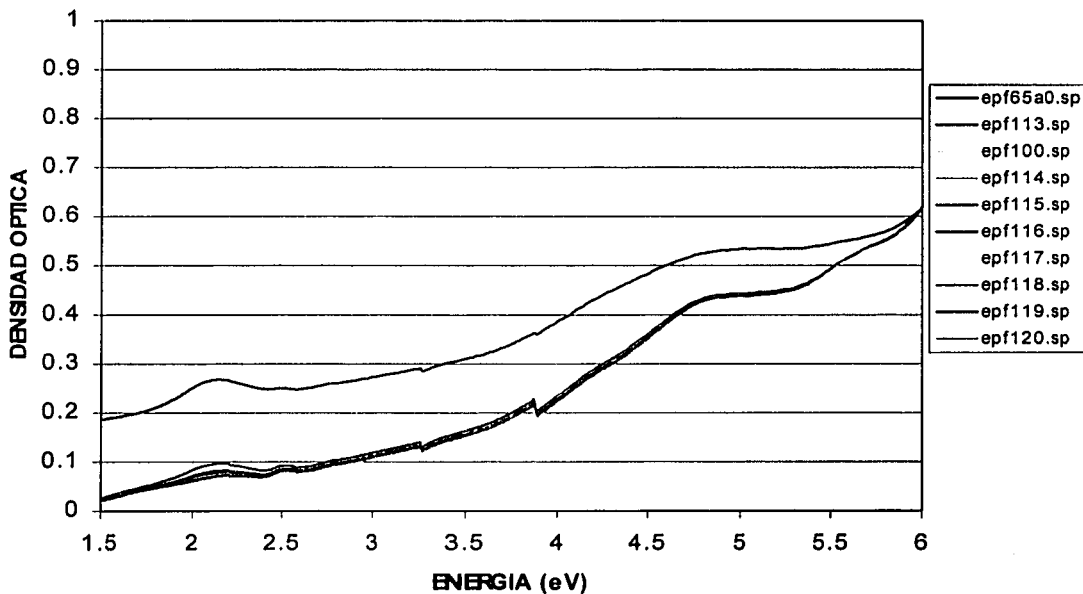
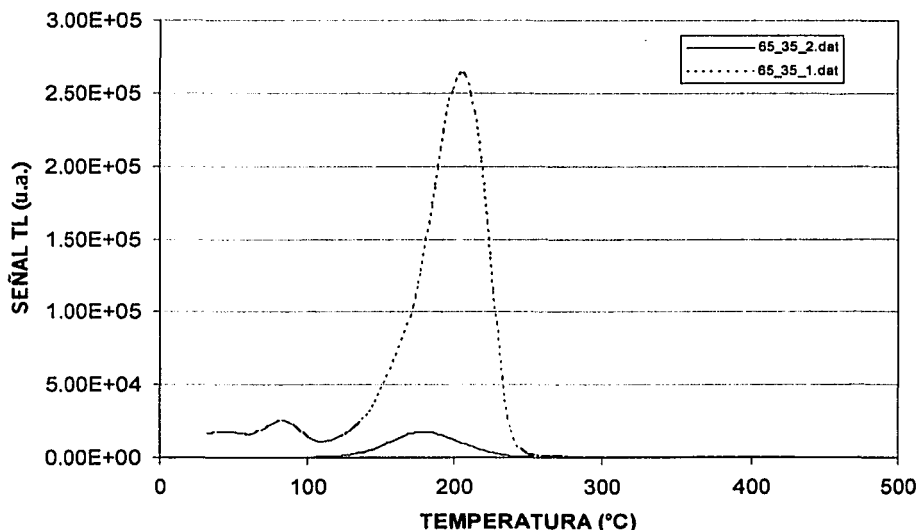


Figura V.32. Blanqueo óptico del mixto $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$ irradiado a 20 kGy.

Cuando se consideró una mezcla cercana a la mitad (Figura V.32), $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$, se blanqueó con luz F de 2.1793 eV, donde el ancho de la banda estuvo entre 1.7945 eV y 2.4172 eV (archivo epf65a0.sp) y nuevamente al cabo de 14 sucesivos blanqueos de 20 minutos cada uno, se tiene que la población de F ha decrecido en 1,500%, respecto con la Figura V.33. Mientras su señal termoluminiscente (sin blanqueo) ubicó su máximo en 208 °C con un pico de menor temperatura en 88 °C (Figura V.33), siendo el pico de mayor temperatura asociado a los centros F. Al final del blanqueo el máximo del pico se movió a 182 °C y el de menor temperatura desapareció. En este mixto los resultados muestran que en las recombinaciones participan de manera muy importante los centros F y una cierta cantidad menor de ellos permanecen siendo estables debido al daño provocado por la radiación en el material.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura V.33. Señales TL del $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$. Antes (----) y después (—) del blanqueo óptico.

En ambas composiciones, $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}:\text{Pb}^{2+}$ y $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$ se observaron absorciones en alrededor de 5 eV. Estas no pueden atribuirse completamente a los agregados o a precipitados de la impureza, puesto que éstos estarían absorbiendo en 4.59 y 4.58 eV, respectivamente, en una matriz de KCl. Es muy posible que la dosis alta empleada de 20 kGy haya provocado daño de

otro tipo que todavía no hemos identificado. Sin embargo, al blanquear la muestra $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$ con luz F (Figura V.34), la población de F disminuyó dramáticamente en 100 minutos. Al medir la señal termoluminiscente (Figura V.35) de esa misma muestra antes del

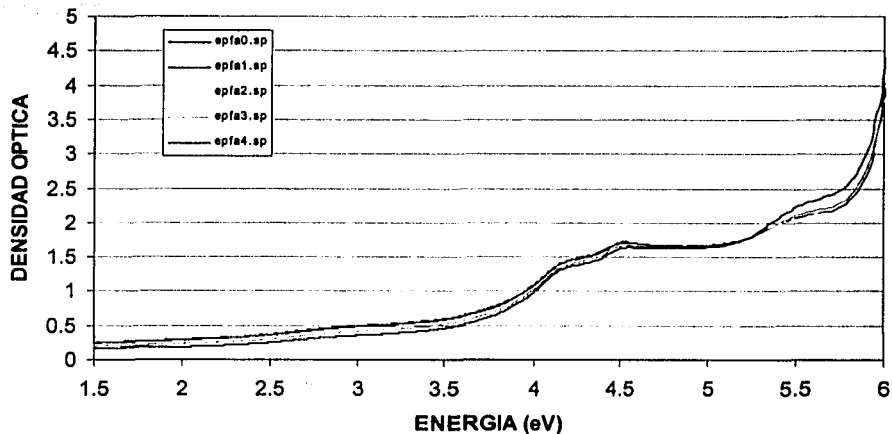


Figura V.34. Blanqueo óptico del mixto $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$ irradiado a 20 kGy.

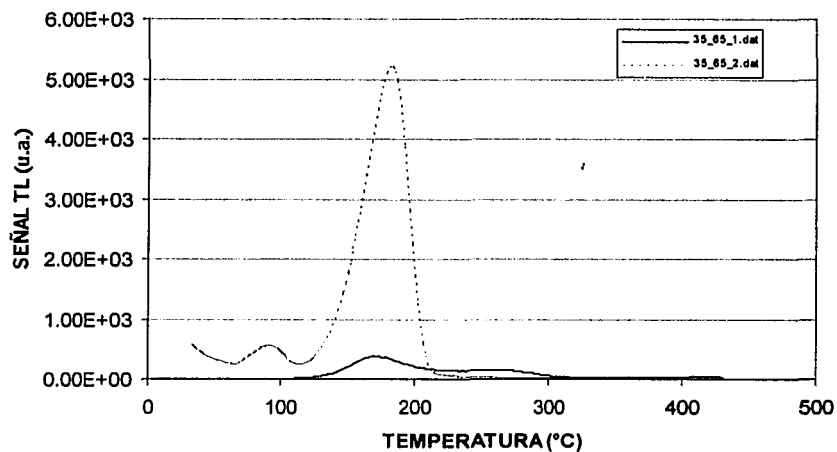


Figura V.35. Señales termoluminiscentes del $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$. Antes (----) y después (—) de someterse al blanqueo con luz F.

blanqueo óptico, se tuvo el máximo en 184 °C y de manera similar que la mezcla opuesta, ahora con un pico de menor temperatura en 94 °C. Al cabo del blanqueo se registró solamente un pico con máximo en 174 °C donde se ha recorrido 10 °C a una temperatura menor y la curva de emisión se prolonga hasta 300 °C. Es de llamar la atención que en esta composición los defectos son altamente inestables y las recombinaciones ocurren de manera más rápida que en las otras mezclas. En ésta composición donde el Br^- aumenta en la red de KCl , $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$, también se presentan absorciones en 4.20 eV, 4.5 eV y alrededor de 5.5. eV. La primera, puede atribuirse a agregados de la impureza del plomo que en KBr absorben en 4.19 y 4.09 eV. Mientras que el Pb^{2+} absorbe en 3.38 eV y los precipitados en 4.02 y 3.8 eV en la misma matriz cristalina. Más aún, se observaron absorciones en 5.5 eV para la mezcla en consideración, éstas absorciones no cambian apreciablemente en intensidad con la luz de blanqueo de la banda F.

La centros F remanentes después del blanqueo son estables a las temperaturas indicadas en las señales TL, sin embargo pueden deberse a posibles presencia de iones intersticiales, vacancias y posibles dislocaciones provocadas por la misma mezcla del cristal. También debe considerarse el posible daño causado por la alta dosis.

Como se ha dicho al final de la sección 1 de este capítulo, la primera etapa de la curva de coloración aún no está bien estudiada, y necesitamos indagar aún más. Sin embargo existe el problema de lograr una buena coloración a bajas dosis y que el equipo sea capaz de detectar.

Como una alternativa, se eligió analizar el comportamiento de los cristales mixtos en tiempos cortos de irradiación a dosis bajas, con el fin de obtener el comportamiento inicial de los defectos en el cristal. Esto se ilustra en la siguiente sección.

4. Emisión luminiscente estimulada térmicamente a dosis bajas en $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$

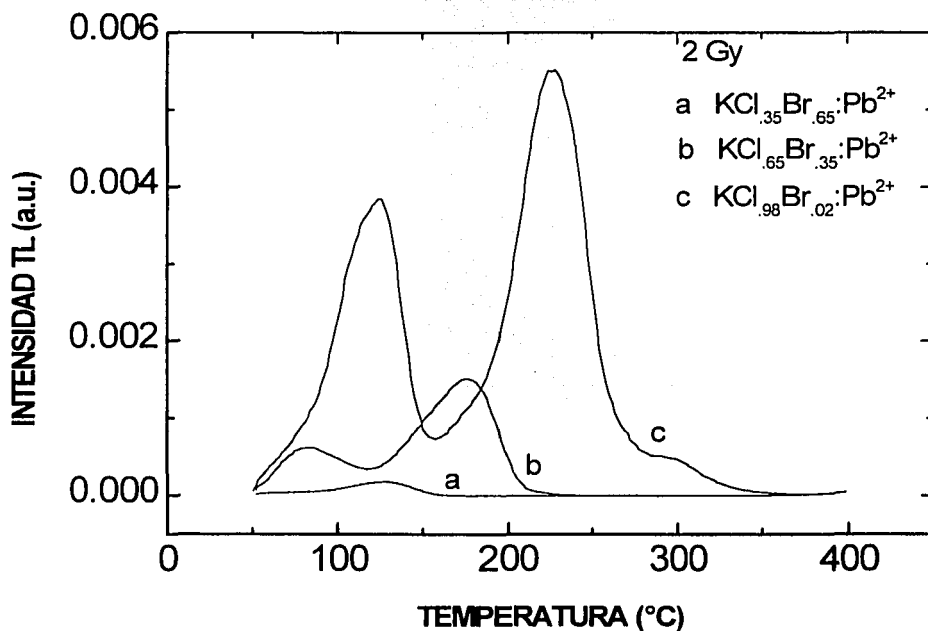
Para complementar la información fue necesario realizar mediciones a bajas dosis, con el fin de obtener una mayor resolución al inicio del comportamiento de la generación de los defectos y su evolución, causados por la radiación ionizante en la mezcla cristalina impurificada. Se utilizó estimulación térmica para obtener la luminiscencia en forma de curvas de brillo del sistema cristalino, dado que a dosis bajas el número de centros F no es detectable, pero puede obtenerse información con excitación térmica para la detección a bajas dosis.

Los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ que se utilizaron fueron cuatro proporciones: $x = 0.02, 0.50, 0.65$ y 0.85 y el extremo KBr impurificado con el Pb^{2+} con las mismas concentraciones de impureza, entre 30 y 40 ppm en todos los cristales, medida por el coeficiente de absorción de la banda A del Pb^{2+} para cada cristal. Los cristales mixtos fueron horneados para eliminar cualquier otra señal y asegurar una mejor reproducibilidad. Los cristales fueron calentados a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Enseguida se templaron sobre una placa de cobre a temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C}$) antes de ser irradiados. Las irradiaciones se llevaron a cabo con fuentes de ^{60}Co de un Gammacell 200. La razón de dosis usada fue 60 Gy/h . El intervalo de dosis fue entre 2 y 130 Gy. El régimen de temperatura de las irradiaciones fue temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C}$). Los cristales fueron irradiados siempre de la misma cara del cristal.

La respuesta de los cristales a la irradiación con rayos gamma fue medida usando termoluminiscencia. La señal TL se guardó en un equipo lector Harshaw 3500 asociado a una computadora, se leyeron las muestras desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ y para lograr una mejor resolución se empleó una razón de calentamiento de 2 grados por segundo, en una atmósfera de nitrógeno. La calibración del irradiador Gammacell 200 fue llevada al cabo usando dosímetros comerciales estándares, LiF:Mg,Ti bajo las mismas condiciones, además del dosímetro de Fricke. Al menos dos mediciones se tomaron para cada lectura.

La Figura V.36 muestra las curvas de brillo para las tres concentraciones usadas de la mezcla $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$; es importante notar que los picos de TL dependen de forma relevante de la composición de la mezcla. La curva a) representa los picos TL para la mezcla $\text{KCl}_{.35}\text{Br}_{.65}:\text{Pb}^{2+}$.

El pico está en 125 °C, con un hombro del lado izquierdo alrededor de 60 °C, que es poco pronunciado. La curva b) representa la mezcla $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$, esta tiene dos picos, el primero se sitúa cercanamente a 80 °C y el segundo cercano en 170 °C. Estas dos concentraciones están cercanas a la mitad de la composición. La curva c) representa la mezcla $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}:\text{Pb}^{2+}$ en donde el bromo es minoritario. Esta tiene dos picos, el primero en 125 °C y el segundo en 240 °C. La intensidad de luz emitida por las muestras fue notoriamente mayor en las muestras $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}:\text{Pb}^{2+}$.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura V.36. Emisiones de curvas de brillo para el mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ ($x = 0.65, 0.35, 0.02$) para una dosis de 2 Gy en Gammacell 200.

Se siguió el desarrollo de los mixtos cada 2 Gy, y el comportamiento ha sido interesante. Para el caso del $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.37) irradiado a 2 y 4 Gy, el pico centrado alrededor de 80 °C es muy pequeño para los dos primeros minutos de exposición, sin embargo éste crece más rápido

que el pico centrado en 170 °C para los primeros 2 Gy. Más tarde puede verse en los 4 minutos de irradiación que las alturas de las curvas de ambos picos son comparables.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

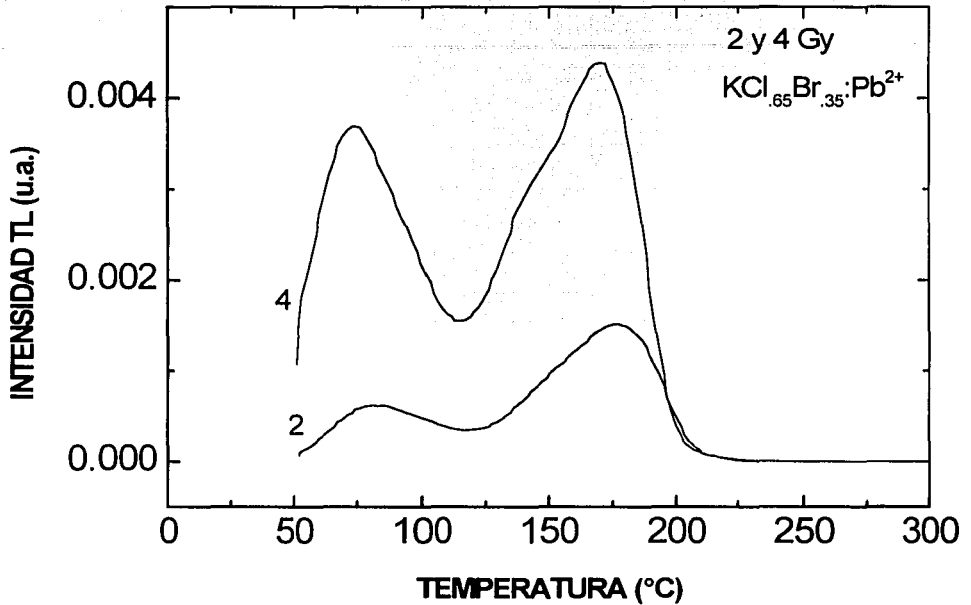


Figura V.37. Curvas de brillo $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$ irradiadas a 2 y 4 Gy.

Para una dosis mayor, 6 minutos de irradiación, la muestra de $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$ (Figura V.38) muestra la intensidad del pico de temperatura más baja alrededor del 80% del centrado en 170 °C. Para ocho minutos de irradiación el pico de temperatura más baja guarda el mismo porcentaje con respecto del más alto, y para diez minutos el pico de temperatura más baja es alrededor de 90% del más alto. Es posible notar que la altura de ambos picos son similares.

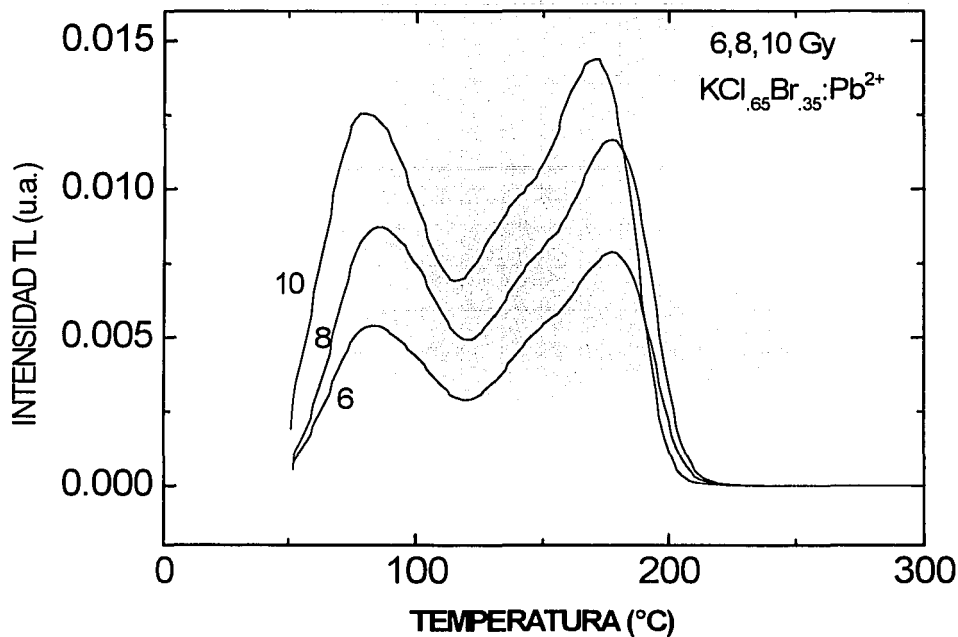


Figura V.38. Evolución de las curvas de brillo expuestas a 6, 8 y 10 Gy del mixto $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$.

Al continuar la irradiación, después de 80 minutos de exposición (Figura V.39), el pico de temperatura baja viene siendo alrededor de 250% del pico de más alta temperatura. Para ciento cuarenta minutos de irradiación las curvas de brillo muestran que la intensidad del pico de temperatura baja es cerca de tres veces mayor que el centrado en el de alta temperatura.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

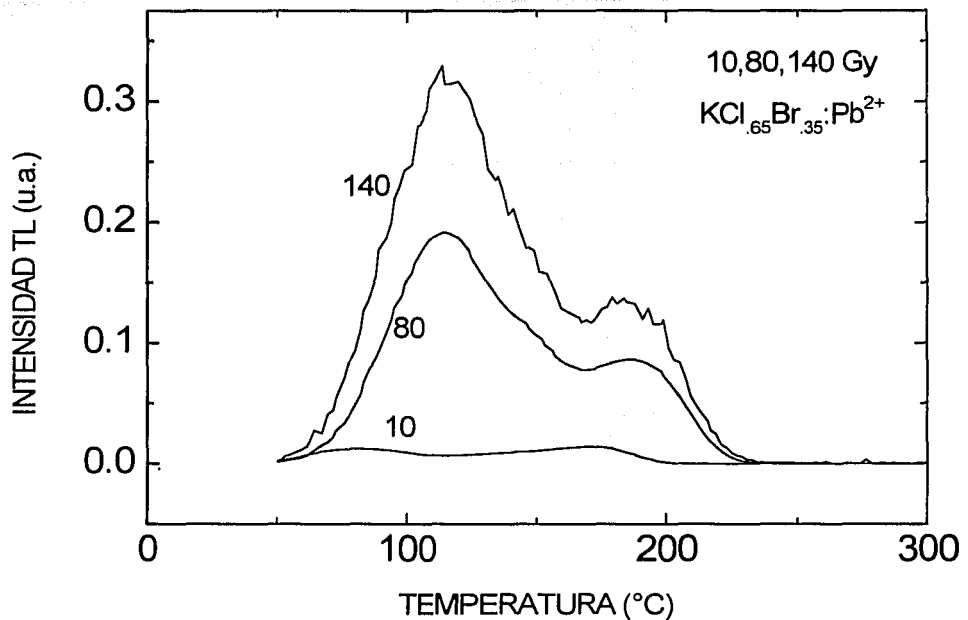
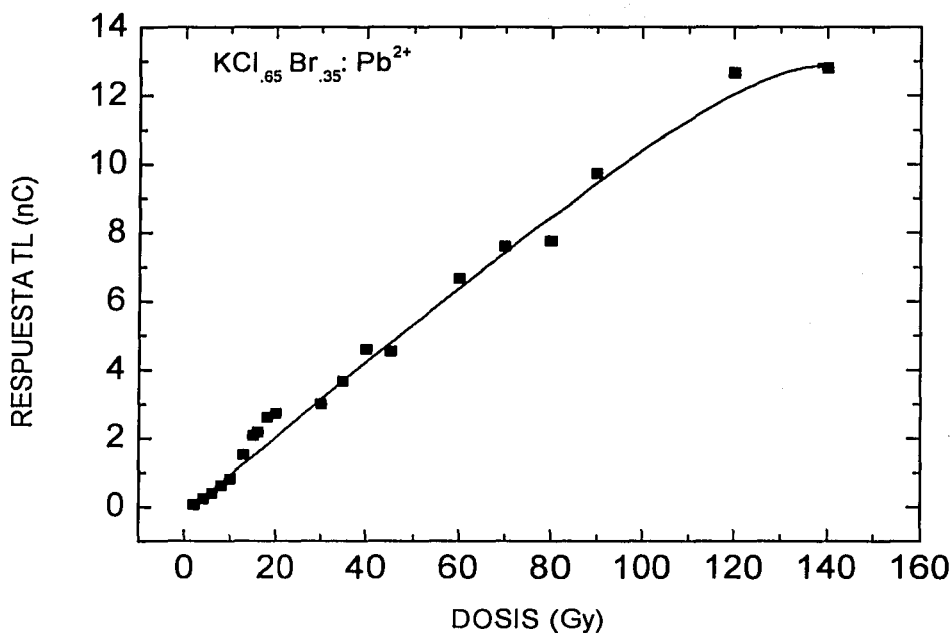


Figura V.39. Comportamiento de las curvas de brillo del $\text{KCl}_{0.65}\text{Br}_{0.35}:\text{Pb}^{2+}$ irradiado a 10, 80 y 140 Gy

La respuesta a la dosis de radiación gamma que presenta el cristal $\text{KCl}_{0.65}\text{Br}_{0.35}:\text{Pb}^{2+}$, esto es, el área bajo las curvas de emisión en función de la dosis (Figura V.40), muestra que existe una relación lineal con la dosis. Sin embargo existe un inicio de saturación de la respuesta del cristal a partir de 120 minutos de irradiación (120 Gy), esto indicaría que se inicia un daño apreciable en la estructura del material y se estaría reflejando a mayor dosis en las emisiones TL.

Cuando el bromo es mayoritario $\text{KCl}_{0.35}\text{Br}_{0.65}:\text{Pb}^{2+}$ las emisiones de las curvas de brillo disminuyen, lo que está de acuerdo con las emisiones a altas dosis 10 kGy, y el crecimiento de las mismas son lentas. La respuesta TL con la dosis de esta mezcla es similar al desarrollo del caso anterior, y la relación lineal con la dosis está entre 2 y 120 Gy nuevamente.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura V.40. Respuesta como función de la dosis entre 2 y 140 Gy para el mixto $\text{KCl}_{.65}\text{Br}_{.35}:\text{Pb}^{2+}$.

Las curvas de brillo obtenidas a las dosis bajas, se resuelven mejor que para dosis altas, en general poseen al menos dos emisiones o picos definidos cuando el cloro es mayoritario en la mezcla y no así para el caso del bromo.

También se consideraron las siguientes mezclas $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}:\text{Pb}^{2+}$, alta $\text{KCl}_{.15}\text{Br}_{.85}:\text{Pb}^{2+}$ y el extremo $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$, cuyo comportamiento de las emisiones TL se muestra en la Figura V.41.

A una dosis de 2 Gy (en los primeros 2 minutos de irradiación con gammas), la mezcla 50-50 es más eficiente en un 60% con respecto de la mezcla 15-85. Siendo esta última 85% mayor comparada con el extremo $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$. Las emisiones en general ocurrieron en 70°C y 170°C. El porcentaje de crecimiento de las emisiones disminuye al llegar a 4 Gy, sin embargo la tendencia

se mantiene mayor para la mezcla de 50-50, con aproximadamente 45% más que la mezcla 15-85. La curva a) de la Figura V.41 representa las emisiones del KBr:Pb^{2+} situándose un pico en 67.5°C con un hombro del lado derecho alrededor de 95°C . La curva b) indica la mezcla $\text{KCl}_{.15}\text{Br}_{.85}\text{:Pb}^{2+}$ que posee dos picos, uno se sitúa cercano a 80°C y el segundo en 116°C . La curva c) representa la mezcla $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}\text{:Pb}^{2+}$ donde la concentración es mitad de ambas redes cristalinas, tiene un pico en 138°C y un hombro del lado izquierdo cercano a 80°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

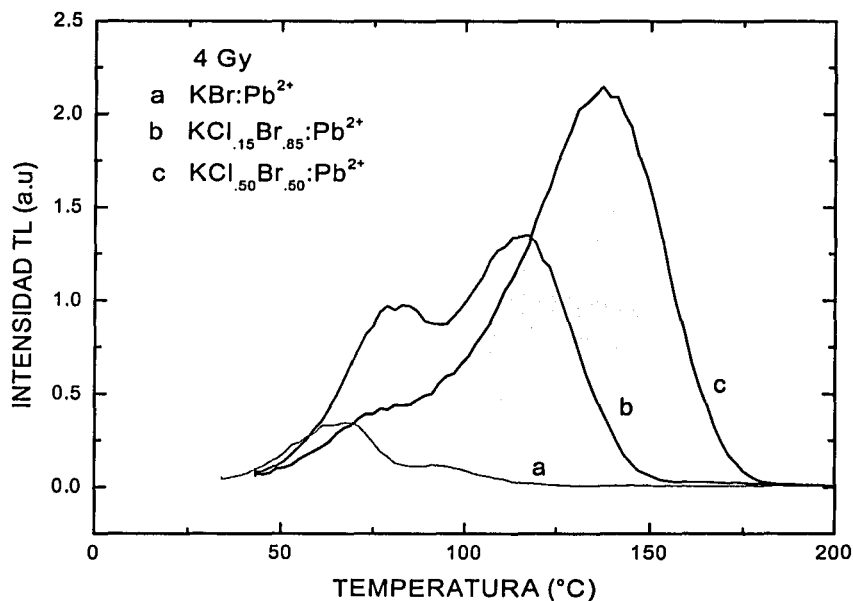
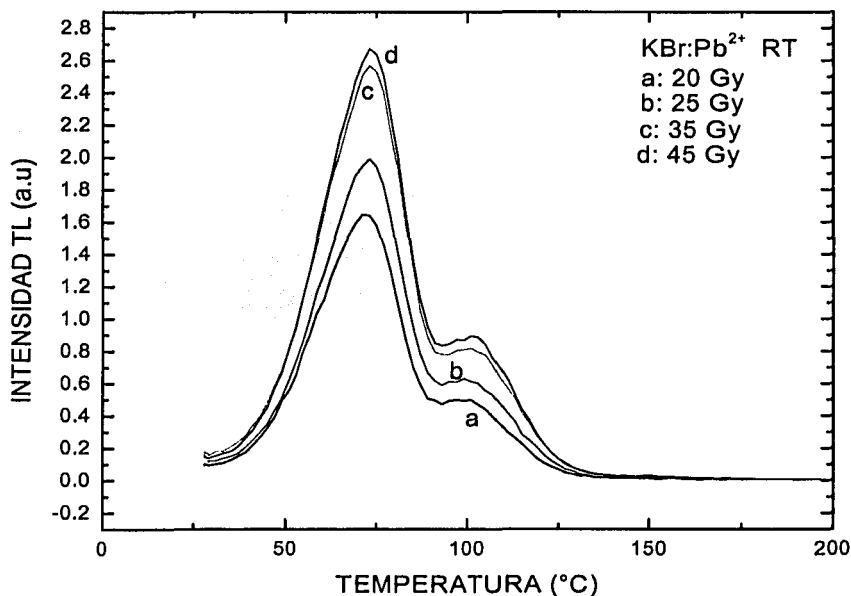


Figura V.41. Desarrollo de las curvas de brillo para KBr:Pb^{2+} y $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Pb}^{2+}$ ($x = 0.85, 0.50$), a 4 Gy.

Las emisiones de las curvas de brillo se desplazaron, dependiendo de la mezcla, para KBr:Pb^{2+} en 67.5°C , para la composición $\text{KCl}_{.15}\text{Br}_{.85}\text{:Pb}^{2+}$ se ubicó en 116°C mientras que para $\text{KCl}_{.50}\text{Br}_{.50}\text{:Pb}^{2+}$ lo hizo en 138°C . La evolución de altura de las curvas de brillo, en los primeros 4 Gy creció de manera rápida 10 veces al cabo de 30 minutos de irradiación. Los máximos de

cada mezcla se ubicaron siempre en las mismas temperaturas y con una fuerte emisión. Para el KBr:Pb^{2+} el desarrollo de la altura del pico principal fue 8 veces mayor a 30 Gy que a 4 Gy. Al cabo de 30 minutos de irradiación la composición de la mitad fue mayor en 45% con respecto a la de $\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}\text{:Pb}^{2+}$. Existe una dependencia lineal con respecto a la dosis hasta 80 Gy en la mezcla $\text{KCl}_{50}\text{Br}_{50}\text{:Pb}^{2+}$ y en el caso del KBr impurificado la respuesta lineal permaneció en los primeros 18 Gy. Mientras que al aumentar la cantidad de bromo $\text{KCl}_{15}\text{Br}_{85}\text{:Pb}^{2+}$ la respuesta lineal con la dosis aumentó hasta 50 Gy. Llama la atención que al aumentar el cloro en la composición y disminuir el bromo, esto es $\text{KCl}_{98}\text{Br}_{02}\text{:Pb}^{2+}$, la relación lineal disminuye también y permanece lineal hasta 35 Gy. Esto último indica que a mayor cantidad de KCl en el cristal, tendremos mayor emisión de luminiscencia situación que prevalece hasta 140 minutos de irradiación, mientras que para el KBr:Pb^{2+} existe un comportamiento de crecimiento uniforme entre 20 y 45 Gy (Figura V.42).



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura V.42. Comportamiento de las curvas de brillo del KBr:Pb^{2+} irradiado entre 20 y 45 Gy.

En los cristales mixtos se observó que a la dosis alta de (10 kGy), las emisiones máximas de los picos TL se centraron en alrededor de 150 °C los cuales no varían de posición con la temperatura, sin embargo a dosis bajas y a los primero minutos de irradiación se nota como ocurren los desplazamientos desde baja temperatura (65 °C) hasta llegar a casi 150 °C. Esto se notó más en la mezcla donde es mayoritario el KCl y mientras en los que el KBr dominaba las emisiones TL ocurrían antes de 150 °C, manteniéndose siempre por abajo de esa temperatura. Esto hace suponer que en las emisiones de alrededor de 150 °C participan la impureza del plomo, y sin embargo el papel que juega la impureza cuando el bromo es mayoritario es distinto pues tiende a agregarse y el papel relevante lo toma el Br⁻ de tal manera que mantiene estable las emisiones en el intervalo de temperatura de 30 a 120 °C.

En general las emisiones luminiscentes estimuladas térmicamente para dosis bajas (20 Gy) siguen el mismo comportamiento en la intensidad al variar la composición (Figura V.43). En donde también se han colocado los datos correspondientes a la absorción óptica del Pb²⁺ en el cristal mixto.

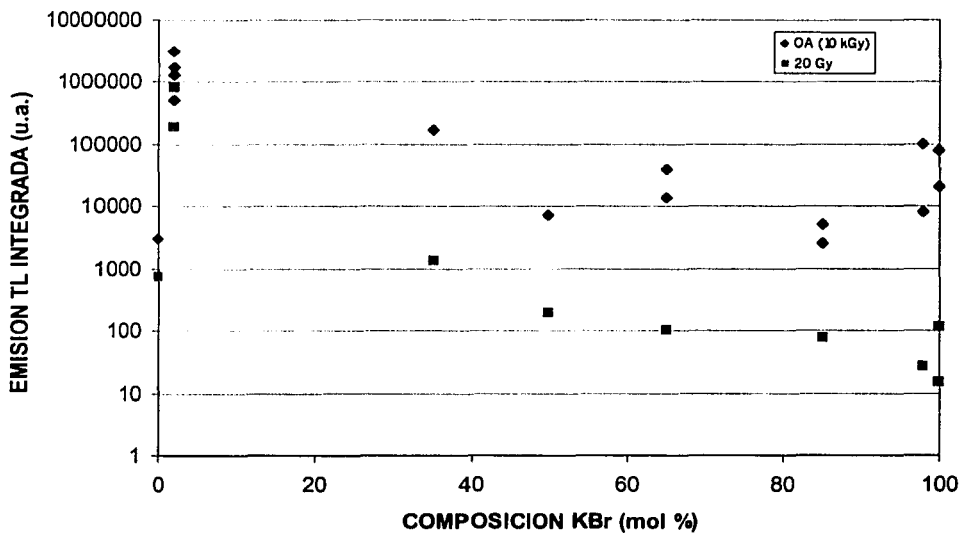


Figura V.43. Comportamiento de la emisión TL a la dosis de 20 Gy y la absorción óptica (OA) del Pb²⁺ a 10 kGy. Ambas relacionadas a la composición del cristal mixto KCl_{1-x}Br_x:Pb²⁺.

A baja dosis (2-140 Gy) las emisiones TL dependen también de la composición del cristal mixto, Figura V.43), encontrándose siempre que al aumentar la cantidad de Br^- en la red del KCl las emisiones TL resultan disminuídas, un comportamiento similar ocurrió en el caso con dosis alta (10 kGy). Las absorciones ópticas de la impureza Pb^{2+} también dependen de la composición, pues los niveles de energía de las transiciones del ion impureza se ven modificadas dependiendo de su entorno (68) en la red cristalina. La tendencia general a esas dosis baja, es que las emisiones TL presentan una disminución suave, mientras que a altas dosis tal disminución fue drástica para las mezclas cercanas a la mitad de la composición. Esto significa que el papel de la impureza del plomo es mejor para estabilizar a los defectos principalmente, F y H, generados en la irradiación. Se requieren medidas adicionales para definir aún más el papel del plomo en la composición del cristal a bajas dosis.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.

Como se ha mostrado, la posición del máximo de la banda F depende de la concentración de la mezcla; viene siendo cercano a 540 nm para un cristal que tiene mayoritariamente Cl⁻ y cercano a 620 nm cuando tiene mayoritariamente Br⁻. Esta relación de la coloración está de acuerdo con el incremento de Br⁻ en la red del cloruro de potasio.

La contribución más relevante de los dipolos V-I es la estabilización del proceso del par generado F-H. Este efecto es el responsable de la curva de coloración. Los iones de halógenos pueden contribuir vía sus estructuras electrónicas (excitones atrapados) a la generación del par F-H. En el caso de los cristales mixtos, éste parecería todavía que es del tipo halógeno intersticial, a pesar de los detalles de éstos todavía no han sido completamente identificados. Este escenario llama la atención hacia la primera etapa de la formación de centros F y sobre los detalles del proceso responsable.

La producción de los centros F fue independiente de la cantidad de Pb²⁺, el cual no es el caso en resultados obtenidos anteriormente con KBr (24) donde la coloración cambió con pequeñas diferencias en la concentración de impurezas debido al cambio de valencia de la impureza principalmente.

Sin embargo, el cambio en el comportamiento de la termoluminiscencia en las mezclas de los mixtos puede atribuirse en principio a que los dipolos de la impureza pueden sufrir agregación durante la irradiación con rayos gamma. Otra causa de la variación viene de la dependencia del desatrapamiento en función de la proporción de la mezcla de los iones de halógeno en el cristal. Más tarde influirá decisivamente en la generación de los centros F y la emisión termoluminiscente.

Para las concentraciones usadas de la mezcla $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$, las emisiones de las curvas de brillo fueron creciendo de manera proporcional con la dosis. Es importante notar que los picos TL dependen de forma relevante de la composición de la mezcla. Al aumentar la cantidad de Br⁻

en el mixto, $\text{KCl}_{.15}\text{Br}_{.85}$ la respuesta lineal con la dosis es notoriamente mayor (hasta 50 Gy) y al decrecer el Br y al aumentar el halógeno tal respuesta lineal se ve disminuida hasta 35 Gy.

La composición $\text{KCl}_{.98}\text{Br}_{.02}$ mostró dos picos TL, uno en 243 °C y otro en 285 °C, sin embargo es claro que la impureza Pb^{2+} no participa directamente en la emisión, sino más bien estabiliza a los defectos generados. Similarmente sucede al invertir la composición, $\text{KCl}_{.02}\text{Br}_{.98}$ impurificado, donde las emisiones ocurren entre 77 °C y 252 °C.

Los cristales también fueron irradiados con luz UV a diferentes tiempos, aunque la producción de defectos no fue detectada, creemos que fue debido al calentamiento de los cristales durante la irradiación, con la posibilidad de que se blanquearon al mismo tiempo que se producían los defectos. Se requiere más trabajo experimental para aclarar este problema. Sin embargo esto hace posible adelantar alguna característica principal de los efectos de la radiación ionizante.

A pesar de que los experimentos con TL en cristales mixtos de halogenuros alcalinos produjeron curvas de brillo interesantes después de la irradiación a temperatura ambiente, el desarrollo de las bandas TL indican la complejidad del proceso de recombinación de los defectos. La existencia de varias componentes en la emisión TL deja en claro que la estructura de la emisión depende de la composición del cristal. Con el fin de establecer un modelo capaz que considere la recombinación sugerida del centro F, se requiere también más trabajo a otras dosis. Por lo visto, nuestra interpretación del proceso de recombinación de cargas es el principal contribuyente de la TL, las curvas de brillo de los cristales mixtos de halogenuros alcalinos están correlacionadas con las curvas de coloración de mayor dosis y mayor concentración de la mezcla.

Uno de los resultados que sorprende es la independencia de los centros F con la concentración del plomo. Creemos que el plomo está jugando un papel importante en la estabilización del daño y no debe minimizarse, por lo que sería conveniente realizar otras investigaciones con distintas concentraciones de plomo. En el caso de un sistema más simple donde sólo hay una red, la matriz de NaCl dopado con Pb^{2+} , se encontró que la impureza del plomo sufría agregación y presentaba un cambio rápido en la valencia 2+ del plomo bajo la radiación y esta a su vez influía sobre el comportamiento del mecanismo primario de la formación de los centros F (13).

Debido al hecho que los centros F y las curvas de brillo varían similarmente, es posible sugerir que las emisiones de las curvas de brillo pueden provenir de la liberación o difusión térmica de los huecos de distintos tipos de trampas (impureza), recombinándose con electrones de los centros F en un sitio cercano a la impureza.

A pesar de que nuestra interpretación ha sido basada en la recombinación de los centros F involucrados en la producción de la termoluminiscencia, los detalles de esta relación no han sido completamente identificados. Sin embargo los defectos participantes siguen siendo del tipo halógeno intersticial que se recombinan con los centros F para dar el comportamiento del decaimiento de las curvas de coloración.

El comportamiento de las curvas de brillo, ofrece evidencia de que estos cristales mixtos de halogenuros serían buenos detectores de la radiación ionizante para un amplio intervalo de dosis, siendo las señales intensas y fáciles de detectar. El blanqueo de la banda F de la primera etapa de la curva de coloración debió inducir una disminución en la misma proporción que la emisión de las curvas de brillo, esto sugiere que la idea de cómo entender las curvas de brillo es en términos de los pares F-H e involucrando sus procesos en la recombinación para las emisiones.

Posibles trabajos futuros.

a).- De las curvas de brillo obtenidas para las distintas composiciones, pueden calcularse los parámetros cinéticos tales como la energía de activación o de recombinación de los defectos que participan, y parámetros de probabilidad de recombinación. Para ello se requiere un programa de deconvolución de curvas similares o gaussianas.

b).- Trabajar un modelo que permita predecir la generación de curvas de coloración para este cristal mixto, considerando la experiencia del trabajo que se ha realizado ya en años anteriores en esta dirección. El modelo tendría que considerar ya no sólo un cristal simple, sino un cristal mixto y con impureza de doble valencia, y en principio puede considerarse el caso de ausencia del cambio de la valencia 2+ del plomo bajo radiación ionizante. Este modelo pudiese considerar los parámetros del inciso a) y los datos experimentales que ya se tienen.

c).- Dado que ya se tienen resultados del mixto con plomo expuesto a la radiación gamma, puede considerarse el caso de irradiar con UV y una previa sensibilización con radiación gamma. El cristal mixto debe responder a UV, esto sería un estudio interesante que complementaría el trabajo de investigación sobre la participación de los aniones e impurezas Pb^{2+} en la producción de daño y los mecanismos de recombinación en el halogenuro alcalino impurificado.

Logros del trabajo de tesis.

Los logros obtenidos pueden resumirse principalmente en los dos aspectos siguientes:

a).- El análisis de la correlación entre los centros de color mediante las curvas de coloración y la recombinación de los defectos por TL, ha permitido esclarecer más la discusión entorno al daño que se provoca por la interacción de la radiación gamma con el cristal mixto de halogenuro alcalino con distintas composiciones de halógenos.

b).- Desde el punto de vista de dosimetría, se ha encontrado que el cristal mixto $KCl_{1-x}Br_x:Pb^{2+}$ es un buen prospecto para utilizarse como detector de radiación en dosis bajas, mejor aún la mezcla $KCl_{.65}Br_{.35}:Pb^{2+}$. Esto debido a que la relación de la respuesta TL con respecto a la dosis es de tipo lineal. Además de que deberá cumplir otras condiciones adicionales típicas de los dosímetros, y faltaría definir si a dosis alta de 10 kGy, el daño provocado en el cristal permite que los defectos se establezcan de manera similar que a dosis baja (2-140 Gy), lo cual lo haría también un candidato a dosímetro para dosis altas.

Como pasos hacia una formación en la investigación, los resultados del trabajo experimental fueron aceptados para dos publicaciones y uno más enviado recientemente. Estos se enlistan al final de las referencias. En el mismo sentido de la formación, parte de los resultados se llevaron a dos congresos internacionales y tres nacionales de la especialidad, en física de radiaciones, daño, defectos, y dosimetría. Otro logro, no menos importante a los resultados obtenidos, fue la oportunidad de haber realizado el trabajo en dos grupos fructíferos en investigación que permitieron hibridar con éxito esta tesis.

REFERENCIAS.

1. M.Piccirilli, G.Spinolo. Artículo D60 en *Color Centres in Ionic Crystals*. International Conference, Reading, Inglaterra (1971).
2. E.Sonder, W.A.Sibley. *Point Defect in Solid*. (Ed.J.H.Crawford y L.M.Slifkin), Plenum Press (1972)
3. P.D.Townsend, J.C.Kelly. *Colour Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors*. Sussex University Press (1973)
4. J.Gittus. *Irradiation Effects in Crystalline Solids*. Applied Science Publishers, London, Inglaterra (1978)
5. A.R.West. *Solid State Chemistry and its Applications*. Ed.Wiley and Sons (1987)
6. D.L.Dexter, *Solid State Phys.* 6, 370 (1968)
7. Y.Kaifu, *Journal of the Physical Society of Japan* 16, 1605 (1961)
8. F.T.Goldstein, *Solid State Comm.* 4, 621 (1966)
9. D.Schoemaker, *Journal de Physique* 37, supplément au no.12, C7-63 (1976)
10. J.Rubio, M.G. Aguilar, F.J. López, M. Galan, J. García-Solé, H. Murrieta S., *J.Phys. C: Solid State Phys.* 15, 6113 (1982)
11. H.Murrieta S, J.Hernández A, J.Rubio O., *Kinam* 5, 75 (1983)
12. C.Rosete, J.Hernández A, G.Muñoz H, J.Rubio O., *Radiation Effects and Defects in Solids* 132, 49 (1994)
13. E.Cruz Zaragoza, Tesis de Maestría: *Efectos de la radiación ionizante en cristales con potencial dosimétrico*, Fac. Química UNAM, (1998)
14. S.Ramos B, J.Hernández A, H.Murrieta S, J.Rubio O, F.Jaque., *Phys. Rev.* B31, 8164 (1985)
15. F.Luty. *Defects of Insulating Crystals (Chapter I.3)*. (Ed.V.M.Tuchkevich, K.K. Sharts), Spring Verlag (1982)
16. Fritz Luty, *Crys. Latt. Def. and Amorph.Mat.* 12, 343 (1985)
17. J.García-Solé, C.Zaldo, J.Hernández A, H.Murrieta S, J.Rubio O., *Solid State Comm.* 54, 1021 (1985)
18. H.Murrieta S, C.Medrano C, J.Rubio O, M.Mladenova, M.Georgiev, *Crist. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 17, 297 (1987)

19. J. Rubio, A. Muñoz F, C. Zaldo, H. Murrieta S., *Solid State Comm.* **65**, 251 (1988)
20. F. Rong, Y. Yang, F. Luty, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* **18**, 1 (1989)
21. Ramos S, Murrieta H, Aguilar M, and Rubio J, *Radiation Effects Letters* **68**, 176 (1983)
22. Ramos S, Hernández J, Murrieta H, and Rubio J, *Solid State Communications* **56**, 435 (1985)
23. J. Rubio O, H. Murrieta S, *Revista Mexicana de Física* **30**, 1 (1983)
24. Medrano P. C, Ramos B. S, Hernández J, Murrieta S. H, Zaldo C. and Rubio O.J, *Phys. Rev. B* **32** (10), 6837 (1985)
25. N.F. Mott, R.W. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Dover (1964)
26. R.J. Fuller en (J.H. Crawford, L.M. Slifkin). *Point Defect in Solids, Vol. 1*. Plenum Press (1972)
27. A. Braun, P. Dansas, F. Beniere, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 249 (1974)
28. J.S. Cook, J.S. Dryden. *Proc. Phys. Soc.* **80**, 479 (1962)
29. M. Martmanova, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **7**, 303 (1971)
30. W.C. Collins, J.H. Crawford Jr., *Solid State Comm.* **9**, 853 (1971)
31. S. Benci, F. Fermi, R. Reverberi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **109**, 543 (1982)
32. M. Ikeya, *J. Phys. Soc. Japan* **48**, No.5, 1779 (1980)
33. Bannaghan, Hayman, P.L. Pratt, *Pro. Seventh Internat. Symposium on the Reactivity of Solids*. Bristol, Julio 1972.
34. J.S. Cook, J.S. Dryden, *Aust. J. Phys.* **13**, 260 (1960)
35. G. Alzetta, P.G. Crippa, S. Santucci, *Nuovo Cimento* **42**, 100 (1966)
36. R. Cappelletti, R. Fieschi, G. Martegani, L. Pirola, *J. Phys. Suppl.* **28**, 4-130 (1967)
37. R. Cappelletti, E. De Benedetti, *Phys. Rev.* **165**, 981 (1968)
38. A. Muñoz, E. Cabrera, H. Riveros, M. Patrón, J. Rubio O., *Phys. Rev.* **B31**, 8196 (1985)
39. C. Bucci, R. Capelletti, R. Fieschi, G. Guigi, L. Pirola. *Il Nouvo Cimento, sec. I*, **4**, 607 (1966)

40. E.Lilley. Proc. of 7th Int. Symp. on the Reactivity of Solids. Ed. Chapman and Hall (1972)
41. V.Trnovcová, E.Mariani, K.Polák. Czech. J. Phys. **B24**, 765 (1974)
42. R.Cappelletti, Proc.Symp. *Thermal and Photostimulated currents in insulators*. Ed. D.M.Smyth (1976)
43. F.J.López, F.Jaque, J.Fort, F.Agulló López, J. Phys. Chem. Sol. **38**, 1101 (1977)
44. C.Bucci, R.Fieschi, Phys. Rev. Letters **12**, 16 (1964)
45. J.Rubio O, J.Hernández A, H.Murrieta S, S.Ramos B, Phys. Rev. **B34**, 5820 (1986)
46. J.Kowalczyk, J.Z.Damm, Acta Phys. Polonica **49**, 713 (1976)
47. J.Hernández, H.Murrieta S, J.Rubio O, Sol. St. Comm. **39**, 1061 (1981)
48. G.Aguilar, H.Murrieta S, J.Rubio O, E.Muñoz, J. Chem. Phys. **61**, 2915 (1973)
49. A.Clark, R.Perez, R.Aceves, J.Hernández, J.Rubio O, Crys. Latt. Def. and Amorph. Mat. **14**, 91 (1987)
50. G.C.Taylor, J.E.Strutt, E.Lilley. Phys. Stat. Sol. (a) **67**, 263 (1981)
51. A.Cordero-Barboa, O.Cano-Corona, A.Clavel, E.Orozco, J. Phys. **C19**, 7113 (1986)
52. E.Realo, S.Zazubovich, Phys. Stat. Sol. **B57**, 64 (1973)
53. Michael Do Lumb (editor). *Luminescence Spectroscopy*. London (1978)
54. Bethe H., Ann. Physick, **3**, 133 (1929)
55. D.M.McClure, Sol. St. Phys. **9**, 399 (1959)
56. N.S.Hush, R.J.M.Hobbs in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed. F.Albert Cotton), Vol. 10, 259 (1968)
57. B.N.Figgis. *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers (1961)
58. C.J.Ballhausen. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill (1962)
59. J.C.Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. McGraw-Hill (1963)
60. S.Sugano, Y.Tanabe, H.Kamimura. *Multiplets of Transition Metal Ion in Crystals*. Academic Press (1970)
61. M.T.Hutchings, Sol. St. Phys. **16**, 227 (1964)
62. A.J.Dekker, *Solid State Physics*. Prentice-Hall Inc. (1962)

63. J.L.Pascual, J.M.Cabrera, F.Agulló-López, *Solid State Comm.* **19**, 917 (1976)
64. C.Zaldo, J.García Solé, F.Agulló-López, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, No.9, 837 (1982)
65. J.S.Dryden, C.G.Harvey, *J. Phys. C* **2**, 603 (1969).
66. J.L.Pascual, L.Arizmendi, F.Jaque, F.Agulló-López, *J. of Lumin.* **17**, 325 (1978)
67. J.García Solé, C.Zaldo, F.Agulló-López, *Phys. Rev. B* **25**, No.5, 3050 (1982)
68. P.M.W.Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1), 35 (1991)
69. F.Seitz, *J. Chem. Phys.* **6**, 150 (1938)
70. S.Sugano, *J. Chem. Phys.* **36**, 122 (1962)
71. N.E.Lushchick, S.G.Zazubovich. *Physics of Impurity Centres in Crystals.* (Ed. G. Zavt), Academy of Science of the Estonian S.S.R., Tallin (1972)
72. W.B.Fowler, *Phys. Stat. Sol.* **33**, 763 (1969)
73. Tsuboi, P.W.M.Jacob, *Phys. Stat. Sol. (b)* **62**, K59 (1974)
74. L.Marculescu, *Phys. Stat. Sol. (b)* **80**, 265 (1977)
75. E.Mugenski, J.Z.Damm, *Phys. Stat. Solidi (b)* **80**, K59 (1977)
76. S.Benci, R.Cappelletti, F.Fermi, M.Manfredi, J.Z.Damm, E.Mugenski, *J. Lumin.* **18/19**, 341 (1979)
77. A.Fukuda, *Phys.Rev. B1*, 4161(1970); *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 776 (1976)
78. W.C. De Gruijter, *J. Solid St. Chem.* **6**, 151 (1973)
79. Yozo Kaifu, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.**16**, No.8, 1605 (1961)
80. C.Zaldo, F.Agulló-López, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 1099 (1983)
81. A.Fukuda, *Sci. Light (Tokio)* **13**, 64 (1964)
82. V.K.Jain, *Phys. Stat. Sol.* **B44**, 11 (1971)
83. C.J.Delbecq, A.K.Ghosh, P.H.Yuster, *Phys. Rev.* **151**, 599 (1966)
84. C.J.Delbecq, Y.Toyazawa, P.H.Yuster, *Phys. Rev.* **B9**, 4497 (1974)
85. F.E.Williams, *Adv. in Electron.* **5**, 137 (1953)
86. F.Agulló-López, *Phys. Stat. Sol.* **22**, 483 (1967)

87. A.E.Hughes, D.Pooley. *Real Solids and Radiation*. Wykeham Publications Lts. (1975)
88. N.W.Thompson. *Defects and Radiation Damage in Metals*. Cambridge University Press (1969).
89. P.D.Townsend, J.C.Kelly, Phys. Lett. **25A**, 673 (1967)
90. B.T.Kelly. *Irradiation Damage to Solids*. Pergamon Press (1966).
91. R.Strumane, J.Nihoul, R.Gevers, S.Amelinckx (eds.). *The Interaction of Radiation with Solids*. North-Holland (1964).
92. C.J.Delbecq, A.K.Ghosh, P.H.Yuster, Phys. Rev. **154**, 797 (1967)
93. M.Ikeya, Phys. Stat. Sol. **B51**, 407 (1972)
94. F.Fischer, Z. Physik **231**, 293 (1969)
95. J.L.Pascual, F.Agulló-López, Crys. Latt. Defects **7**, 161 (1977)
96. W.Gebhardt, E.Mohler, Phys. Stat. Sol. **14**, 149 y **15**, 255 (1966)
97. T.P.P.Hall, A.E.Hughes, D.Pooley, J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 439 (1976)
98. F.J.Keller, R.B.Murray, Phys. Rev. **150**, 670 (1966)
99. C.J.Delbecq, W.Hayes, P.H.Yuster, Phys. Rev. **121**, 1043 (1961)
100. W.Kanzing, J. Phys. Chem. Solids **17**, 80 (1960)
101. F.J.Keller, R.B.Murray, M.M.Abraham, R.A.Weekes, Phys. Rev. **154**, 812 (1967)
102. C.J.Delbecq, B.Smaller, P.H.Yuster, Phys. Rev. **111**, 1235 (1958)
103. J.L.Bass, R.P.Mieher, Phys. Rev. **175**, 421 (1968)
104. Yu.S.Gromovoi, V.G.Grachev, V.V.Tesienko, G.Korradi, Sov. Phys. Solid State **16**, 1177 (1974)
105. N.Itoh, Crystal Latt. Def. **3**, 115 (1972)
106. M.Aguilar, F.Jaque, F.Agulló-López, J. de Physique, **41**, C6-341 (1980)
107. A.A.Elango, T.N.Nurakhmetov, Phys. Stat. Sol. **B78**, 529 (1974)
108. F.J.López, J.M.Cabrera, F.Agulló-López, J. Phys. **C12**, 1221 (1979)
109. W.Kanzing, Phys. Rev. Lett. **4**, 117 (1960)

110. M.H.Cohen, W.Kanzing, T.O.Woodruff, Phys.Rev. **108**, 1096 (1957); J. Phys. Chem. Solids **11**, 120 (1959); A.N.Jette, F.J.Adrian, Phys. Rev. Lett. **43**, 1119 (1979)
111. W.Kanzing, Phys. Rev. **99**, 1890 (1955)
112. M.Saidoh, N.Itoh, Phys. Stat. Sol. **B72**, 709 (1975)
113. P.D.Townsend, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **197**, 9 (1982)
114. R.T.Williams, Semiconductor and Insulators **3**, 251 (1978)
115. P.D.Townsend, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **9**, 1871 (1976)
116. D.L.Dexter, R.S.Knox. *Excitons*. Interscience Publishers, John Wiley & Sons (1965)
117. J.J.Markham. *F-Centers in Alkali Halides*. Academic Press (1966)
118. J.D.Comins, B.O.Carragher, J. de Physique, **41**, C6-166 (1980)
119. D Shoemaker, Phys. Rev. **149**, 693 (1966) .
120. D.Pooley, Proc. Phys. Soc. **87**, 245 y 257 (1966), y D.Pooley, W.A.Runciman, J. Phys. **C3**, 1815 (1970)
121. F.J.Keller, F.W.Patten, Solid State Comm. **7**, 1603 (1969)
122. C.B.Lushchik, G.G.Ludya, M.A.Elango, Sov. Phys. Sol. Stat. **6**, 1789 (1965)
123. F.T.Goldstein, Phys. State Sol. **20**, 379 (1967)
124. A.Smakula, Z. Physik **63**, 762 (1930)
125. T.P.Hall, D.Pooley, P.T.Wedepohl, Proc. Phys. Soc. **83**, 635 (1964)
126. C.B.Lushchik, G.K.Vale, E.R.IImal, N.S.Rooze, A.A.Elango, M.A.Elango, Optics and Spectroscopy **21**, 377 (1966)
127. J.H.Crawford, Adv. In Physics **17**, 93 (1968)
128. W.Kanzing, T.O.Woodruff, J. Phys. Chem. Solids **9**, 70 (1958)
129. W.D.Compton, C.C.Klich, Phys. Rev. **110**, 349 (1958)
130. J.S.Nadeau, J. Appl. Phys. **35**, 1248 (1964)
131. W.A.Sibley, J.R.Russel, J. Appl. Phys. **36**, 810 (1965)
132. L.W.Hobbs, A.E.Hughes, D.Pooley, Phys. Rev. Lett. **28** (4), 234 (1972), Proc. R. Soc. London A. **332**, 167 (1973)

133. D.Pooley, Solid State Comm. **3**, 241 (1965) y Proc. Phys. Soc. **87**, 245 (1966)
134. R. Smoluchowski, O.W.Lazareth, R.D.Hatcher, G.J.Drenes, Phys. Rev. Letters **27**, 1288 (1971)
135. Y.Suzuki, M.Okumura, M.Hirai, J. Phys. Soc. Japan **47**, 184 (1979)
136. M.Ueta, Y.Kondo, M.Hirai, J.Yoshinari, J. Phys. Soc. Japan **26**, 1000 (1969)
137. P.B.Still, D.Pooley, Phys. Stat. Sol. **32**, K147 (1969)
138. D.J.Elliot, P.D.Townsend, Phil. Mag. **23**, 261 (1970) y **23**, 249 (1971)
139. A.Schmid, P.Braunlich, P.K.Rol, Phys. Rev. Letters **35**, 1382 (1975)
140. P.D.Townsend, J. Phys. **C6**, 961 (1973)
141. P.D.Townsend, Solid State Phys. **6**, 961 (1971)
142. N.Itoh, J. de Physique **12**, C7-27 (1976)
143. E.Sonder, Phys. Rev. **B2**, 4189 (1970)
144. J.L.Alvarez Rivas, J. Phys. **C3**, 1242 (1970)
145. R.B.Murray, H.B.Dietrich, F.J.Keller, J. Phys. Chem. Solids **31**, 1185 (1970)
146. N.Itoh, A.M.Stoneham, H.Harker, J. Phys. **C10**, 4197 (1977)
147. A.M.Stoneham. *Theory of Defects in Solids*. Clarendon Press (1975), E.Sonder, Phys. Rev. **B5**, 3259 (1972)
148. T.L.Gilbert, A.C.Wahl, J. Chem. Phys. **55**, 5249 (1971)
149. A.M.Stoneham, J. Phys. **C7**, 2476 (1974)
150. R.B.Murray, P.G.Bethers, Phys. Rev. **177**, 1269 (1969); M.J.Norgett, A.M.Stoneham, J. Phys. **C3**, L190 (1970)
151. L.A.Pung, Yu.Khaldre, Bull. Acad. Sc. USSR **30**, 1507 (1966)
152. D.Schoemaker, Phys. Rev. **B7**, 786 (1973)
153. G.H.Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937)
154. J.E.Eby, K.J.Teegarden, D.B.Dutton, Phys. Rev. **116**, 1099 (1959)
155. Svetlana Zazubovich, Int. J. Modern Physics B, **8** (8), 985 (1994)

156. N.E.Lushchik and S.G.Zazubovich in *Physics of Impurity Centers in Crystals* (Ed. G.Zavt), Tallin (1972)
157. N.N.Kristoffel in *The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems* (Ed. Yu. Perlin, M. Wagner), Elsevier, Amsterdam (1984)
158. R.S.Knox, N.Inchauspé, Phys. Rev. **116**, 1093 (1959)
159. T.Iida, Y.Nakaoka, J.P. van der Weid, M.A.Aegerter, J. Phys. **C13**, 983 (1980)
160. Svetlana Zazubovich, Radiat. Meas. **33**, 699 (2001)
161. V.Babin, A.Elango, K.Kalder, S.Zazubovich, Phys. Stat. Sol. B **212**, 185 (1999)
162. V.Babin, P.Fabeni, K.Kalder, M.Nikl, P.G.Pazzi, S.Zazubovich, Radiat. Meas. **29**, 333 (1998)
163. S.V.Nistor, E.Goovaerts, D.Schoemaker, Phys. Rev. **B48**, 9575 (1993)
164. V.Nagirnyi, S.Zazubovich, V.Zepelin, M.Nikl, G.P.Pazzi, Chem. Phys. Lett. **227**, 533 (1994)
165. A.Smakula, N.C.Maynard, A.Repucci, Phys. Rev. **130**, 113 (1963)
166. A.I.Kitaigorodsky. *Mixed Crystals*. Springer-Verlag, Berlin (1984)
167. A.V.Tobolsky, Journal of Chemical Physics **10**, 187 (1942)
168. E.A.Repnikova, Crystallography Reports **46**, 1, 100 (2001)
169. A.Clark, J.Hernández A, J.Rubio O, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. **14**, 91 (1987)
170. O.D.Slagle, H.A.McKinstry, Acta Cryst. **21**, 1013 (1966)
171. H.Geiger y Karl Scheel (Ed.), *Handbuch der Physik*, p.1059, Verlag von Julius Springer (1943)
172. R.D.Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976)
173. J.Maeda, T.Okada, Journal of Luminescence 87-89, 564 (2000)
174. A.L.Shlugger, K.Tanimura, J. Lumin.**76**, 76, 591 (1998)
175. K.S.Song, R.T.Williams. *Self-trapped Excitons*. Springer Series in Solid State Sciences, Vol. **105**. Springer, Berlin (1982)
176. T.Kawai, Y.Sugata, S.Shimanuki, Journal of Luminescence 87-89, 636 (2000)

177. A.Jankowska-Frydel, B.Kukliński, T.Nowosielski, M.Grinberg, *Radiation Measurements* **33**, 773 (2001)
178. R.Robert, R.Barboza, G.F.L.Ferreira, M.Ferreira, M.Ferreira de Souza, *Phys. Stat. Sol.(B)* **59**, 335 (1973)
179. A.Jankowska, *Acta Polonica* **A50**, 1, 43 (1976)
180. J.García-Solé, C.Zaldo, F.Agulló-López, *Philosophical Magazine* **A41**, 2, 177 (1980)
181. J.García Solé, T.Calderón, C.Zaldo, F.Agulló-López, *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* **5**, 89 (1981)
182. J.L.Pascual, F.Agulló-López, *Cryst. Lattice Defects* **7**, 161 (1977)
183. L.E.Bausa, J.García Solé, *J. of Molecular Structure* **143**, 79 (1986)
184. R.Pérez-Salas, T.M.Piters, R.Aceves, R.Rodríguez-Mijangos, M.Barboza-Flores, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 6, 1027 (1997)
185. J.A.Muñoz, R.Di Paolo, J.O.Tocho, F.Cussó, B.Castañeda, R.Pérez-Salas, R.Aceves, M.Barboza-Flores, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4113 (1998)
186. M.Barboza-Flores, R.Meléndrez, B.Castañeda, T.M.Piters, R.Pérez-Salas, R.Aceves, J.A.Muñoz, I.Aguirre de Cárcer, *Radiation Measurements* **29**, 5, 487 (1998)
187. A.Smakula, N.Maynard, A.Repucci, *Journal of Applied Physics, Supplement to Vol.33*, 1, 453 (1962)
188. Kumiko Asami, Masakazu Ishiguro, *Physical Review* **B34**, No.6, 4139 (1986)
189. W.Gebhardt, H.Kühnert, *Phys. Status Solidi* **14**, 157 (1966)
190. F.Agulló-López, C.R.A.Catlow, P.D.Townsend. *Point Defect in Materials*. Academia Press (1988)
191. H.F.Ivey, *Phys. Rev.***72**, 341 (1947)
192. R.Rodríguez-Mijangos, R.Pérez S., M.Barboza F., *Radiation Effects and Defects in Solids* **127**, 101 (1993)
193. R.Rodríguez-Mijangos, E.Muñoz-Sandoval, R.Pérez-Salas, M.Barboza-Flores, C.Ruiz-Mejía, *Radiat. and Def. in Solids* **140**, 171 (1979)
194. R.F.Wood, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 615 (1965)
195. S.Gourary, F.J.Adrián, *Phys. Rev.* **105**, 1180 (1957)
196. R.H.Bartram, A.M.Stoneham, P.Gash, *Phys. Rev.* **176**, 1014 (1968)

197. J.H.O.Varley, *J. Nuclear Energy* **1**, 130 (1954); *Nature* **174**, 886 (1954)
198. R.Smoluchowski, D.Wiegan, *Disc. Faraday Soc.* **31**, 151 (1961)
199. D.L.Dexter, *Phys. Rev.* **118**, 934 (1960)
200. R.Klick, *Phys. Rev.* **120**, 760 (1960)
201. Ch.B.Lushchik. *Physics of Radiation Effects in Crystals (Chapter 8)*. (Eds. A.Johnson, A.N.Orlov), Elsevier (1986)
202. F.Agulló-López, F.L.López, F.Jaque, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* **9**, 227 (1987)
203. P.D.Towsend. *Sputtering by Particle Bombardment. Vol.2*, (Ed.R.Behrish), Springer Verlag (1982)
204. K.Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 67 (1961)
205. N.Kristianpoller, Z.Davidson, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **5**, 279 (1972)
206. J.D.Comins, B.O.Carragher, *Phys. Rev.* **B24**, 283 (1981)
207. S.W.S.McKeever, E.Lilley, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 885 (1982)
208. S.Unger, M.M.Perlman, *Phys. Rev.* **B10**, 3692 (1974)
209. J.Hernández A, J.López F, H.Murrieta S, J.Rubio O, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 225 (1981)
210. F.J.López, H.Murrieta S, J.Hernández A, J.Rubio O, *Phys. Rev.* **B22**, 6428 (1980)
211. D.K.Dawson, D.Fooley, *Solid State Commun.* **7**, 1001 (1969)
212. S.Mysovsky, B.Rogalev, V.Chernov, *Rad. Effects and Defects in Solids* **134**, 493 (1973)
213. B.A.Cruz-Vidal, K.Boning, G.Vogl, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1909 (1973)
214. J.Cape, G.Jacobs, *Phys. Rev.* **118**, 946 (1960)
215. W.Fuchs, A.Taylor, *Phys. Rev.* **B2**, 3393 (1970)
216. K.Tanimura, M.Fujiwara, T.Okada, T.Suita, *Phys. Lett.* **50A**, 301 (1974) y *Phys. Letters* **50A**, 301 (1976)
217. D.Schoemaker, *Phys. Rev.* **B3**, 3516 (1971)
218. W.Hayes, J.W.Hodby, *Proc. Roy. Soc.(London)* **A294**, 359 (1966)

219. G.Kurz, W.Gebhardt, Phys. Stat. Sol. **7**, 351 (1964)
220. R.Kink, G.Liiddja, Phys. Stat. Sol. **40**, 379 (1970)
221. J.Rubio O, C.M.Flores, H.Murrieta S, J.Hernández A, Phys. Rev. **B26**, 4 (1982)
222. M.N.Kabler, D.A.Patterson, Phys. Rev. Lett. **19**, 652 (1967)
223. M.Ikezawa, T.Kojima, J. Phys. Soc. Japan **27**, 1551 (1969)
224. A.E.Purdy, R.B.Murray, Solid State Comm. **16**, 1293 (1975)
225. T.Timusk, W.Martienssen, Phys. Rev. **128**, 1656 (1962)
226. R.Onaka, I.Fujita, A.Fukuda, J. Phys. Soc. Japan **18**, Suppl. II, 263 (1963);
T.Timusk, Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 38 (1962)
227. 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)
228. M.Riggin, S.Radhakrishna, P.W.Whippey, Phys. Stat. Sol. **A32**, 711 (1975)
229. M.Riggin, S.Radhakrishna, P.W.Whippey, Phys. Stat. Sol. **A37**, 51 (1976)
230. J.A.Ghormley, H.A.Levy, J. Phys. Chem. **56**, 548 (1952)
231. L.Landau, Physik Z. Sowjetunion **3**, 664 (1933)
232. A.Halperin, A.A.Braner, Phys. Rev. **108**, 928 (1957)
233. A.Halperin, N.Kristianpoller, Ben-Zvi, Phys. Rev. **116**, 1081 (1959)
234. P.D.Townsend, C.D.Clark, P.W.Levy, Phys. Rev. **155**, 908 (1967)
235. C.D.Clark, D.H.Newman, J. Phys. **C2**, 1726 (1969)
236. E.Panizza, Phys. Lett. **10**, 37 (1964)
237. K.Teegarden, R.Weeks, J. Phys. Chem. Solids **10**, 211 (1959)
238. J.Fabrikat, E.Kotomin, J. Luminescence **9**, 502 (1975)
239. F.J.López, M.Aguilar, F.Agulló-López, Phys. Rev. **B23**, 3041 (1981)
240. T.Tanimura, T.Okada, T.Suita, Solid Stat. Comm. **14**, 107 (1974); K.Tanimura,
T.Okada, Phys. Rev. **B13**, 1811 (1976); T.Tanimura, T.Okada, J. Phys. Soc. Jpan. **43**,
1982 (1977)
241. M.Jiménez de Castro, J.L.Alvarez Rivas, Phys. Rev. **B19** (1979)

242. M.Bohm, A.Scharmann, Z. Physik **225**, 44 (1969)
243. M.Schlesinger, A.Halperin, Phys. Rev. Lett. **11**, 360 (1963)
244. J.J.Pilloud, C.Jaccard, Phys. Stat. Sol. **B92**, 233 (1979)
245. J.M.Herrerros, F.Jaque, J. Luminescence **18**, 231 (1979)
246. R.Oggioni, P.Scaramelli, Phys. Stat. Sol. **9**, 411 (1965)
247. A.Nouailhat, R.Perrenoud, M.A.Aegerter, J.Rossel, J. Luminescence **6**, 245 (1973)
248. C.J.Delbecq, W.Hayes, M.C.M.O'Brien, P.H.Yuster, Proc. Roy. Soc. London **271**, 243 (1963)
249. K.Tanimura, T.Okada, Technol. Reports Osaka Univ. **27**, 351 (1977)
250. Zh.Egemberdiev, A.Usarov, S.Zazubovich, Phys. Stat. Sol. b **164**, 195 (1991)
251. S.G.Zazubovich, A.Usarov, Zh.Egemberdiev, Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk Estonii **67**, 121 (1990)
252. L.A.De Werd, R.P.White, R.G.Stang, T.G.Stoebe, J. Appl. Phys. **47**, 4231 (1976)
253. H.J.Kos, S.Miene, Phys. Stat. Sol. **A50**, K165 (1978)
254. C.C.Klick, J. Appl. Phys. **38**, 3867 (1967)
255. R.G.Fairchild, P.L.Mattern, K.Lengweiler, P.W.Levy, J. Appl. Phys. **49**, 4512 (1978)
256. R.M.Grant, J.R.Cameron, J. Appl. Phys. **37**, 3791 (1966)
257. G.C.Taylor, E.Lilley, J. Phys. **C11**, 587 (1978)
258. P.D.Townsend, G.C.Taylor, M.C.Wintersgill, Rad. Effects **41**, 11 (1979)
259. G.Eggermont, R.Jacobs, A.Janssens, O.Segaert, G.Thielens, Proc. 3rd Int. Conf. Lum. Dos. (Riso, 1971)
260. M.C.Wintersgill, P.D.Townsend, Rad. Effects **38**, 113 (1978)
261. F.Sagastibelza, J.L.Alvarez-Rivas, II Reunión Nacional del GEFES, Jaca (Huesca), Sept. (1979).
262. J.Corish, J.M.Quigley, C.R.A.Catlow, P.W.M.Jacobs, J. de Phys. **41**, C6, 68 (1980)
263. J.H.Crawford, J. Phys. Chem. Solids **31**, 399 (1970)
264. F.Cussó, F.L.López, F.Jaque, Cryst. Latt. Def. **7**, 225 (1978)

265. P.M.W.Jacobs. *Ionic Conductivity in Mass Transport in Solids*. (Ed. F.Beniére, C.R.A.Catlow), Plenum Press (1981)
266. F.Sagastibelza, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **14**, 1873 (1981)
267. A.Kithara, S.Harasawa, Radiat. Protect. Dosim. **6**, 21 (1984)
268. S.W.S.McKeever, Radiat. Protect. Dosim. **6**, 21 (1984)
269. Y.S.Horowitz, Radiat. Protect. Dosim. **6**, 17 (1984)
270. G.C.Taylor, E.Lilley, J. Phys. D: Appl. Phys. **15**, 1253 (1982)
271. S.W.S.McKeever, J. Appl. Phys. **56**, 2883 (1984)
272. M.R.Mayhugh, J. Appl. Phys. **41**, 4776 (1970)
273. H.J.Paus, K.M.Strohm, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **13**, 57 (1980)
274. D.W.Cooke, J.F.Rhodes, J. Appl. Phys. **52**, 4244 (1981)
275. D.W.Cooke, J. Appl. Phys. **49**, 4206 (1978)
276. N.Vana, G.Ritzinger, Radiat. Protect. Dosim. **6**, 29 (1984)
277. S.W.S.McKeever, Radiation Protection Dosimetry **8**, 3 (1984)
278. S.W.S.McKeever, Phys. Stat. Sol. **A62**, 331 (1980)
279. S.W.S.McKeever, Nucl. Instr. Meth. **175**, 19 (1980)
280. G.Bonfiglioli, P.Bronetto, C.Cortese, Phys. Rev. **114**, 951 (1959) y 956 (1959)
281. J.J.Hill, P.Schwed, J. Chem. Phys. **23**, 652 (1955)
282. A.Halperin, A.Braner, A.Ben-Zvi, N.Kristianpoller, Phys. Rev. **117**, 416 (1960)
283. Y.Murti, K.R.Murthy, J. Phys. **C5**, 2827 (1972)
284. V.Ausín, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. **C5**, 82 (1972)
285. V.Ausín, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. **B6**, 4828 (1972)
286. V.Ausín, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. **C7**, 2255 (1974)
287. E.R.Hodgson, A.Delgado, J.L.Alvarez-Rivas, Phys. Rev. **B18**, 2911 (1970)
288. J.M.Herreros, F.Jaque, Phys. Stat. Sol. **B83**, K21 (1977)
289. P.L.Mattern, Phys. Rev. Lett. **24**, 1287 (1970)

290. S.C.Jain, P.C.Mehendru, Phys. Rev. **140**, A957 (1965)
291. V.Ausin, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. **C10**, 1089 (1977)
292. A.Rascon, J.L.Alvarez-Rivas, J. Phys. **C11**, 1239 (1978)
293. J.L.Alvarez-Rivas, J. de Physique **41**, C-6, 353 (1980)
294. R.C.Ropp. *Luminescence and the Solid State*. Elsevier (1991)
295. R.A.Cooley, D.M.Yost, Inorg. Synth. **2**, 71 (1946)
296. J.Hernández A, W.K.Cory, J.Rubio O., Japanese Journal of Applied Physics **8**, 3, 533 (1979)
297. Ernest M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie (Ed. M.K.Reser), in *Phase Diagrams for Ceramists*, (1979)
298. D.B.Sirdeshmukh, K.Srinivas, J. Mater. Sci. **21**, 4117 (1986)
299. A.V.Tobolsky, Journal of Chemical Physics **10**, 187 (1942)
300. R.Rodríguez-Mijangos, H.G.Riveros, E.Camarillo, R.Guerrero, M.Atondo, E.Alvarez, A.Rodríguez-Soria, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 687 (2000)
301. D.P.Padiyan and S.K.Mohanlal in Proceedings of 15th National Seminar on Crystallography. Indian Institute of Science, Bangalore (1984)
302. D.B.Sirdeshmukh, K.Srinivas, J. Mater. Sci. **21**, 4117 (1986)
303. J.Shanker, S.C.Sharma, M.Kumar, Phys. Stat. Sol. (b) **141**, 409 (1987)
304. K.A.Hussain, D.T.Reddy, K.G.Subhadra, Crys. Res. Technol. **29**, K37 (1994)
305. R.Rodríguez-Mijangos, M.Barboza-Flores, R.Perez, A.Clark, Europ. J. Phys. **13**, 189 (1992)
306. E.A.Repnikova, Crystallography Reports **46** (1), 100 (2001)
307. H.Fricke, S.Morse, Am. J. Roentgenol **18**, 430 (1927); Phil. Mag. **7**, 129 (1929); H.Fricke, E.J.Hart, J. Chem. Phys. **3**, 60 (1935)
308. J.Weiss, Nature **153**, 748 (1944)
309. I.G.Draganic, Z.C.Draganic. *The Radiation Chemistry of Water*. Academic Press (1971)
310. A.K.Pikaev. *Pulse Radiolysis of Water and Aqueous Solutions*. (Ed. E.J.Hart), Indiana University Press (1967)

311. H.Fricke, E.J.Hart. *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)

312. ASTM E1026-84. *Standard Method for Using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water*. Annual Book of ASTM 12.02, 630 (1990)

313. Brinda Subramaniam, K.G.Bansigir, J. Phys. C: Solid State Phys. 16, 1999 (1983)

Artículos publicados del trabajo de tesis:

314. E.Cruz Z, A.Negrón, A.Ramos A, S.Ramos B, J.Hernández A, F.Jaque, H.Murrieta S., *Gamma coloration of mixed crystals of KCl-KBr doped with Pb²⁺*. Radiation Physics and Chemistry 61, 443 (2001)

315. E.Cruz-Zaragoza, R.Meléndrez, V.Chernov, M.Barboza-Flores, T.M.Piters, J.A.Hernández, H.S.Murrieta, *Thermoluminescence properties of KCl_{1-x}Br_x:Pb²⁺ mixed crystals*. Radiation Protection Dosimetry 100 (1-4), 455 (2002)

Artículos enviados en 2003:

316. E.Cruz-Zaragoza, S.Ramos B., M.Barboza-Flores, V.Chernov, R.Meléndrez, J.Hernández A., H.Murrieta S., *Defects generated by irradiation with gamma rays in lead doped KCl-KBr mixed single crystals*. Enviado a Radiation Measurements.

317. E.Cruz-Zaragoza, S.Ramos B., J.Hernández A., H.Murrieta S., M.Barboza-Flores, *A new single cristal KCl_{1-x}Br_x:Pb²⁺ as detector for low γ -doses*. Enviado a Radiation Physics and Chemistry.