

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

***ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS Y TERMOLUMINISCENTES DEL SÓLIDO  
CRISTALINO NaCl:Ca<sup>+2</sup>: Mn<sup>+</sup> PARA SU USO COMO DOSIMETRO***

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

ALEJANDRO ORTIZ MORALES



TUTOR: DR. SERGIO RAMOS BERNAL  
2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA

## Agradecimientos

Mis mayores agradecimientos al Dr. Sergio Ramos Bernal y a la Dra. Alicia Negrón Mendoza por su tiempo y apoyo que me han dedicado desde que ingrese a su grupo de trabajo, así como por sus valiosas discusiones y comentarios durante todo el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a los integrantes del comité sinodal:

- Dra. Alicia Negrón Mendoza (ICN)
- Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua (ICN)
- M. en C. Trinidad Martínez Castillo (FQ)
- M. en C. Luis Cabrera Mosqueda (FQ)
- M. en C. Cristina Flores Jiménez (IFUNAM)

por la revisión y comentarios realizados sobre este trabajo.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su apoyo en el uso del Gammacell, Gamma beam y lector T.L.

Al Físico Francisco Flores García por el apoyo mostrado durante la irradiación de las muestras.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por permitirme usar sus instalaciones.

A la DGAPA-UNAM, proyecto INII66O1, por el financiamiento para la realización de este trabajo.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Alejandro Ortiz

Morales

FECHA: 23/01/04

FIRMA: 

A la memoria de Isabel.

A Rosa María y Octavio Ortiz Vélez por su incondicional apoyo y consejos.

A Elizabeth Jasso Sandoval por su comprensión y apoyo.

A Rebeca y Jeshua por su cariño y ratos de alegría.

	Pág.
Resumen.....	0
Introducción.....	1
<b>1 Fundamentos</b>	
1.1 Halogenuros alcalinos.....	7
1.2 Estructuras de los defectos.....	8
1.3 Imperfecciones en cristales.....	10
1.4 Imperfecciones en halogenuros alcalinos.....	11
1.5 Estados del excitón.....	12
1.6 Vacancias y átomos intersticiales.....	13
1.7 Impurezas y defectos.....	15
1.8 Agregación dipolar.....	16
1.9 Efecto de los tratamientos térmicos.....	17
1.10 Daños por radiación en halogenuros alcalinos.....	17
<b>1.2 Termoluminiscencia</b>	
1.2.1 Generalidades.....	18
1.2.2 Arbol de la familia de la luminiscencia.....	21
<b>1.3 Absorción óptica.....</b>	<b>22</b>
1.3.1 Modelo del centro F.....	22
1.3.2 Centros en halogenuros alcalinos.....	23
1.3.3 Densidad óptica.....	24
1.3.4 Absorción óptica y luminiscencia.....	24
1.3.5 Influencia de la razón de dosis sobre la forma de la curva de coloración.....	25
<b>2 Desarrollo Experimental</b>	
2.1 Crecimiento de cristales.....	27
2.2 Tratamientos térmicos a monocristales antes de ser irradiados.....	27
2.2.1 Técnicas y equipos experimentales.....	27
a) Luminiscencia estimulada por calor	
b) Absorción óptica	
2.3 Fuentes de radiación y dosimetría utilizada.....	27
2.3.1 Dosimetría química.....	27
2.3.2 Dosímetro de Fricke.....	27
2.3.3 Gamma beam.....	28
2.3.4 Relación intensidad de dosis-altura de las fuentes.....	28
2.3.5 Gammacell.....	28
2.3.6 Curva de calibración para el irradiador Gammacell.....	29
2.4 Termoluminiscencia.....	29
2.4.1 Especificaciones técnicas operacionales del lector TL.....	29
2.5 Absorción óptica.....	31
2.5.1 ETOS de un espectrómetro UV-VIS Cary 100 SCAN.33.....	31

### 3 Resultados experimentales y discusión

Resultados obtenidos para el monocristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> mediante luminiscencia estimulada por calor

3.1	Curvas de brillo.....	33
3.2	Picos de brillo del sólido cristalino NaCl: Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> .....	33

Resultados obtenidos para el monocristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> mediante absorción óptica

3.3.1	Curvas de coloración .....	34
	Conclusiones.....	38
	Apéndice	
	La ecuación de Smakula.....	40
	Referencias.....	45

---

	Pág.
Fig. 1.0 Grafica de la relación entre el número atómico y la energía para los tres tipos de interacción radiación materia .....	2
Fig. 1.1 Configuraciones de dímeros y trimeros.....	9
Fig. 1.2 Defectos de Frenkel y Scottky .....	14
Fig.1.3 Defectos producidos por la irradiación en un cristal de NaCl.....	18
Fig. 1.4 Arbol de la familia de la luminiscencia .....	21
Fig. 1.5 Diagrama del centro F.....	23
Fig. 1.6 Influencia de la razón de dosis sobre la forma de la curva de coloración F en KCl a temperatura ambiente .....	25
Fig. 2.1 Diagrama bloques de análisis experimentales usados para la obtención de información de las propiedades ópticas y luminiscentes del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> :Mn <sup>+</sup> .....	26
Fig. 2.2 Diagrama de bloques de un lector TL .....	30
Fig. 2.3 Diagrama esquemático de un lector T.L. convencional equipado con plancheta de calentamiento en el cajón para muestra.....	30
Fig. 2.4 Esquema de un espectrofotómetro.....	31
Fig. 3.1 Curvas de brillo del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> t <sub>irradiación</sub> : 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 60 min .....	32
Fig. 3.2 Respuesta TL del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> .....	33
Fig. 3.3 Curva de coloración del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> 7.732 kGy/h .....	34
Fig. 3.4 Curva de coloración del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> 2.046 kGy/h.....	35
Fig. 3.6 Curva de coloración del monocristal NaCl:Ca <sup>+2</sup> : Mn <sup>+</sup> 1.294 kGy/h .....	35
Fig. 3.7 Efecto de la intensidad de dosis en la respuesta α con la dosis de irradiación A ) 7.732, B) 5.427, C ) 2.45, D) 1 .294 kGy/h .....	36



El estudio de la interacción de la radiación ionizante con la materia proporciona información acerca de la respuesta del sólido ante esta, y se presentan un gran número de fenómenos en esta interacción. La transferencia y almacenamiento de energía juegan un rol determinante en los efectos producidos en el sólido. Nuestro estudio se basa principalmente en los efectos producidos por la radiación ionizante con el monocristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>, utilizando luminiscencia estimulada por calor y absorción óptica, de estas se obtienen curvas de brillo y coloración respectivamente, y además se puede cuantificar el efecto de la radiación ionizante sobre estos monocristales y determinar si este sólido cristalino tiene propiedades dosimétricas en un amplio intervalo de intensidades de dosis. La correlación entre las propiedades ópticas y termoluminiscentes proporcionan un esquema mediante el cual se cuantificara el daño producido por la radiación ionizante, las curvas de brillo proporcionan una medida del daño a intensidad de dosis bajas, mientras que las curvas de coloración cuantifican el número de defectos producidos por radiación de alta intensidad.

Las curvas de coloración (alta intensidad de dosis) proporcionan una medida de la producción de defectos (centros F) durante la irradiación de este sólido, y además de la forma de estas, se observa la evolución temporal del daño por exposición, este sólido cristalino presenta su mayor absorbancia alrededor de los 460 nm; a partir de las curvas de brillo (baja intensidad) se cuantificara la intensidad T.L la cual es proporcional a la densidad de trampas ocupadas, por lo tanto el monocristal puede actuar como un dosímetro, además de la forma de estas curvas se observan picos característicos y únicos en ciertos intervalos de temperatura, que al aumentar el tiempo de exposición impacta notablemente en el número de picos luminiscentes y más aún, el área bajo la curva de brillo es proporcional a la cantidad de defectos producidos centros F. De la vacancia aniónica con un electrón atrapado a la transferencia de energía a los electrones de un sólido mediante calor después de haber sido irradiados se determinaran sus propiedades dosimétricas. De los resultados se establece la respuesta ante radiación ionizante a altas y/o bajas dosis, y que por ser lineal en el intervalo 0.862-7.732 kGy/h se puede caracterizar como un dosímetro.

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS Y TERMOLUMINISCENTES DEL SOLIDO CRISTALINO NaCl:Ca<sup>2+</sup>:Mn<sup>+</sup>

El objetivo de este trabajo es el estudio de la interacción de la radiación ionizante con la materia, en particular la de fotones altamente energéticos provenientes de la radiación ionizante gamma en sólidos cristalinos con diferentes concentraciones de impurezas.

Tanto los cambios físicos como químicos estudiados en la física y química de radiaciones son consecuencias eventuales de la transferencia y absorción de energía, de las partículas ionizantes por la materia. Los mecanismos mediante los cuales la radiación transfiere energía a la materia dependen fuertemente del tipo de radiación, y del número atómico del medio absorbedor. Desde este punto de vista las radiaciones ionizantes pueden ser divididas en tres clases:

1. Partículas cargadas (electrones, iones positivos pesados)
2. Partículas neutras (neutrones)
3. Radiación electromagnética (rayos X, rayos  $\gamma$ )

Existen diferentes modos de interacción de la radiación ionizante con la materia, ahora se esquematizara los procesos por los cuales los diferentes tipos de radiación transfieren energía al medio:

Dispersión elástica	protones
Dispersión inelástica	rayos $\gamma$
Reacciones nucleares	iones positivos
Captura	rayos $\gamma$

Radiación electromagnética:

efecto fotoeléctrico	<i>electrones</i>
efecto Compton	<i>electrones</i>
producción del par	<i>electrones + positrones-rayos <math>\gamma</math></i>

Partículas cargadas: colisiones inelásticas ionización + excitación

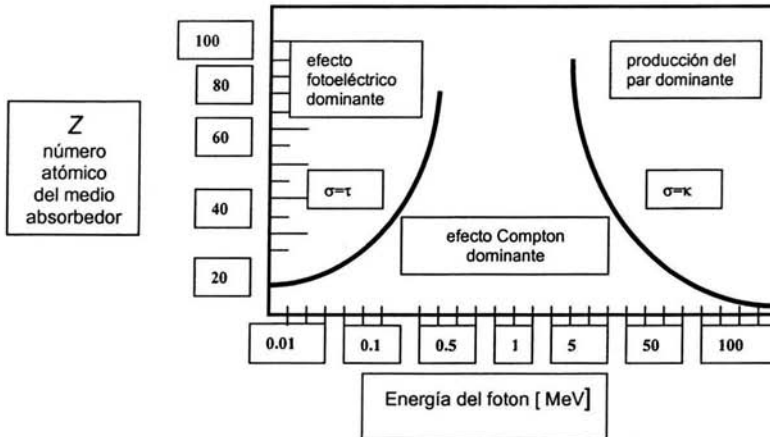


Fig. 1.0 Relación entre el número atómico y la energía para tres tipos de interacción de la radiación con la materia

En un vacío perfecto las radiaciones continuarían su trayectoria, indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía ya que acaban por ser absorbidas o dispersadas. La energía transferida a la materia, origina diversos eventos de ionización con los átomos que la constituye, según el tipo de radiación, y cantidad de energía disipada, lo que hace posible la detección de las radiaciones. Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón el cual es disparado del átomo en forma de un ion negativo. El átomo permanece como un ion positivo y en esta forma un par de iones, o par iónico ha sido formado. La ionización específica para cualquier radiación, es definida como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado. La radiación ionizante puede incidir también sobre el núcleo, y de hecho este tipo de eventos produce las reacciones nucleares. No obstante, si consideramos que el diámetro de un átomo es del orden de  $10^{-8}$  cm, mientras que el diámetro de su núcleo es aproximadamente igual a  $10^{-12}$  o sea 10000 veces menor en términos aproximados podremos explicar porque resulta mucho menos probable que un haz de radiaciones incida sobre el núcleo que sobre los electrones girando en orbitas alrededor suyo.

La probabilidad de que un tipo de radiación determinado choque con un núcleo de propiedades definidas para producir una reacción nuclear característica se establece en términos de una superficie efectiva transversal a la radiación llamada sección eficaz. Nuestro principal interés se centra en defectos producidos por la interacción de la radiación ionizante con monocristales, dopados a diferentes concentraciones, de la cual se forman los llamados centros F y serán cuantificados por medio de espectrometría UV-VIS, y además se caracterizarán las propiedades termoluminiscentes de estos sólidos.

Es de útil importancia entender dichos defectos ya que de esta manera se podrán entender los cambios estructurales en estos cristales y a su vez conocer sus propiedades ópticas y electromagnéticas ya que estas se pueden ver modificadas por:

- La presencia de impurezas cationicas divalentes en la estructura cristalina
- Defectos producidos por radiación ionizante.

Ya habiendo conocido sus propiedades ópticas se puede determinar si este material tendrá usos en memorias ópticas de alta capacidad. Después de haber caracterizado las propiedades termoluminiscentes se determinara si estos sólidos cristalinos se pueden utilizar como dosímetros. Es de particular importancia entender el efecto de las impurezas divalentes en estos sólidos cristalinos ya que dependiendo de la concentración de dopante se podrá determinar cual es el efecto de este en el sólido. Es por eso que en este trabajo se parte de la obtención de las curvas coloración en monocristales con impurezas doblemente dopadas, para así conocer la respuesta que tienen ante la radiación ionizante (altas y/o bajas dosis) y además la concentración de impurezas varia sus propiedades. Además de este estudio determinaremos el tiempo de vida útil del sólido cristalino NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>, antes de que este llegue a su nivel de saturación y pierdan sus propiedades, es de gran importancia conocer la cantidad de impurezas ya que si estos son dopados con concentraciones excesivas se pueden llegar a formar precipitados, lo cual provocaría un cambio estructural en la red cristalina.

En el primer capítulo se dará una breve descripción de los sólidos cristalinos que serán estudiados, los diferentes tipos de imperfecciones y/o defectos intrínsecos y extrínsecos, etc. Se presenta una descripción teórica de luminiscencia estimulada por calor, además se presentan las generalidades asociadas al fenómeno de absorción óptica. En el segundo capítulo se mencionan las fuentes de radiación y dosimetría utilizada para su calibración, además de los materiales, y las especificaciones técnicas operacionales de la instrumentación. En el tercer capítulo se presentan las curvas de brillo y coloración a diferentes intensidades de dosis y un análisis de resultados; Por último las conclusiones, el apéndice y las referencias. El incremento en el uso de la termoluminiscencia se volvió evidente aproximadamente en 1940 y pasando 1950 debido a los trabajos de Randall, Wilkins, Garlick y Gibson. Aunque una cuantificación de la termoluminiscencia fue necesaria para calcular los parámetros de atrapamiento y otras diversas aplicaciones del fenómeno. Los primeros investigadores que hicieron emerger la termoluminiscencia como una herramienta practica en la investigación en diversos campos de aplicación fueron Farrington y Daniels y su grupo de investigación durante los 1950's. Los efectos de la radiación en un sólido cristalino produce procesos atómicos, alguno de todos estos procesos es el llenado de los niveles de energía con electrones atrapados, lo que incrementa la señal luminiscente estimulada por calor.

La absorción de calor del medio ambiente, tiende a reducir el número de electrones atrapados. La intensidad de la señal T.L de un espécimen es el resultado de una competencia entre trampas llenas por radiación y trampas vacías por excitación térmica.

Dada cierta temperatura de irradiación algunos materiales presentan una relación entre la intensidad T.L [u.a] la cual es proporcional (o muy cercanamente) a la cantidad de radiación absorbida y debido a esto Daniels y su grupo de trabajo propuso que la termoluminiscencia puede ser usada como un medio para dosimetría de radiaciones. Uno de los primeros halogenuros alcalinos utilizados para su aplicación en la termoluminiscencia fue el LiF para medir la radiación subsecuente a una prueba con armas atómicas. Daniels y colaboradores encontraron que el LiF es un buen material para su uso en dosimetría de radiaciones porque tiene alta sensibilidad, y pequeñas pastillas de este material fueron usadas en el Hospital de Oak Ridge en el Instituto de Estudios Nucleares para medir la dosis de radiación interna recibida por pacientes con cáncer tratados con isótopos radiactivos. Los pacientes ingerían pequeñas pastillas las cuales pasaban a través del sistema digestivo, y acumulaban la dosis recibida por el paciente y posteriormente se media la cantidad de dosis con un análisis termoluminiscente y se comparaba con cristales similares los cuales se irradiaban con dosis conocidas de radiación.

Es conocido de los trabajos de Wiedemann y Schmidt [7] que la presencia de impurezas dentro del cristal aumenta la respuesta termoluminiscente. Las aplicaciones de la dosimetría termoluminiscente son muy amplias ya que dependiendo de la intensidad de dosis y del material luminiscente.

Hay una amplia gama de aplicaciones tales como:

- Dosimetría de radiaciones aplicada a la medicina
- Determinación de la edad de materiales orgánicos
- Análisis de los defectos estructurales de sólidos
- Biológicos (termoluminiscencia de bases de DNA)
- Control de calidad para materiales cerámicos
- Ciencias forenses
- Daño por fuego en edificios
- Identificación de la causa de relámpagos

La función de un dosímetro esta evaluada por el estudio de propiedades tales como:

1. Linealidad
2. Intervalo de dosis
3. Respuesta a la energía

4. Reproductibilidad
5. Estabilidad de información depositada
6. Isotropía
7. Efecto del medio ambiente sobre las funciones del dosímetro

Por lo tanto **un dosímetro es un dispositivo capaz de proveer una lectura  $r$  que es una medida de la dosis absorbida  $D$  depositada en un volumen sensible  $V$  por radiación ionizante.** El uso de las radiaciones ionizantes en todos los ámbitos y en especial para usos médicos ha venido incrementándose en las ultimas décadas, tanto para fines de diagnósticos como terapéuticos. Con el paso del tiempo, los avances en el campo de la radioterapia han llevado a la utilización generalizada de aceleradores lineales y unidades de cobaltoterapia, así como un aumento del numero y tipo de técnicas terapéuticas. La utilización de las radiaciones ionizantes en las practicas clínicas exige, por tanto una determinación precisa de la dosis absorbida por los tejidos. En radioterapia, debido a las dosis empleadas se requieren unas medidas particularmente precisas. En este sentido es habitual en la planificación de los tratamientos terapéuticos utilizar dosímetros eficientes para poder cuantificar la dosis que es absorbida por el tejido o miembro al cual se le este suministrando.

Sin embargo, para algunas aplicaciones puede resultar imprescindible realizar verificaciones experimentales de los valores calculados. Estas comprobaciones se llevan a cabo mediante estudios con maniqués antropomórficos o bien mediante medidas in vivo directamente sobre el paciente tratado. Las técnicas que presentan mayores ventajas para desarrollar este tipo de estudios son la dosimetría termoluminiscente y mediante detectores hechos a base materiales semiconductores. Las cámaras de ionización, al depender fuertemente de las condiciones ambientales y ser mecánicamente frágiles, no son adecuadas para medidas de rutina sobre los pacientes, es por eso que el estudio de los halogenuros alcalinos como dosímetros en particular podría ser el NaCl:Ca<sup>2+</sup>:Mn<sup>+</sup> una excelente opción para esta aplicación ya que proporciona una gran cantidad de ventajas sobre otros dosímetros tales como:

1. Alto punto de fusión
2. Fácil manejo y utilización en radioterapia debido a sus dimensiones (milimétricas)
3. Bajo costo de producción, debido a que se pueden crecer en laboratorios del país con relativa facilidad (técnica de Czochralsky) y ya no se tienen que importar.
4. Estructura cristalina ampliamente conocida

La detección y medida de la radiación se consiguen gracias a las interacciones que la radiación sufre al atravesar un medio, produciendo en este diversos efectos: Ionizaciones, luminiscencia y coloración.

Los detectores termoluminiscentes están basados en la luminiscencia debido a la transferencia y almacenamiento de energía cedida por la radiación y posteriormente la convierten en emisión de luz al ser calentados. La asociación de la termoluminiscencia con la exposición de un material a las radiaciones emitidas por materiales radioactivos fue observada por los pioneros en la investigación de la radiactividad, por ejemplo Marie Curie observo la termoluminiscencia del  $\text{CaF}$  y lo describió a partir de análisis en su tesis doctoral(1904). Hasta la actualidad gran cantidad de materiales han sido estudiados para muy diversas aplicaciones, y en disciplinas tan diferentes como la medicina y la arqueología. Es por eso que en este trabajo nos centramos en la respuesta del sólido  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{+2}:\text{Mn}^+$  ante la exposición de radiación ionizante a altas y bajas dosis con el fin de poder caracterizarlo y describir cuantitativamente sus propiedades mediante el análisis óptico y termoluminiscente, de estos dos estudios determinaremos su posible uso como dosímetro, y así podrá tener utilidad en una amplia gama de áreas como las ya mencionadas.

## 1.1 HALOGENUROS ALCALINOS

Estos materiales son del tipo  $M^+ X^-$  ;  
donde:

M : grupo I metal alcalino

X : grupo VII halógeno

En esta estructura cada cation (iones metálicos alcalinos) están rodeados por seis vecinos aniónicos (iones halogenuros) y cada anion por seis vecinos cationicos. Los cationes y aniones están cada uno situados sobre los puntos de separación de redes cúbicas centradas en la cara (fcc). Los halogenuros alcalinos son típicos compuestos iónicos y sus propiedades físicas son bien conocidas. Los halogenuros alcalinos son fácilmente obtenibles en un grado de pureza química y son crecidos en forma de cristales individuales. Las propiedades ópticas y eléctricas de los halogenuros alcalinos muestran que son típicos aislantes debido a sus bandas prohibidas que son de alrededor de 10 eV. La absorción de luz en el lejano ultravioleta corresponde a la liberación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [7]. Entonces la banda de valencia surge de la valencia de los electrones de los iones halogenuros, esto corresponde, al alejamiento de un electrón del ion halogenuro. Esta deficiencia de un electrón es llamada hueco positivo se comporta como un electrón con una carga positiva. Desde un punto de vista químico un hueco sobre un ion halogenuro transforma al ion en un átomo:



Para este sólido cristalino NaCl el criterio del radio iónico predice que la formación de grupos mezclados es más probable [5]. Cuando los defectos son conocidos las reacciones energéticas para agregación son determinadas, y la concentración de defectos esta dada por la ley de acción de masas. Estos cálculos permiten determinar los defectos dominantes y los resultados pueden ser comparados con las predicciones del criterio del radio iónico. Una descripción cuantitativa de la estructura de los defectos en estado de equilibrio a cierta temperatura es de gran ayuda para la determinación de la trayectoria de agregación de las impurezas en estos sistemas.

## 1.2 ESTRUCTURA DE LOS DEFECTOS

En cristales dopados con doble impureza la diversidad de los defectos se incrementa por la presencia de grupos heterogéneos compuestos por impurezas de carga contraria y debido al hecho de que un grupo particular tiene diversas posibilidades de configuración. Las configuraciones a y b representan dímeros en planos (100) formados por dipolos n.n y dipolos n.n.n respectivamente. Los defectos tienen solo dos diferentes configuraciones mientras que las impurezas puedan ser similares o no. Los dímeros con configuración a<sub>1</sub> son una variación de la configuración de a [9]. El dímero con configuración c se nuclea en el plano(110) y tiene tres diferentes configuraciones. Esta presenta una característica de particular interés esta puede ser formada por dipolos n.n o por dos dipolos n.n.n. El dímero (110) c<sub>1</sub> puede ser formada solo por dipolos n.n.



Dos dipolos n.n. pueden entrelazarse en un plano (111) para formar un dimero de configuración d, este defecto tiene dos distintas configuraciones como impurezas y tres diferentes configuraciones cuando las impurezas son contrarias. En el sistema NaCl:Mn cuatro clases de trímeros pueden ser formados donde las impurezas de manganeso están presentes en (T111) y las impurezas de Pb en (T222) aquellos formados con dos impurezas de Manganeso (T121) y con dos impurezas de Pb (T212). Hay tres formas para agregar un dipolo a un dimero y formar un trímero, el tercer dipolo puede ser localizado en el plano del dimero o perpendicular a este. En el último de los dos casos, las configuraciones de trímeros resultan de la adición de una impureza par o una vacancia par, donde tres vacancias o tres impurezas respectivamente están presentes, evitando estas configuraciones que no son energéticamente favorables.

Las impurezas divalentes en cristales de halogenuros alcalinos son conocidas como agregados que llegan a formar pequeños clusters llamados dimeros y trímeros. La interacción de la radiación ionizante con la materia tiene como resultado el desplazamiento y producción de electrones de capas superficiales de sólidos, así como también la producción de defectos en las estructuras cristalinas de cualquier sólido.

A continuación mostraremos las configuraciones de los trímeros y dimeros.

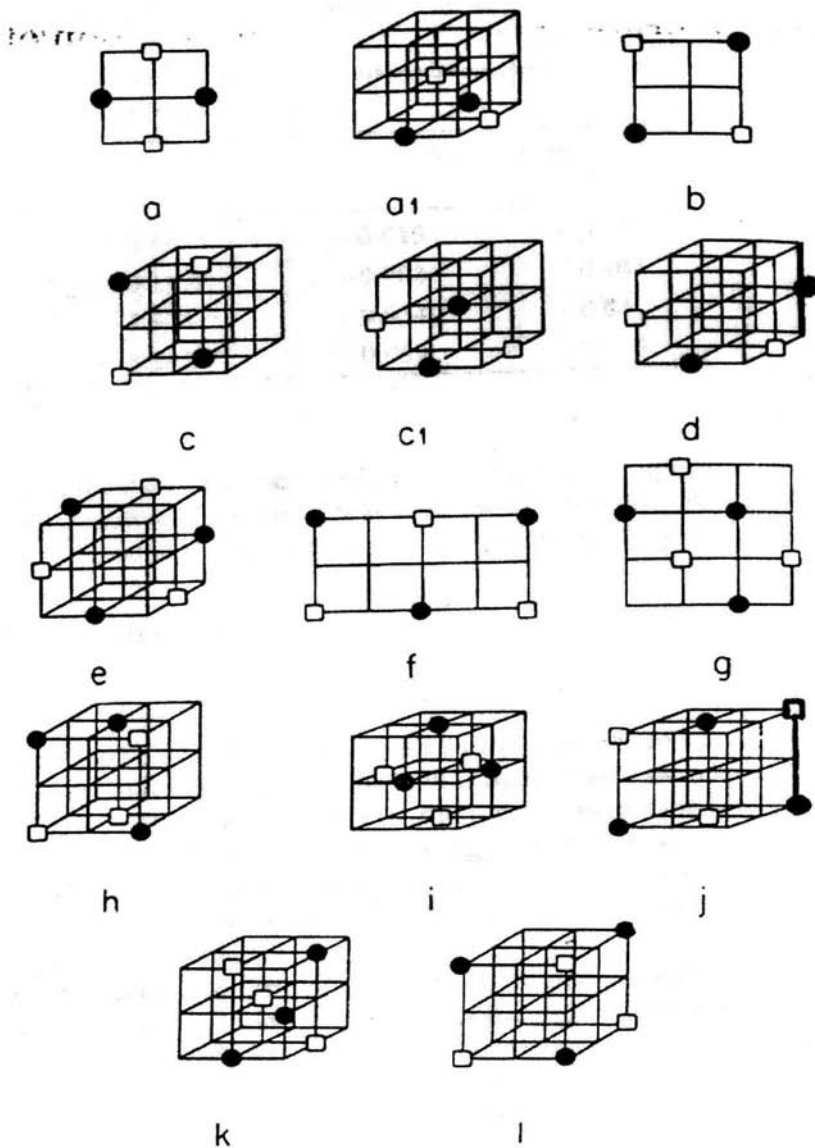


Fig.1.1 Configuraciones de dímeros y trímeros

Para que exista el desplazamiento de un átomo de su posición dentro de una red cristalina, es necesaria cierta cantidad de energía, la magnitud de esta energía de umbral ha sido medida para la mayoría de los más comunes sólidos. Cuando un neutrón energético o alguna partícula cargada entra al sólido, esta interacciona con los electrones atómicos y con el núcleo, y dependiendo de la energía cinética, la masa y carga de la partícula incidente, así como también de las características del sólido, la interacción produce eventos de ionización y desplazamientos atómicos de particular importancia, por lo tanto se presentara una perspectiva de posibles eventos que ocurrirán en los sólidos como consecuencia de la interacción de varios tipos de radiación incidente. Existen diversas formas en las cuales los átomos pueden ser desplazados de sus sitios dentro de la red por fotones. El desplazamiento de los átomos en halogenuros alcalinos cuando son irradiados con R-X produce eventos secundarios si la energía de la radiación es baja. Algunos de estos procesos son la absorción fotoeléctrica, dispersión y producción del par, y el efecto Compton, este ultimo es de gran interés para este trabajo, y una descripción de este efecto puede ser conveniente subdividirla en dos aspectos:

- a) Cinemática
- b) Sección eficaz

La cinemática es relativa a las energías y a los ángulos de las partículas participantes cuando un evento Compton ocurre. La sección eficaz predice la probabilidad que una interacción Compton pueda ocurrir, en ambos aspectos es habitual asumir que el electrón es colisionado por el foton entrante. Estas suposiciones no son ciertamente rigurosas considerando que los electrones ocupan varios niveles atómicos de energía, y ya que se da lugar a procesos atómicos que serán estudiados con detalle mediante espectroscopia óptica y termoluminiscencia. Al analizar tal interacción es útil observar que el daño o alteración producida en el sólido va a depender fuertemente de las características de la partícula incidente y de las propiedades atómicas del sólido. Para analizar tales interacciones y determinar el grado de los daños producidos se realizara un análisis de los defectos intrínsecos y extrínsecos de los sólidos cristalinos; es decir de los defectos propios y/o naturales de los sólidos y los producidos por procesos químicos y/o físicos, que para nuestros propósitos nos centraremos en estos últimos.

### 1.3 IMPERFECCIONES EN CRISTALES

Las imperfecciones puntuales corrientes son impurezas químicas, posiciones vacantes en la red y átomos intersticiales (átomos que no están en las posiciones regulares de la red) muchas propiedades importantes de los sólidos vienen controladas tanto por las imperfecciones como por la naturaleza del cristal que pueden actuar solamente como un vehículo o disolvente o matriz para las imperfecciones. La conductividad de algunos semiconductores se debe por entero a las trazas de las impurezas químicas. El color de muchos cristales se debe a las imperfecciones.

La luminiscencia de los cristales esta casi siempre relacionada con la presencia de impurezas. La difusión de átomos a través de los sólidos se puede acelerar enormemente por impurezas o imperfecciones. Las propiedades mecánicas y plásticas de los sólidos vienen controladas normalmente por imperfecciones. El movimiento térmico de los átomos que componen el sólido es así mismo un tipo de imperfección estructural, ya que los átomos no siempre están localizados en puntos sobre la red cristalina de acuerdo al modelo estático del cristal ideal. Otros tipos de imperfecciones pueden surgir de razones puramente termodinámicas, cuando la temperatura del cristal aumenta. Una descripción preliminar de estos defectos es necesario como fundamento para el estudio de estos. Los defectos más importantes que consideraremos para nuestro estudio son los siguientes:

- **Iones Intersticiales**
- **Sitios vacantes en la red**
- **Impurezas**
- **Dislocaciones**

Recalquemos que los halogenuros alcalinos muestran conductividad electrolítica a altas temperaturas y fundidos. Frenkel fue el primero en hacer la observación que este tipo de conductividad requiere la postulación de imperfecciones de cargas móviles en cristales. Los iones intersticiales y las vacantes son imperfecciones las cuales proporcionan la explicación del transporte de la materia que es observada en electrolisis o experimentos de difusión en cristales. Como ya hemos mencionado los átomos que conforman una red están ordenados en forma periódica, pero la presencia de cualquier de cualquier alteración en este arreglo atómico constituye un defecto.

Los defectos se pueden clasificar en estáticos y dinámicos.

Estáticos: defectos puntuales, lineales, fronteras de grano, desequilibrio estequiometrico y efectos de volumen.

Dinámicos: fonones, excitones, polarones, etc.

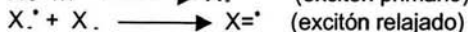
#### **1.4 IMPERFECCIONES EN HALOGENUROS ALCALINOS**

La estructura de todos los sólidos cristalinos puede escribirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina base, y estos están separados ciertas distancias del orden de radios atómicos, y cualquier tipo de alteración de esta representa un defecto. Los halogenuros alcalinos son típicos compuestos iónicos y sus propiedades físicas son bien conocidas. La mayoría de los halogenuros alcalinos están cristalizados en una estructura cristalina fcc (cúbica centrada en la cara). En esta estructura cada cation (iones metálicos alcalinos) está rodeado por (o coordinados con) seis vecinos aniónicos (iones halogenuros) y cada anion por seis vecinos cationicos. Los cationes y aniones están cada uno situados sobre los puntos de separación de redes cúbicas centradas en la cara (fcc).

Los halogenuros alcalinos son fácilmente obtenibles en un grado de pureza química y pueden ser crecidos en forma de cristales individuales. Cuando se eleva la temperatura de estos la conductividad eléctrica se incrementa muy rápidamente. Los transportadores de cargas eléctricas son de carácter iónico no electrónico, esto se muestra en el hecho de que la electrolisis del cristal toma lugar. Observaciones en sólidos cristalinos indican que estos están caracterizados por una estructura altamente ordenada. Desde un punto de vista químico un hueco sobre un ion de halogenuro transforma el ion en un átomo. Sin embargo un electrón libre y el resultante hueco son ambos libres de moverse, la fotoconductividad debe resultar de este proceso, en principio. La absorción de luz de grandes longitudes de onda, por ejemplo: ultravioleta no produce fotoconductividad, luz de esta longitud de onda no es suficiente energética para separar completamente al electrón y al hueco positivo, y permanecerán en la frontera uno con respecto al otro debido a la atracción Coulombiana.

### 1.5 ESTADOS DEL EXCITON

La entidad eléctricamente neutra esta formada y se encuentra en un estado excitado del cristal, y puede ser vista como una partícula libre de trasladarse a través del cristal, y transportar energía pero no carga eléctrica neta. La partícula móvil consiste de un electrón localizado en la frontera y el hueco positivo es llamado un excitón, los estados de energía correspondientes a tal configuración son llamados estados del excitón. Estos estados son mostrados a continuación, por irradiación, se tiene la formación de excitones relajados en la subred de halógenos:



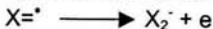
1. Decaimiento radiativo de un excitón con producción de luminiscencia característica



2. Decaimiento de un excitón relajado con producción de calor



3. Ionización de un excitón relajado para producir una molécula X<sub>2</sub><sup>\*</sup>



4. Disociación del excitón X<sub>2</sub><sup>\*</sup> dejando un átomo X intersticial y una vacante.



5. Reacciones para formar moléculas de halógeno



Durante la irradiación, en el monocristal existe una alta población de moléculas. Estos estados pueden originarse de la excitación de un electrón de valencia de un ion halogenuro que puede transferir energía al ion halogenuro más próximo y la energía puede entonces transportarse a través del cristal  $X^*$  en estado estacionario de las cuales algunas decaen radiativamente pero otras no. Hersh [1] 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 las moléculas no disociadas da lugar a la luminiscencia intrínseca. Los procesos 1 y 2, pueden explicar la luminiscencia característica a bajas temperaturas. El proceso 3 es un proceso de ionización en el que un electrón es liberado de la molécula  $X^*$  para dejar una molécula  $X_2$  no excitada. En el proceso 4, se muestra como la disociación de una molécula puede dar lugar a un átomo de halógeno intersticial y una vacante. La idea primordial en este proceso, es que la asociación de un halógeno excitado  $X^*$  y uno normal  $X$  producen una molécula  $X^*$  en un estado que se encuentra suficientemente excitado, o en estado pre-disociativo, que con una o varias vibraciones de la molécula se disocia. El proceso 5 muestra reacciones moleculares típicas. Alternativamente los estados excitados pueden surgir de procesos en que la absorción de luz transfiere un electrón de un átomo halogenuro a un ion alcalino adyacente por lo tanto:



El electrón sobre el ion alcalino y el hueco positivo sobre el ion halogenuro permanecerá en la frontera uno con respecto al otro debido a la atracción Coulombiana.

## 1.6 VACANCIAS Y ATOMOS INTERSTICIALES

Las vacancias son defectos puntuales producidos por la ausencia de un ion en una posición normalmente ocupada por este en la red cristalina. Los intersticiales son átomos que ocupan los espacios de la red que normalmente deberían estar vacíos, son átomos que han sido desplazados de su posición original. Esto puede llevarse a cabo por efectos de la radiación ionizante, o bien son átomos impurezas presentes originalmente o también pueden ser activadores de tierras raras. En un cristal iónico la presencia de una vacante de ión positivo o negativo en la red cristalina hace que la red no sea eléctricamente neutra, pues la vacante tiende a generar un campo Coulombiano a su alrededor ya que actúa como una carga neta contraria a la del ión faltante. De forma similar ocurre con el intersticial. Para compensar esta neutralidad se tiende, con alta probabilidad, a generar aquellos defectos que mantengan la neutralidad eléctrica del cristal. En los cristales generalmente existen dos tipos básicos de defectos puntuales; uno de ellos es debido a los átomos que han sido desplazados de sus posiciones normales en la red cristalina y pasan a ocupar posiciones intersticiales en ella dejando una vacancia correspondiente. El intersticial y la vacancia se le llama par de Frenkel o defectos de Frenkel, otro defecto consiste en que uno de los átomos cercanos a la región de la superficie se pasa a un sitio de la superficie dejando una vacante móvil que puede difundirse hacia el interior del cristal, y este defecto estaría formado por una vacancia positiva y una negativa en el cristal, este es el defecto de Schottky.

Estos defectos son de importancia para entender los cambios en algunas de las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos debido a daños por radiación o por la introducción de impurezas. Es necesario para entender cuales son los cambios del cristal saber cuales son los mecanismos de la interacción de la radiación con ellos. Uno de los mecanismos es el par de Frenkel.

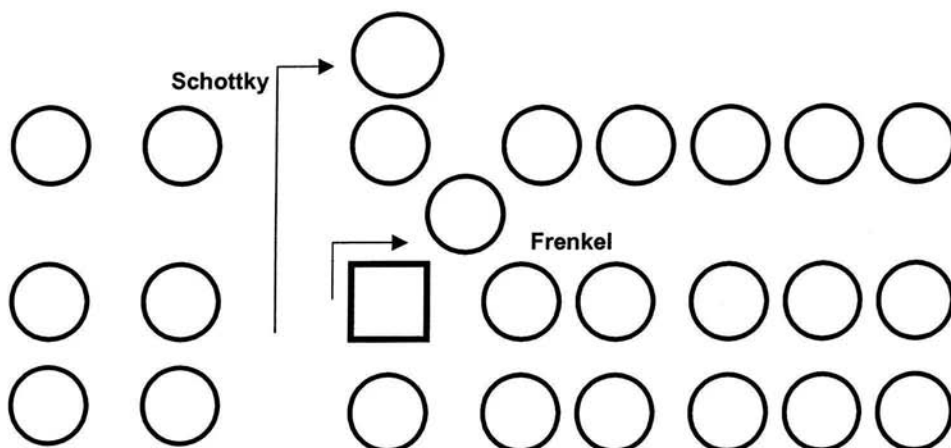


Fig. 1.2 Defectos de Frenkel y Scottky

La idea del par fue sugerida como una hipótesis de trabajo de Yakov I. Frenkel, a fin de explicar ciertos fenómenos en un cristal iónico, tales como la circulación de la corriente eléctrica, el crecimiento de esta a medida que se eleva la temperatura, etc. En esta hipótesis se propone que algún ion situado en la superficie del cristal, puede de manera casual separarse de ella, abandonando el sitio donde se encontraba, para este acontecimiento casual es preciso que el ion haya adquirido la energía necesaria para ello. En general, puede decirse que no existen prohibiciones para que el átomo pueda abandonar el sitio en el volumen del cristal para pasar al espacio intersticial, pero dependerá de la energía necesaria para realizarlo. Si el átomo abandona el sitio, pasando al espacio intersticial y después habiendo efectuado unos cuantos saltos de intersticio en intersticio, se aleja del sitio original, entonces surgen simultáneamente dos defectos: el sitio vacante y el átomo en el intersticio. Estos dos defectos, originados en esta acción se les denomina 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 también que pueden transportar carga [1].

Sin embargo, no es de sorprenderse que el ion lleve la carga, pero en cambio el hueco o la vacante este cargada si es sorprendente; pero si se tiene en cuenta la magnitud y el signo de la carga, entonces se esta hablando de que la huida del ion del sitio junto con carga, se puede presentar como la llegada al sitio vacio 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 otros intersticios hacia los cuales puede saltar. El hueco puede desplazarse debido a que el ion más próximo a el puede ocupar su sitio, lo que significa que resultara 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 de forma obligatoria tienen que estar presentes en el cristal, de estos algunos serán pares, ya que su surgimiento puede ser interpretado como una consecuencia de la fluctuación de la energía. Pero la fluctuación en la energía es aquello que no puede dejar de tener lugar, entonces los pares parece como si no fueran defectos, puesto que el cristal no puede existir sin ellos

Sin embargo, los pares de Frenkel prácticamente no pueden surgir porque el transito desde el sitio al intersticio requiere una fluctuación energética demasiado grande: el ion es voluminoso, mientras que el intersticio es pequeño, por lo cual puede introducirse en este ultimo significaría comprimir fuertemente los átomos que se encuentran en la vecindad inmediata al intersticio dado. Para eso se requiere una gran energía. Por lo menos esto se refiere a cristales como los halogenuros alcalinos que estamos estudiando. La necesaria fluctuación de energía es grande y por eso la conformación del par es poco probable. En la interacción entre la radiación gamma y los sólidos, la idea del par es atractiva porque bajo la influencia de la radiación el átomo puede abandonar por la fuerza el sitio de la red, sin esperar para ello el que aparezca la energía necesaria, que le puede ser suministrada, por procesos poco probables. El átomo sale del sitio de la red, desplazándose a uno de los intersticios más próximos, así nace el par. El par de Frenkel representa uno de los tipos fundamentales de defectos que surgen en los cristales cuando estos se someten al bombardeo con partículas nucleares o fotones altamente energéticos. En los cristales iónicos tanto el anion como el cation pueden colocarse en posición intersticial, pero si se 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. Las vacantes de red y los átomos en posición intersticial existen siempre en el cristal real por ello se les llama defectos intrínsecos.

## 1.7 IMPUREZAS Y DEFECTOS

Otro tipo de defectos que se pueden encontrar en un sólido cristalino son las impurezas, que son átomos o iones diferentes a los de la red cristalina. Estos pueden provenir, por contaminación natural o incorporados intencionalmente en el cristal. A las impurezas incorporadas intencionalmente también se les conoce como defectos extrínsecos. Una de las impurezas intencionales más frecuentes son las cationicas (iones positivos) divalentes y en particular es de importancia para este trabajo en cristales como halogenuros alcalinos, entran en la red generalmente en forma sustitucional, es decir ocupando el lugar de un catión M<sup>+</sup> lo que origina como consecuencia un desequilibrio en la neutralidad de la red cristalina, esas impurezas cationicas generan otros defectos, pues deben compensar su carga positiva extra para satisfacer la neutralidad del cristal, lo que se forman son vacantes cationicas.



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<sup>++</sup>, tienen carga extra positiva que es compensada por la vacante y existe una atracción entre las dos. Este apareamiento de un ion divalente y una vacancia constituye un dipolo (ion-vacancia o I-V), en el que la impureza presenta una carga positiva en exceso y la vacante de ion positivo es equivalente a una carga neta negativa respecto a la red cristalina. La atracción impureza cationica-vacancia tiene una energía de enlace E. Si se considera que la concentración fraccional de iones M<sup>++</sup> es X y la de vacantes libres las que están muy separadas de los iones M<sup>++</sup> es X, habrá una fracción (X-X) de pares impureza-vacante (dipolos) La concentración fraccional de iones M libres es también X. Entonces la asociación de vacante-ión M<sup>++</sup> tiene la siguiente forma de reacción:



y la ley de acción de masas nos da [1]:

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

Donde el factor 1/12 proviene de las 12 orientaciones equivalentes del par impureza-vacante en la red cristalina para cada lugar cationico ocupado por la impureza. Esta última relación 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 es del orden de 0.5 eV de forma que para temperaturas inferiores a 100 °C la concentración de dipolos es muy próxima al 100%. Los átomos de impureza pueden estar ocupando lugares intersticiales o sustitucionales ello dependerá generalmente de su tamaño iónico, de la concentración y temperatura. También pueden formar grupos de átomos 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 fase nueva dentro del cristal originando los agregados de dos, tres, cuatro o más iones de impurezas y finalmente precipitados (agregados con un gran número de impurezas).

### 1.8 AGREGACION DIPOLAR

Se ha dicho que los iones M<sup>++</sup> como impurezas sustitucionales en halogenuros alcalinos tienen por pareja una vacante cationica formando un dipolo. La interacción entre dipolos es de tipo coulombiana, y en condiciones de movilidad pueden tender a unirse y formar agregados. Se ha observado en NaCl:Mn, que inicialmente la cinética de agregación es de segundo orden, (es decir, dos dipolos impureza-vacancia interactúan y se neutralizan formando el primer agregado, y se tendría una cinética inicial que va como la segunda potencia de la concentración de dipolos) y a continuación sigue una cinética de tercer orden, es decir, de formación de trímeros, tres dipolos, etc.[1].

La cinética de agregación es consistente con los resultados de EPR y corrientes termoiónicas, sin embargo, la formación de agregados de impureza puede considerarse como una cuestión no completamente entendida [1].

## 1.9 EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS

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

## 1.10 DAÑOS POR RADIACION EN HALOGENUROS ALCALINOS

Al exponer un cristal a la radiación ionizante se genera una gran concentración de electrones y huecos. De aquí podemos preguntarnos ¿Cuál es el efecto de las impurezas en el cristal cuando se irradia?. Es importante mencionar que la energía en la que se encuentran los estados electrónicos en un sólido se caracterizan por bandas.

Estos estados energéticos pueden ser utilizados para conocer importantes comportamientos en el sólido cristalino, a través de lo que llamamos la absorción óptica. En algunos sólidos los niveles energéticos de los electrones de valencia, de átomos en estado base, se dice que están localizados en una banda de energía llamada banda de valencia. Cuando los electrones adquieran mayor energía algunos de ellos podrían ser transferidos a una banda de nivel energético superior denominada banda de conducción, dejando los correspondientes huecos en la banda de valencia. Sin embargo, entre ambas bandas existe una zona de niveles de energía no permitidos para los electrones llamadas bandas prohibidas. Las perturbaciones de los niveles de energía se pueden dar por ejemplo por la presencia de defectos o 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 de 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 desplazarse y ser atrapada o retenida dentro de una vacancia generando una trampa. La captura de electrones por impurezas ha sido evidenciado experimentalmente en relación a los cambios de valencia en cristales dopados con impurezas. Sobre el efecto de impurezas cationicas divalentes en los halogenuros alcalinos, Jain[1] hace una revisión al respecto en la cual divide las impurezas cationicas divalentes en dos tipos:  $I_A$  (Ca, Sr, ...) y tipo  $I_D$  (Mn, Mg, Zn, Ti, ...). Las primeras elevan la formación de defectos por radiación y las segundas las 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 las impurezas  $I_D$  capturan electrones producidos por radiación 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  $I_A$ .

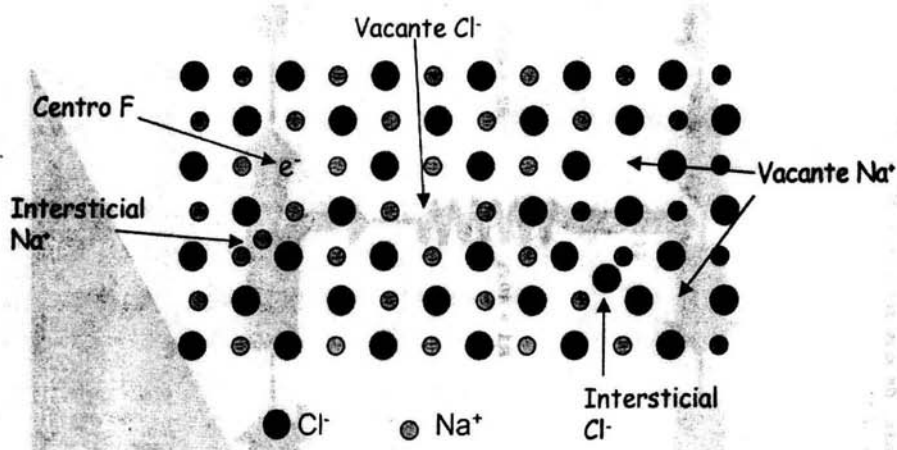


Fig.1.3 Defectos producidos por la irradiación en un cristal de NaCl

## 1.2 Termoluminiscencia

### 1.2.1 GENERALIDADES

Podemos definir el concepto de termoluminiscencia como:

- *Termoluminiscencia: Es la emisión de luz de un no conductor o semiconductor cuando este es calentado. Esto no debe ser confundido con la luz espontánea emitida de una sustancia cuando esta es calentada.*

O bien como:

- *Termoluminiscencia: Es la emisión estimulada térmica de luz siguiendo la absorción previa de energía proveniente de la radiación.*

En general, este termino se utiliza cuando la excitación es producida por luz ultravioleta o por radiación ionizante. Existen muchos materiales dieléctricos cristalinos que presentan termoluminiscencia al ser expuestos ante radiación ionizante; para que la emisión de luz sea más eficiente, el cristal debe tener defectos los cuales se producen introduciendo impurezas adecuadas, activadores, en la red del cristal.

Las imperfecciones del cristal sirven como trampas, que pueden atrapar y mantener durante largos periodos de tiempo a los portadores de carga, electrones o huecos, liberados por la radiación ionizante, y como centros luminiscentes, que emiten luz cuando se recombinan en ellos electrones y huecos. Cuando un cristal es irradiado, los electrones liberados en eventos ionizantes pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, en la cual migran hasta que son atrapados en una trampa para electrones, los huecos producidos migran a una trampa asociada a ellos. Estas trampas deben ser lo suficientemente profundas, en energía, para que los portadores de carga queden atrapados hasta que el cristal sea calentado. Cuando esto ocurre los electrones atrapados son liberados y migran en la banda de conducción hasta caer en una trampa para huecos que puedan actuar como, o estar asociada a un centro luminiscente si este es el caso, la recombinación esta acompañada de emisión de luz. Puede haber recombinación electrón-hueco sin producir emisión de luz. Cuando se calienta un dosímetro y aumenta su temperatura, la intensidad TL (luz emitida) se incrementa debido a que aumenta el número de electrones que escapan de la trampa, teniéndose un máximo a alguna temperatura T y posteriormente disminuye ya que va decreciendo el número de electrones atrapados. Si el sólido tiene varias trampas a diferentes profundidades, la curva de brillo, intensidad TL vs. temperatura, esta constituida por varios picos.

Aunque en general la curva de brillo de los dosímetros TL esta formada por la superposición de varios picos, las teorías que se han realizado para describirla analizan un solo pico. El primer modelo, que fue realizado por Randall y Willkins [12] supone la existencia de una sola trampa de electrones y un centro de recombinación y que los electrones liberados se recombinen con huecos atrapados; esto es, no puede haber reatrapamiento o atrapamiento en alguna otra trampa o recombinación en algún otro centro luminiscente, a esta teoría se le llama cinética de primer orden. Posteriormente se han propuesto diferentes teorías tales como la teoría cinética de segundo orden en la cual los electrones liberados pueden ser reatrapados, y se supone igual probabilidad de que esto ocurra y de recombinación; la teoría cinética de orden en general en la cual se considera la existencia de varios tipos de trampas de electrones y de huecos a diferentes profundidades o se propone la existencia de trampas profundas no radiativas que compiten con los centros luminiscentes [1]. A cada tipo de dosímetro TL tiene una curva de brillo característica y única, esta depende de condiciones experimentales tales como los tratamientos térmicos de los dosímetros anteriores y posteriores a la exposición a la radiación ionizante, la atmósfera de horneado, la tasa de calentamiento a la que se obtiene la curva de brillo, el tipo de radiación y la dosis absorbida y el tipo de impureza presente. La absorción de radiación incrementa el nivel de termoluminiscencia observada en el sólido por el llenado de los niveles de energía con electrones atrapados.

La absorción de calor del medio ambiente tiende a reducir el número de electrones atrapados, debido a la liberación térmica de este. Así la intensidad de termoluminiscencia de este sólido es el resultado de una competencia entre trampas llenas por radiación y trampas vacías por excitación térmica. A ciertas temperaturas de irradiación algunos materiales presentan una intensidad de termoluminiscencia la cual es proporcional a la acumulación de radiación absorbida, la presencia de impurezas dentro de un sólido cristalino incrementa la intensidad termoluminiscente esto ya era conocido desde 1895 de un trabajo de Wiedemann y Schmidt[12].

Al hacer un análisis de los picos de brillo con respecto a las trampas, existe un factor de frecuencia con el orden de la cinética etc. [12]. Cuando la radiación incide sobre ciertos materiales parte de esta energía puede ser absorbida y reemitida como luz de longitud de onda larga (Ley de Stokes) [12]. Este proceso es llamado luminiscencia. La longitud de onda de la luz emitida es característica del sólido termoluminiscente y no de la radiación incidente. Existe una amplia gama de fenómenos relativos a la luminiscencia y los nombres de estos reflejan el tipo de radiación usada para excitar la emisión, y son los siguientes:

- Fotoluminiscencia (excitación óptica por luz ultravioleta, etc.).
- Radioluminiscencia (radiaciones nucleares, i.e. rayos  $\gamma$ , partículas  $\beta$ , rayos X, etc.).
- Catodoluminiscencia (haz de electrones).

Además de la excitación por radiación la luminiscencia puede ser también generada por energía química (quimoluminiscencia), energía mecánica (triboluminiscencia), energía eléctrica (electroluminiscencia), energía bioquímica (bioluminiscencia) y por ondas de sonido (sonoluminiscencia). La emisión de luz toma lugar como una característica del tiempo  $\tau_c$  después de la absorción de la radiación y este parámetro permite clasificar los procesos de luminiscencia. Así se distingue entre fluorescencia en la cual  $\tau_c < 10^{-8}$  y fosforescencia en el cual  $\tau_c > 10^{-8}$  (Garlick, 1949; Curie, 1960). El valor de  $\tau_c < 10^{-8}$  provee una definición del proceso espontáneo de emisión fluorescente. La fosforescencia es caracterizada por el retraso entre la radiación, la absorción y el tiempo  $t_{max}$  en el que alcanza la intensidad completa. Debido a la diferencia tan corta entre tiempos es difícil distinguir entre un fenómeno de fluorescencia y fosforescencia esta última es conveniente dividirla en dos principales tipos: de periodo corto  $\tau_c < 10^{-4}$  s y de periodo largo  $\tau_c > 10^{-4}$  s. La fluorescencia es esencialmente independiente de la temperatura mientras que el decaimiento de la fosforescencia exhibe una fuerte dependencia de la temperatura. A continuación se mostrará el árbol de la familia de la luminiscencia. El prefijo al término luminiscencia distingue entre los modos de excitación, mientras que el retraso de tiempo entre la excitación y la emisión  $\tau_c$  distingue a la fluorescencia y fosforescencia.

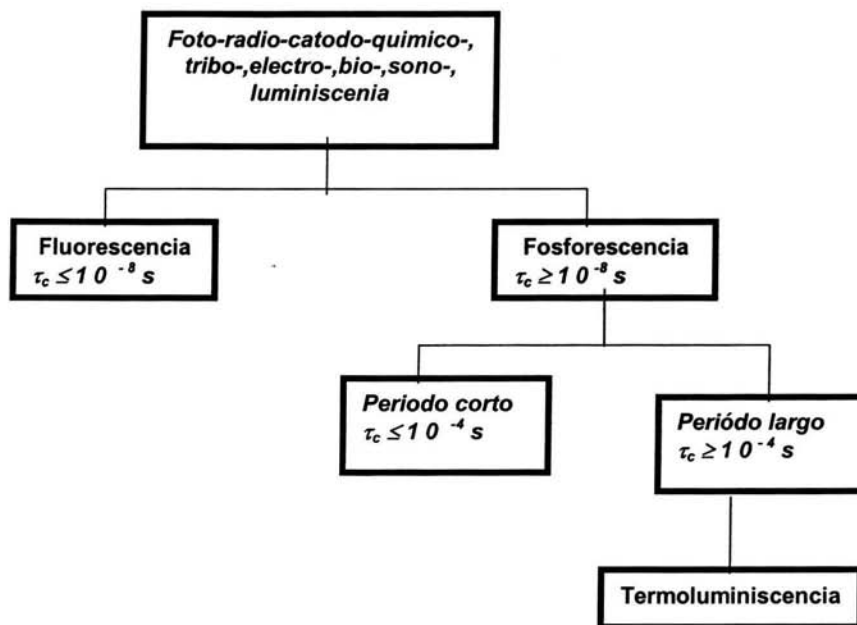


Fig. 1.4 Arbol de la familia de la luminiscencia

Halperin discutió el efecto del pre-tratamiento térmico, él mostró que el NaCl irradiado con Rayos X refuerza la intensidad de varios picos de brillo por tres ordenes de magnitud[4]. Sin embargo un tratamiento térmico largo abajo de temperatura ambiente disminuye la altura de los picos de brillo. Ausin y Alvarez Rivas [10] observaron seis picos de brillo en KCl irradiados a temperatura ambiente y observaron la reducción de la concentración de centros F y encontraron una variación lineal entre el área bajo la curva de brillo y la concentración de los centros F en la muestra en varios estados de brillo concluyendo que los centros F juegan un rol importante en la recombinación, posteriormente un monocristal de KCl se irradiado y mostró un aumento en el número de centros F y se correlación con la curva de brillo.(Ausin Alvarez y Rivas), encontraron resultados similares para NaCl. Ausin Alvarez y Rivas [10] concluyeron que a una dosis alta y baja temperatura la formación de picos se inhibía y que la entidad móvil es el intersticial y no el centro F. Gartia (1976) hizo algunos estudios sobre TL y propuso que los electrones F pueden ser los portadores móviles y los centros V son los centros de recombinación. Delgado Alvarez Rivas [10] expusieron el NaCl:Cu a radiación gamma y rayos X y reportaron la formación de centros Cu<sup>+</sup>; es decir el Cu<sup>+</sup> actúa muy eficientemente para atrapar electrones. La termoluminiscencia del NaCl:Cu abajo de temperatura ambiente es debida a la recombinación de átomos halogenuros intersticiales térmicamente liberados de las trampas o centros F y además de vacancias aniónicas cerca de los iones. Este modelo puede ser generalizado para muestras nominalmente puras o dopadas con impurezas usuales.

### 1.3 ABSORCION OPTICA

La absorción óptica nos proporciona una medida de la producción de centros de color debido a la interacción de radiación ionizante en un sólido, en particular los centros F. Los cristales de haluros alcalinos puros son transparentes en toda la región del espectro visible. Los cristales se pueden colorear de varias maneras:

- Por la introducción de impurezas químicas.
- Introduciendo un exceso del ion metálico (podemos calentar el cristal en vapor del metal alcalino y enfriarlo rápidamente, un cristal de NaCl calentado en presencia de vapor de sodio se vuelve amarillo y otro de KCl calentado en vapor de potasio se vuelve color magenta).
- Por bombardeo con rayos X, rayos  $\gamma$ , neutrones y electrones; y
- Por Electrolisis. Un centro de color es un defecto de la red, que absorbe luz visible. Una vacante corriente no colorea los cristales de haluros alcalinos aunque afecta la absorción ultravioleta.

El centro de color más sencillo es el centro F. El nombre viene de la palabra alemana para color, farbe. Producimos normalmente centros F calentando el cristal en vapor alcalino en exceso de radiación con rayos X, en la figura 3.1 se observa la banda central de absorción (banda F) asociada con centros F en varios haluros alcalinos. Las propiedades experimentales de los centros F han sido estudiadas en detalle originalmente por Pohl [14]. El centro F ha sido identificado mediante resonancia de espín electrónico, como un electrón ligado a una vacante de ion negativo de acuerdo por un modelo propuesto por Boer [14]. Cuando se añaden átomos alcalinos en exceso a un cristal de haluros alcalinos se crea un número correspondiente de vacantes de ion negativo. El electrón de valencia del átomo alcalino no está ligado al átomo; el electrón se desplaza en el cristal y llega a quedar ligado a una posición vacante de ion negativo. Una vacante de ión negativo en una red periódica perfecta produce el efecto de una carga positiva aislada: atrae y enlaza un electrón. Podemos simular el efecto electrostático de una vacante de ion negativo añadiendo una carga positiva  $q$  a la carga normal  $-q$  de una posición ocupada de ion negativo. El centro F es el más sencillo, en los cristales de haluros alcalinos, de los que contienen un electrón atrapado.

#### 1.3.1 MODELO DEL CENTRO F

La formación de la banda F por coloración aditiva hace más claro, que esta banda está relacionada en algunos sentidos al exceso de metal o al exceso de electrones introducidos por un exceso estequiométrico de metal. Se pueden concebir diversas posibilidades y modelos de centros.

A continuación esquematizaremos la representación de centros F.

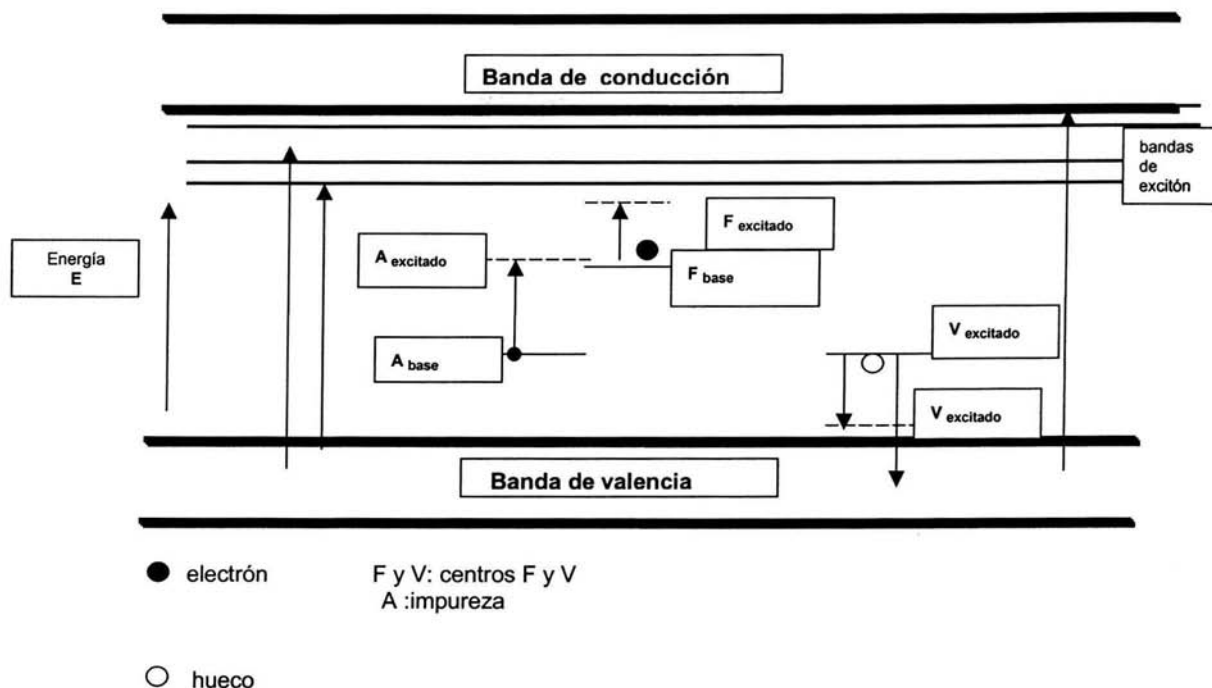


Fig. 1.5 Diagrama del centro F

### 1.3.2 CENTROS EN HALOGENUROS ALCALINOS

En el centro  $F_A$ , uno de los seis vecinos más próximos del centro F ha sido sustituido por un ion alcalino diferente. Centros más complejos, con electrón atrapado, están formados por centros F. Dos centros F adyacentes forman un centro M; tres centros F forman un centro R. Estos y otros centros se identifican corrientemente por sus frecuencias de absorción óptica. El antiamorfo del Centro F es un hueco atrapado a una vacante de un ion positivo, pero un centro de esta clase no ha sido identificado en los experimentos con haluros alcalinos; en los óxidos aislantes se conoce el defecto  $O^{\cdot-}$  (llamado  $V^{\cdot}$ ) el centro con hueco asociado, mejor conocido es el  $V_k$ . Se cree que un hueco puede ser atrapado por cualquier ion de halógeno en un cristal perfecto de haluro alcalino para formar un centro  $V_k$ . A partir de estos experimentos de resonancia de espín electrónico se sabe que la estructura de un centro  $V_k$  se parece a un ion negativo de molécula de halógeno: en KCl el centro  $V_k$  es como un ion  $Cl_2^-$ .



### 1.3.3 DENSIDAD OPTICA

En la medición de la densidad óptica (**O.D**), la absorción de un cristal que contiene centros de color es comparada con un cristal que no contiene centros de color. Esta comparación es hecha como función de la longitud de onda de la luz medida. Si  $I_0$  es la intensidad de la luz transmitida por el cristal no coloreado e  $I$  es la intensidad transmitida por el cristal coloreado, la absorción puede ser descrita por la densidad óptica que esta definida como:

$$O.D.=\log_{10}(I/I_0)$$

Esta definición asume que la luz incidente es de intensidad constante. No es necesaria la corrección debida a las perdidas por reflexión en las superficies, si las superficies de dos muestras tienen las mismas propiedades ópticas. La densidad óptica es directamente proporcional al numero de centros absorbidos por  $\text{cm}^2$  de la muestra y es independiente de la distribución de estos centros a lo largo de la dirección de la trayectoria de la luz. Si la concentración de los centros hace que no varíe este con la profundidad, el número de centros por  $\text{cm}^3$  pueden ser calculados por medio de la constante de absorción  $\alpha$ . Si  $x$  es el espesor de la muestra en  $\text{cm}$ , en el caso de los halogenuros alcalinos a partir de la O.D. se puede obtener directamente la concentración de los centros  $F$  existentes por medio de la relación de Smakula [18].

$$\alpha = [ 2.303*(O.D)/x ]$$

Aplicando esta relación al caso del sólido cristalino en estudio NaCl se obtiene que el número de centros  $F$  absorbidos por  $\text{cm}^3$ ,  $N_F$  son [18]:

$$N_F = [ 9.24E+15*(O.D) / X ] \text{cm}^3$$

### 1.3.4 ABSORCION OPTICA Y LUMINISCENCIA

Un foton que es absorbido por un centro de color excitara a este y el centro perderá energía por la emisión de luz proceso conocido como luminiscencia. El estudio de la luminiscencia vincula la medida del espectro de excitación y el espectro de emisión del centro. En los primeros la emisión total es medida como función de la longitud de onda de la luz excitadora. En las siguientes la longitud de onda de la luz que excita esta siendo constante y la distribución espectral de la emisión esta determinada. Un espectro de emisión es más significativo si se presenta en términos de un número constante de fotones incidentes en la muestra por unidad de longitud en el intervalo. Además se ha encontrado evidencia que el área bajo las curvas de brillo es proporcional a la concentración de centros  $F$  en la muestra [10]. Jain y Mehendru [11] encontraron que el área bajo la curva termoluminiscente es proporcional a la densidad óptica de la muestra en la longitud de onda del pico de la banda de absorción  $F$ .

### 1.3.5 INFLUENCIA DE LA RAZON DE DOSIS SOBRE LA FORMA DE LA CURVA DE COLORACIÓN

Experimentalmente se han obtenido concentraciones típicas para centros F en halogenuros alcalinos que han sido dopados con impurezas cationicas divalentes. Por ejemplo, una curva de coloración F en KCl presenta tres etapas bien definidas como se muestra en el siguiente recuadro.

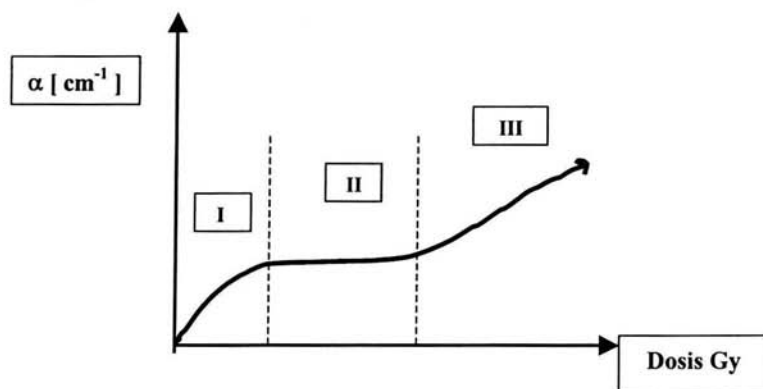


Fig. 1.6 Influencia sobre la razón de dosis sobre la forma de la curva de coloración F a temperatura ambiente.

Como podemos observar en la figura 1.6 donde se muestra esta curva de coloración característica. Muestra tres etapas, tomando como referencia [18], [19] para la evolución temporal de esta curva. 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 mediante 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 se asocia con el atrapamiento de halogenuros intersticiales por los defectos pre-existentes tales como: vacantes cationicas, dipolos I-V y agregados dipolares. 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 radiación 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 cationicas divalentes en las curvas 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 tanto la aparición de la tercera.

En este capítulo se describirán los equipos y técnicas experimentales utilizadas para obtener información acerca de la energía depositada por los gamma de  $\text{Co}^{60}$  en el sólido  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{+2}:\text{Mn}^+$ .

**Diagrama de flujo del trabajo experimental realizado**

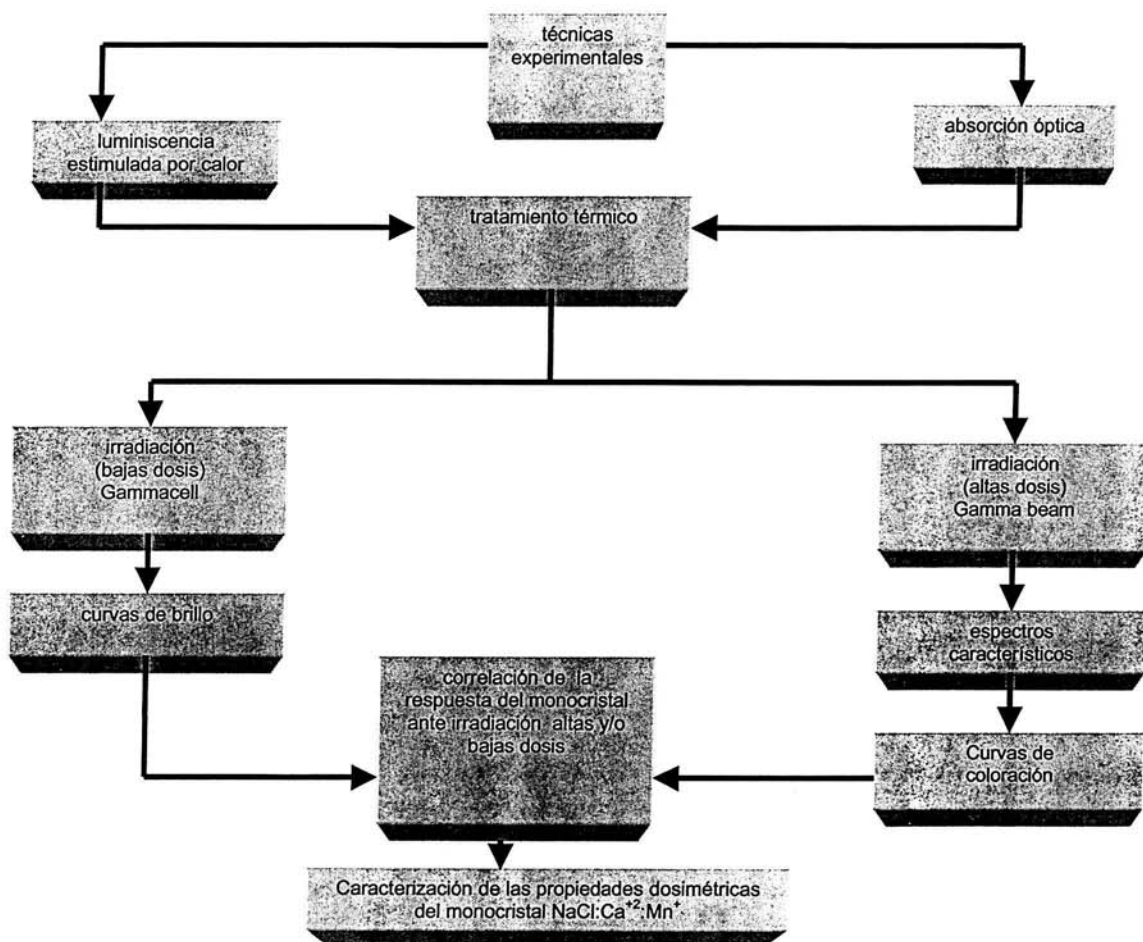


Fig. 2.1 Diagrama bloques de análisis experimentales usados para la obtención de información de las propiedades ópticas y luminiscentes del monocristal  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{+2}:\text{Mn}^+$

## 2.1 CRECIMIENTO DE CRISTALES

El monocristal utilizado en la realización de este trabajo fue un sólido cristalino doblemente dopado, producido en el Laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM. El crecimiento de los cristales es a partir del fundente NaCl al que se le agregó sales de Ca<sup>+2</sup>: Mn<sup>+</sup> en preparación de 1 y 3% respectivamente, y se llevo a cabo siguiendo el método de Czochralsky en una atmósfera de 300 torr. de argon seco para evitar la contaminación por agua, oxígeno y radicales OH presentes en el aire que pudieran afectar la solubilidad y la precipitación de impurezas. El agregado de la impureza al fundente se realizó de acuerdo a técnicas convencionales.

## 2.2 TRATAMIENTOS TERMICOS A MONOCRISTALES ANTES DE SER IRRADIADOS

Antes de exponer los monocristales a radiación ionizante se les dio un tratamiento térmico, se calibró un horno a 400 ° C posteriormente se introdujeron estos durante 40 mín., y consecuentemente se depositaron en un bloque de cobre a temperatura ambiente con el fin de disolver cualquier dipolo complejo y también cualquier fase de precipitación que pudiera estar presente en los cristales.

### 2.2.1 TECNICAS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES

Se usaran 2 técnicas para estudiar los cristales:

1. Luminiscencia estimulada por calor
2. Absorción óptica

## 2.3 FUENTES DE RADIACION Y DOSIMETRÍA UTILIZADA

A continuación describiremos las fuentes de radiación y la dosimetría utilizada para la calibración de los irradiadores Gamma beam y Gammacell y así poder llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas y termoluminiscentes del sólido NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>.

### 2.3.1 DOSIMETRIA QUIMICA

#### 2.3.2 Dosímetro de Fricke

Para obtener la tasa de dosis del Gammacell y Gamma beam en la región de irradiación se utilizo el conocido dosímetro químico Fricke. Al ser irradiado este dosímetro, que esta compuesto de una solución de 0.001 M de FeSO<sub>4</sub> y 0.8 M de H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> preparados con agua tridestilada, se producen iones férricos ( Fe<sup>3+</sup> ).El cambio en el número de iones férricos entre una muestra irradiada y una no irradiada induce un cambio en la densidad óptica ( O.D ) de las muestras que, en el intervalo de dosis de 40 a 400 Gy es proporcional a la dosis absorbida.

$$D=278(D.O^*) \text{ Gy en H}_2\text{O.}$$

Las lecturas para este dosímetro acuoso se llevaron a cabo en un espectrómetro UV-VIS Perkin Elmer 553 y de la cual se obtuvieron las siguientes intensidades de dosis en función de las alturas a las fuentes.

### 2.3.3 GAMMA BEAM

(alta intensidad de dosis)

Para lograr definir los campos de exposición en el irradiador Gamma de Co<sup>60</sup> (GB651 PT), el material radiactivo de este irradiador en doble barra de acero inoxidable tipo C-188 sellada que evita el contacto directo con el agua deionizada y con las muestras de laboratorio o los productos industriales, el cuál consta de un arreglo de once barras de Co<sup>60</sup> el manejo de las barras se hace de manera remota a través de una consola y una llave de acceso, para determinar los campos de exposición se hizo la preparación del dosímetro acuoso de Fricke de acuerdo con la norma estándar.

### 2.3.4. RELACION INTENSIDAD DE DOSIS-ALTURA DE LAS FUENTES DEL IRRADIADOR GAMMA BEAM

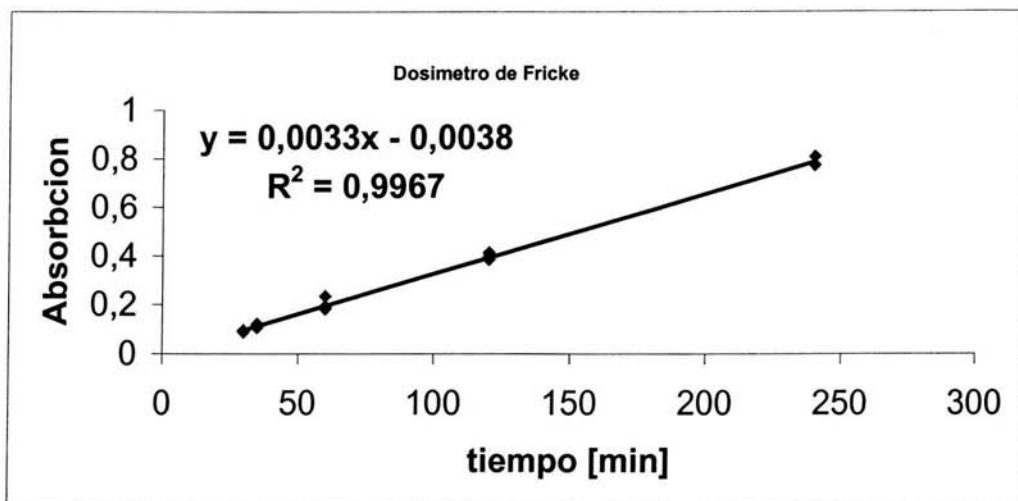
h[cm]	Dosis [kGy/hr]
45	7.732
50	6.319
60	5.427
70	3.792
80	2.045
90	1.294
100	0.862

### 2.3.5 GAMMACELL

(bajas intensidad de dosis)

Para irradiar a bajas intensidades de dosis se utilizo el irradiador Gammacell 200 fabricado por la compañía Atomic Energy of Canada, Ltd., del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Consiste de 24 fuentes de Co<sup>60</sup> colocadas en un blindaje de plomo, con una cavidad de 135 TBq en octubre de 1967. Las muestras a irradiar se colocan en una cavidad cilíndrica de 8.8 cm de diámetro y 14 de altura, que esta montada sobre un embolo de acero inoxidable que sube y se baja accionando un motor eléctrico. Las fuentes están ubicadas en un círculo concéntrico a la cavidad. La unidad tiene controles para subir y bajar el embolo manualmente o automáticamente fijando el tiempo de exposición. Dado que las fuentes de Co<sup>60</sup> no se pueden cambiar de posición, la dosis absorbida depende únicamente del tiempo de irradiación si los dosímetros son colocados en la misma posición. A continuación presentamos la grafica a partir de la cual se obtuvo la intensidad de dosis del Gammacell con dosimetría Fricke.

### 2.3.6. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL IRRADIADOR GAMMACELL



A partir de este análisis se encontró que la intensidad de dosis es de:

0.83 Gy/min.

## 2.4 Termoluminiscencia

### 2.4.1 ESPECIFICACIONES TECNICAS OPERACIONALES DEL LECTOR T.L

La instrumentación utilizada fue un lector TL Harshaw 2000 con atmósfera de nitrógeno. Para ello a los cristales se les dio un tratamiento térmico; y se introdujeron los monocristales en el irradiador Gammacell y fueron expuestos a radiación ionizante en diferentes intervalos de tiempo, inmediatamente se introdujeron en el lector TL al que se le proporcionan las siguientes condiciones operacionales:

Temperatura de precalentamiento

T=50 ° C

velocidad de calentamiento

v = 2 ° C /s

Temperatura final

T=400 ° C

El análisis de las muestras de NaCl dopado con calcio y manganeso, fue llevada a temperatura ambiente hasta 400 ° C, utilizando un lector TL Harshaw 2000. El esquema del equipo se muestra en la siguiente figura:

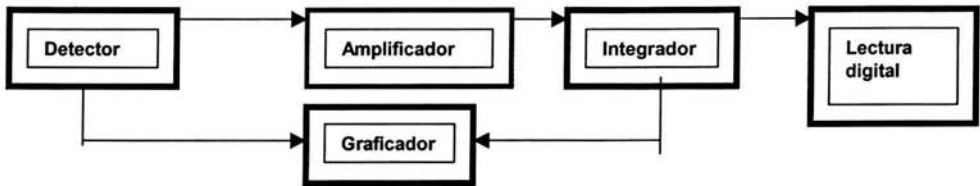


Fig. 2.3 Diagrama de bloques de un lector TL

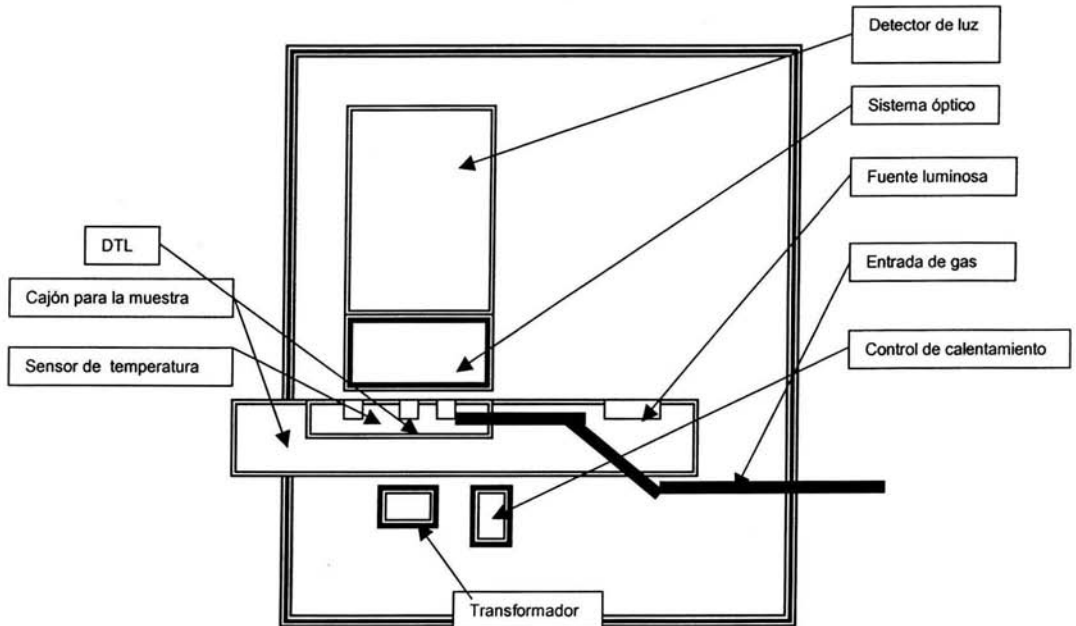


Fig. 2.4 Diagrama esquemático de un lector TL convencional equipado con plancheta de calentamiento en el cajón para muestra.

A partir de estas condiciones se observa el espectro característico termoluminiscente y las variables asociadas a este espectro son valores de carga  $q$  [C] y corriente  $i$  [A], estos son los parámetros importantes para el desarrollo de las curvas de brillo y cabe mencionar que a cada tiempo de irradiación corresponde un espectro característico.

## 2.5 ABSORCION OPTICA

### 2.5.1 Especificaciones técnicas operacionales de un espectrómetro UV-VIS Cary-100 SCAN

A continuación se describirá el método y la técnica experimental además de la instrumentación usada en la investigación y determinación de absorción óptica del sólido cristalino  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{+2}:\text{Mn}^+$ . La irradiación de las muestras se llevo a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. (aproximadamente  $22^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ atm.}$ ) en el irradiador gamma de  $\text{Co}^{60}$ , modelo Gamma beam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. En este estudio se determino experimentalmente la absorción óptica del cristal antes mencionado y para ello se utilizo un espectrómetro UV-VIS Cary 100 SCAN. Los tratamientos de crecimiento y térmicos fueron los mismos que en el método experimental de luminiscencia estimulada por calor. El intervalo de longitudes de onda del espectrómetro es de 190 a 900 nm, y permite medir densidades ópticas de 0 a 10. En el intervalo de 900 a 350 nm se utiliza una lámpara de luz UV y de 350 a 190 nm se utiliza una lámpara de luz visible.

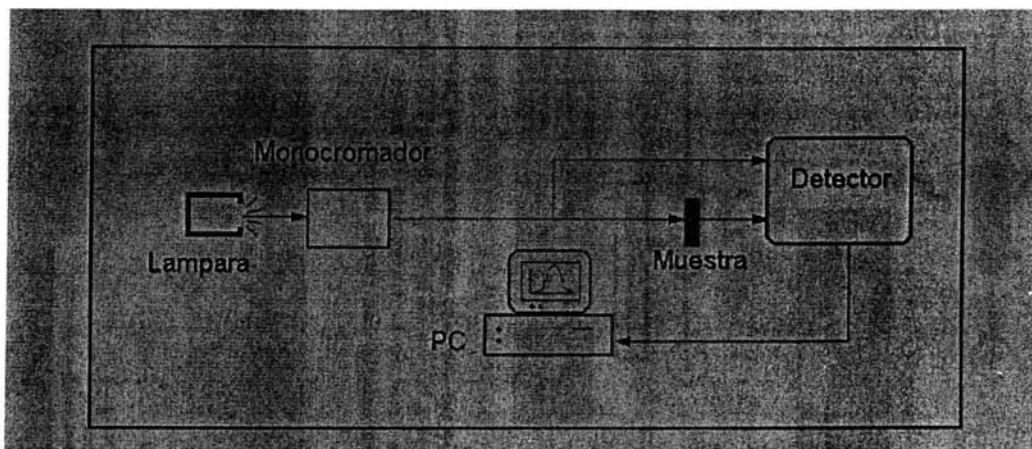


Fig. 2.5 Esquema de un espectrofotómetro



### 3.1 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL MONOCRISTAL NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> MEDIANTE LUMINISCENCIA ESTIMULADA POR CALOR.

La energía depositada por los gamma en el monocristal NaCl dopado con calcio y manganeso con las siguientes concentraciones 1% y 0.3% respectivamente, tiene efectos en la estructura interna de este sólido, ya que esta transferencia y almacenamiento energético, lo podemos cuantificar mediante la obtención de curvas de brillo a partir de un análisis de luminiscencia estimulada por calor y de curvas de coloración mediante espectroscopia y así obtener su respuesta con ambas técnicas, en un amplio intervalo de dosis. Al haber expuesto este monocristal a bajas razones de dosis (Gammacell) se puede cuantificar el daño producido (defectos) a partir de su curva de brillo, la cual es característica y única.

A continuación se presentan estas curvas a diferentes razones de dosis.

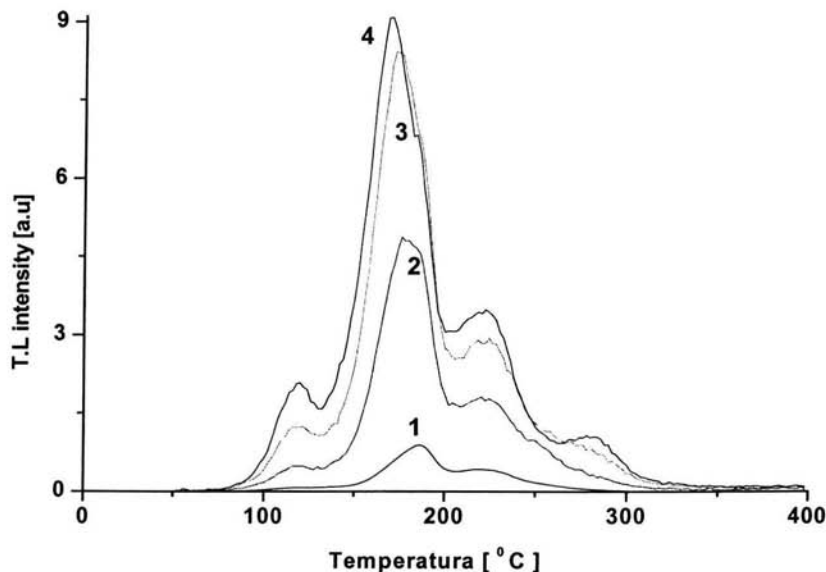


Fig. 3.1 Curvas de brillo para el cristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> t irradiación : 1) 10 2) 20 3) 40 4) 60 mín

Como podemos observar de la superposición de las curvas de brillo de la fig. 3.1 presenta 4 picos de brillo en este intervalo de temperatura y el pico de mayor intensidad ocurre a 176 °C además conforme aumenta el tiempo de irradiación el ancho del pico y altura aumenta en una razón proporcional a la intensidad de dosis. En la siguiente tabla se concentran las intensidades de los picos de las curvas de brillo anteriores. El pico de brillo de mayor intensidad luminiscente se presenta en el intervalo 150-200 °C de lo que podemos inferir es que en este intervalo hay una mayor emisión de intensidad TL del monocristal.

TABLA 3.1 PRINCIPALES PICOS DE BRILLO DEL SOLIDO CRISTALINO NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>

<i>Pico</i>	<i>Intervalos de Temperatura [°C]</i>	<i>Intensidad luminiscente [u.a]</i>
1	90-140	2.0
2	150-200	9.0
3	200-250	3.5
4	260-300	1.0

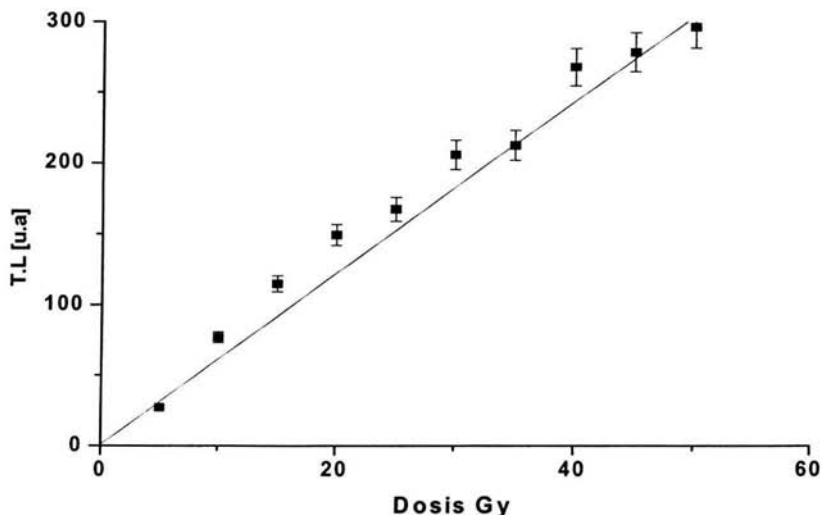


Fig. 3.2 Respuesta TL del cristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>

De la fig.3.2 se observa la respuesta T.L del monocristal ante la exposición de radiación ionizante, a bajas intensidades de dosis, el comportamiento lineal en el intervalo 0-35 Gy muestra la relación entre la producción de defectos y la intensidad de dosis, las cuales son proporcionales, por tanto este monocristal con las concentraciones de Ca<sup>+2</sup> y Mn<sup>+</sup> de 1% y 0.3% respectivamente tiene un posible uso dentro de la dosimetría termoluminiscente, cabe notar que los resultados obtenidos fueron muy reproducibles en cristales del mismo lote.

### 3.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL MONOCRISTAL NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

Curvas de Coloración a diferentes razones de dosis para el sólido cristalino NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>

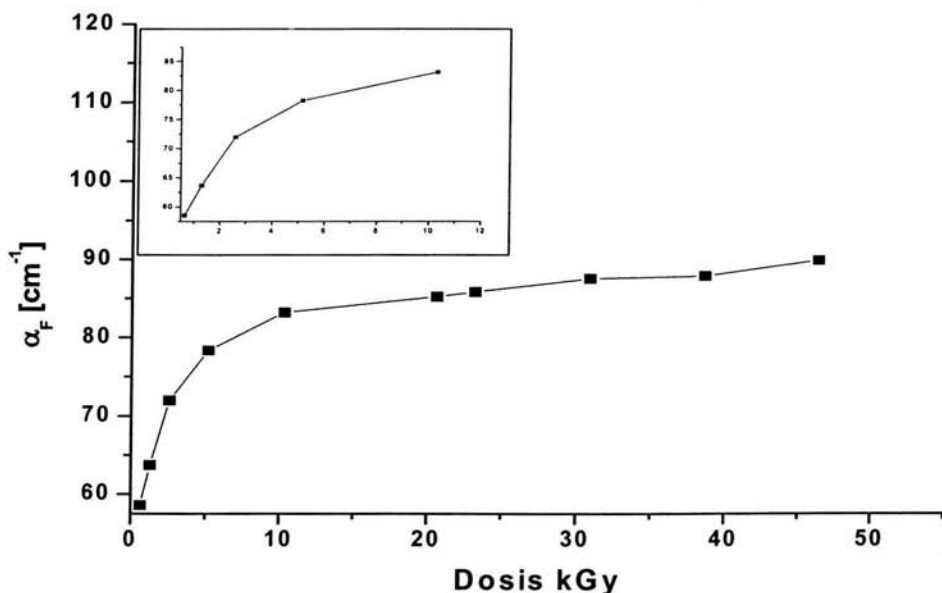


Fig. 3.3 Curva de coloración para una intensidad de dosis de 7.732 kGy/h, en la parte superior izquierda se muestra el intervalo de 0-12 Gy para el sólido cristalino NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>.

En el capítulo 1 se mencionaron las etapas características de las curvas de coloración. En la fig. 3.3 no se observan las tres etapas ya que sólo a bajas razones de dosis se dan las tres etapas, se puede observar de la grafica superior izquierda la cual representa la primera etapa y el inicio de la segunda etapa que corresponde a un rápido crecimiento en la concentración de centros F. En esta grafica se puede apreciar la tendencia lineal de pendiente pequeña de la etapa subsecuente. Las figuras 3.3 a 3.5 son curvas a diferentes intensidades de dosis, el intervalo describe el comportamiento de  $\alpha$  a dosis entre 0 y 12 Gy. La figura 3.6 es la superposición a dosis altas de las muestras son a diferentes intensidades de dosis

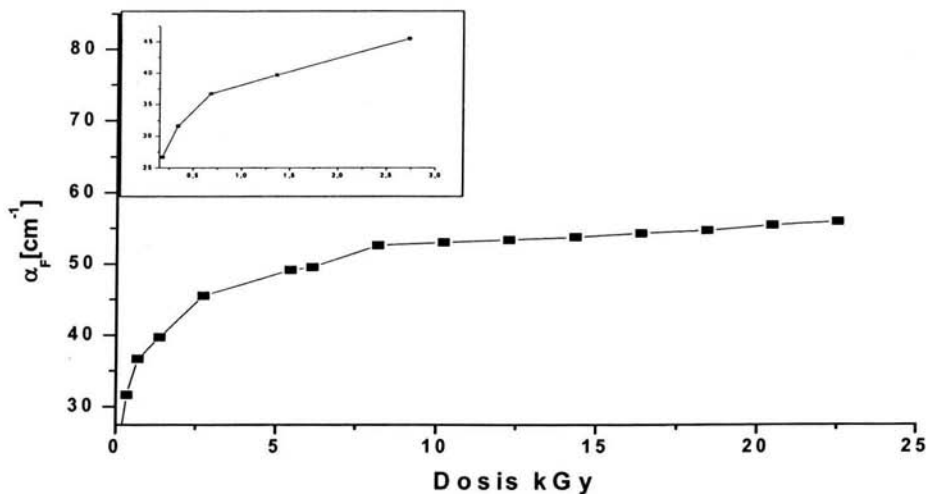


Fig. 3.4 Curva de coloración para una intensidad de dosis de 2.045 [ kGy/h ] en la parte superior izquierda se muestra el intervalo de 0-3 Gy para el sólido cristalino NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>.

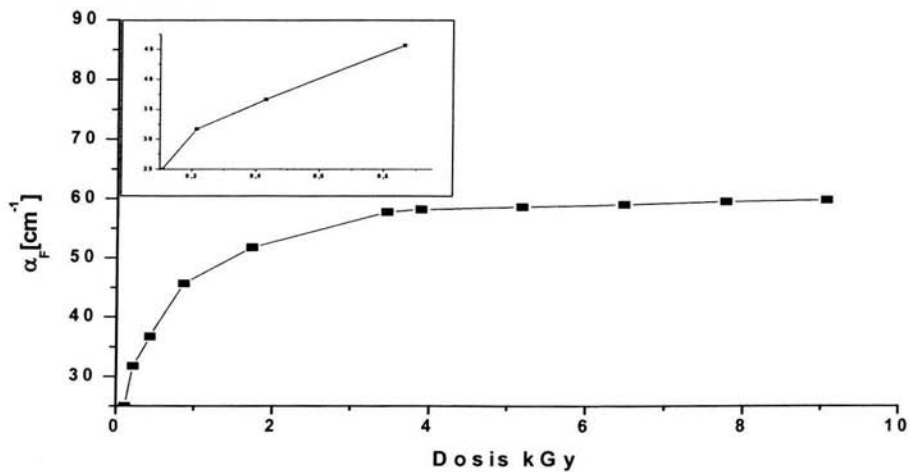


Fig. 3.5 Curva de coloración para una intensidad de dosis de 1.294 [ kGy/h ] en la parte superior izquierda se muestra el intervalo de 0-1 Gy para el sólido cristalino NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup>.

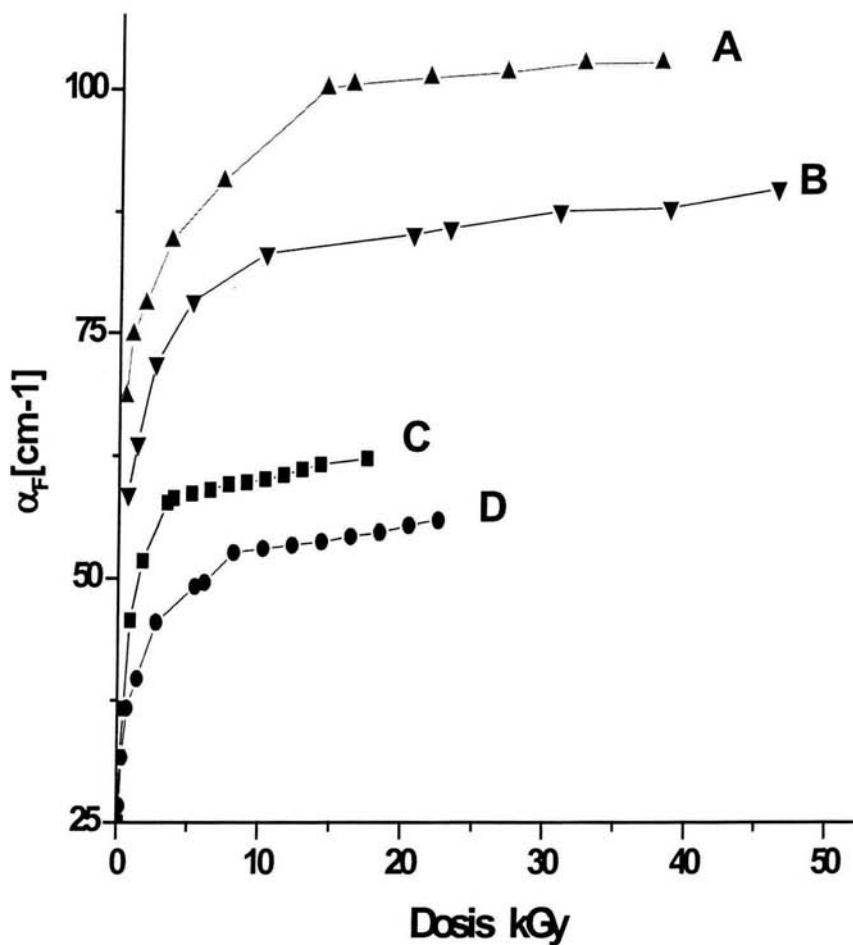


Fig. 3.6 Efecto de la intensidad de dosis en la respuesta  $\alpha$  con las dosis de irradiación  
A : 7.732, B : 5.427, C : 2.45, D : 1.294 kGy/h

El objetivo principal de este trabajo es determinar si el monocristal  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{+2}:\text{Mn}^+$  tiene propiedades dosimétricas, de las fig. 3.3 y hasta la 3.6, el comportamiento de las curvas de coloración a diferentes razones de dosis en particular de la primera etapa muestran todas estas un comportamiento lineal, en un amplio intervalo 0.862-7.732 kGy/h que para fines dosimétricos es útil ya que las exposiciones a campos de radiación con fines radiológicos, son solo de unos cuantos minutos y por ello se tiene la posibilidad de usar este monocristal con fines dosimétricos. Se encontró también que hay un efecto marcado por la intensidad de dosis; Este monocristal está dopado con  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^+$  y estas impurezas se asocian con las vacancias cationicas en pares debido a su diferencia de cargas, y los centros F se pueden asociarse con estos pares, o con las impurezas divalentes y resultarían en otro tipo de defectos, lo que redundaría en la respuesta óptica de este sólido. Además de este análisis se obtuvo la longitud de onda a la cual este cristal presenta su mayor absorbancia 460 nm.

Se estudio el comportamiento del monocristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> con las siguientes concentraciones 1%, 0.3% respectivamente, bajo irradiación gamma, (altas y/o bajas dosis). El análisis de la energía depositada por los fotones en el sólido se cuantificó utilizando luminiscencia estimulada por calor y a partir de este análisis se obtienen curvas de brillo, además de un análisis espectroscópico del cual se obtienen curvas de coloración y el número de defectos en particular (centros F) y con estas dos técnicas se valoró la posibilidad de usarlo como dosímetro, cabe mencionar que ambos análisis se hicieron a temperatura ambiente y presión atmosférica. En el capítulo 3 se presentaron las curvas de brillo las cuales consisten de diversos picos de brillo, los parámetros (*altura, temperatura, y ancho del pico*) son característicos del mecanismo, en la interacción radiación ionizante materia hay transferencia y almacenamiento de energía y a partir de estos procesos se producen defectos tales como electrones móviles, huecos, los cuales son atrapados dentro de la banda del gap del sólido, y la población de estas trampas ocupadas es proporcional a la dosis de radiación incidente, la altura de cada pico es proporcional a la intensidad de dosis, por tanto de las curvas de brillo a diferentes tiempos de exposición cuantificamos el número de defectos como función del tiempo.

Hasta este momento podemos inferir que la concentración de impurezas de Ca<sup>+2</sup> y Mn<sup>+</sup> juegan un rol importante en la respuesta de este sólido ante radiación ionizante, ya que la concentración de estos dopantes en el monocristal crea defectos los cuales impactan en la respuesta termoluminiscente (curva de brillo). Las impurezas presentes en el cristal sirven como trampas para los electrones lo que aumenta sus propiedades dosimétricas, más no es posible afirmar que el exceso de estas aumente estas características, lo que es cierto es que no debe exceder su límite de solubilidad, ya que si este se sobrepasa se formarían conglomerados y esto afectaría las propiedades de este monocristal. Las curvas de brillo de los sólidos cristalinos son únicas y características. Los centros de color son factores centrales en el proceso de luminiscencia, en particular termoluminiscencia de ahí la importancia de hacer un análisis con ambas técnicas experimentales y establecer el puente entre estas, y así poder cuantificar la respuesta ante altas y/o bajas razones de dosis del sólido cristalino en cuestión para posteriormente utilizarlo como un dosímetro.

A partir de las curvas de brillo y de la grafica en la cual se compara la respuesta luminiscente en función de la dosis podemos concluir que en el intervalo de 0-35 Gy este sólido tiene un comportamiento lineal y su respuesta es reproducible y por esto se propone como dosímetro. Por ejemplo en los tratamientos de radioterapia actuales el intervalo de exposición en particular braquiterapia es de 0-30 Gy. De las curvas de coloración podemos observar tres etapas, en la primera rápido crecimiento de la concentración de centros F, en la segunda etapa saturación de la primera y se puede aproximar mediante una recta con pendiente pequeña y finalmente de la tercera etapa un incremento en la producción de centros F. Es de particular importancia mencionar que de la fig.3.4 la cual muestra la curva de coloración a una razón de dosis de 2.045 kGy/h, se presentan las tres etapas y de la curva de coloración a la razón de dosis de 1.294 kGy/h fig. 3.6 sólo se observan las dos primeras etapas, y por tanto se requerirán tiempos más largos para poder observar la tercera etapa.

De las curvas de coloración se establece la respuesta ante radiación ionizante a altas dosis, y que por ser lineal en el intervalo 0.862-7.732 kGy/h existe la posibilidad de caracterizarlo como un dosímetro, y puede analizarse por su pico característico a 460 nm. También se observó que hay un efecto de la intensidad de dosis, por ello se tiene que tomar en cuenta para determinaciones dosimétricas. Por lo anterior podemos concluir que el monocristal NaCl:Ca<sup>+2</sup>:Mn<sup>+</sup> tiene un comportamiento lineal en un amplio intervalo de dosis.



### ECUACION DE SMAKULA

Una relación entre la medida de absorción y la concentración es deseada. Smakula encontró una simple ecuación la cual es de profunda importancia y esta será usada en la descripción de las propiedades del centro F, la cual será derivada a continuación. Mientras esto es útil Smakula tomo en cuenta la ecuación como resultado de la teoría, y uno puede igualmente considerar esta como una representación experimental con una constante ajustable, y esta necesitara futuras modificaciones en la teoría, que no se afectara en usos de trabajos experimentales. Se derivara la ecuación por el método de Rauch y Heer. La más tradicional o la más clásica derivación esta fue hecha por Seitz (1940) o por Mollwo y Ross. Asumiremos que tenemos un átomo que se encuentra en las dos ultimas fronteras de los estados de un electrón con eigenvalores  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ . La energía absorbida por unidad de tiempo en el rango de frecuencias  $\nu$  es:

$$S = \frac{8\pi^3}{3} \frac{e^2}{hc} \nu |\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle|^2 I(\nu) d\nu$$

donde  $\psi_1$  y  $\psi_2$  son las funciones de onda en los estados base y superior y

$$\nu = \frac{1}{h} (\epsilon_2 - \epsilon_1)$$

Los otros símbolos tienen un singular significado  $I(\nu) d\nu$  es la intensidad de la luz en el rango de frecuencias  $\nu$  a  $\nu + d\nu$ . La ecuación asume las condiciones de frecuencia de Bohr. En esta sección,  $\nu$  es usado en lugar de la energía eV. Los resultados pueden ser convertidos inmediatamente a los parámetros usados en los datos experimentales reportados. En la derivación de Heitler uno considera un solo átomo en el vacío infinito. Al aplicar esto una imperfección en un sólido, tendrán que ser hechas diversas modificaciones :

1. La respuesta de la absorción tiene un ancho finito. La ecuación no lo considera exactamente.
2. Reemplazaremos  $I$  por  $I_L$  la intensidad local en esta imperfección.  $I_L$  será proporcional a  $I$  y podremos escribir  $I_L = aI$ , donde  $I$  es la intensidad que cae sobre el cristal (la dispersión sobre la superficie será despreciada).
3. Aquí introduciremos la fuerza debida a un oscilador definida como:

$$f = \frac{8\pi^2}{3h} \nu m |\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle|^2$$

$$f = \frac{2}{3hm\nu} |\langle \psi_2 | \mathbf{p} | \psi_1 \rangle|^2 I(\nu) d\nu$$

donde la relación,

$$\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle = \frac{i}{2\pi m v} \langle \psi_2 | \mathbf{p} | \psi_1 \rangle$$

Se observa que  $f$  puede tener una frecuencia dependiente de  $v^{+1}$  y esta a su vez dependerá de las propiedades de el elemento de la matriz de  $\mathbf{p}$  o  $\mathbf{r}$ . Dos tipos de ampliaciones serán de interés; y ahora será considerada en detalle. El tipo simple es:

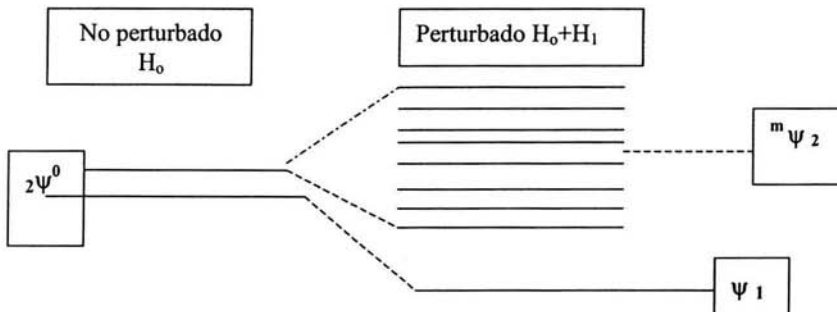
a) Los efectos de interacción entre centros asumiremos que esto es posible al partir el Hamiltoniano en 2 partes  $H_0$  y  $H_1$ .  $H_0$  es la energía del electrón en la frontera del centro, mientras que  $H_1$  describe la interacción entre centros consideremos una pequeña región del cristal el cual tiene un tamaño  $\lambda$  y este es solo una fracción de la longitud de onda luz absorbida pero tiene una gran densidad de centros. Entonces la ecuación es aplicable donde ahora  $\psi_1$  y  $\psi_2$  representan las funciones totales de onda. Cuando  $H_1$  es despreciada tiene la forma:

$$\psi_1 = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \dots \phi_N(r_N)$$

$\phi_n(r_n)$  es el estado base del n-ésimo centro y  $r_n$  es la posición del vector del vector atrapado. N-centros son considerados el estado excitado tiene la forma

$$\psi_2 = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \dots \phi_N(r_N)$$

donde  $\phi_n$  corresponde al estado excitado de una imperfección.



$H_1$  tiene un solo efecto sobre los estados base no degenerados. Sea  $\epsilon_1$  nuevo estado base de energía. Esto cambia la función de onda y el eigenvalor solo ligeramente. (esto provoca un aumento en la energía del nivel). Entonces  $\psi_2$  es degenerado,  $H_1$  puede tener un profundo efecto sobre esto. La combinación adecuada de  $H_1$  tiene efectos de funciones de onda excitadas diferentes así que los cambios de energía no todos pueden ser iguales. Esto puede producir N niveles no degenerados. Sean estas eigenfunciones e eigenvalores asociados y serán denotados por  $\psi_2^m$  y  $\epsilon_2^m$ .

En vista del gran número de estados excitados, asumimos que los  $\epsilon_2^m$  forman una densidad discreta de conjuntos. De la teoría espectroscopia estable (Van Vleck p. 137)

$$N|\langle \phi_m' | \mathbf{r}_m | \phi_m \rangle|^2 = \sum_m |\langle \psi_2^m | \mathbf{R} | \psi_1 \rangle|^2$$

donde  $\mathbf{R}$  es el vector suma de los  $\mathbf{r}$ 's entonces la expresión de la derecha se refiere al sistema total de los N-centros. Por la limitación de esta relación. Nuestro interés es entre la transición de los estados base y aquellos niveles que estén en estado excitado donde  $(1/h)(\epsilon_2^m - \epsilon_1')$  cae en la frecuencia del intervalo  $\nu_m \pm \frac{1}{2} \Delta\nu$ . La probabilidad de tal transición es proporcional a

$$\sum_{\nu_m \pm \frac{1}{2} \Delta\nu} |\langle \psi_2^m | \mathbf{R} | \psi_1 \rangle|^2$$

La relativa suma a la matriz no perturbada, la definiremos como sigue

$$g(\nu) |\langle \phi_m' | \mathbf{r}_m | \phi_m \rangle|^2 = \frac{1}{N\Delta\nu} \sum |\langle \psi_2^m | \mathbf{R} | \psi_1 \rangle|^2$$

dividiendo por N al referir a los elementos de la matriz a un solo centro, y para obtener la expresión por unidad de frecuencia g tiene las propiedades.

$$\int g(\nu) d\nu = 1$$

La ampliación puede originarse porque los son productos de funciones de onda electrónicas y funciones  $\phi$  asociadas con las vibraciones  $\chi(q)$  de la red. Como los modos normales, q de la red no son influenciados por cambios en estados electrónicos, las  $\chi$ 's no contribuyen a la ampliación del nivel y  $h\nu = \epsilon_2 - \epsilon_1$ . En la ecuación las  $\epsilon$ 's son eigenvalores electrónicos. Sin embargo las q's son afectadas por la transición de los fonones que son absorbidos o emitidos durante la absorción de un foton y esto no es considerado. Se puede reemplazar  $|\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle|^2$  de la ecuación por  $g(\nu) |\langle \phi' | \mathbf{r} | \phi \rangle|^2$ . El valor experimental de g obtenido de la absorción probablemente como resultado de la combinación de estos (a) y (b) especialmente en cristales los cuales tienen una muy alta densidad de coloración. La amplitud asociada con la absorción óptica del centro F es sin embargo principalmente del tipo b. Ahora combinaremos la información en estas (1),(2) y (3) siguiendo las ecuaciones (4.1)(4.2) y (4.3) para obtener la relación entre  $\alpha$  y  $N_0$ , la densidad de centros. Primero se considera una muy delgada lamina que tiene área unitaria y espesor  $\Delta x$ . Sea I la intensidad que cae sobre esta. Si la energía I cae sobre la primera cara por unidad de tiempo, entonces (I-S) es emitida de la segunda por unidad de tiempo, donde  $S = \alpha I \Delta x$ . entonces el cambio en intensidad es  $\Delta I = -\alpha I \Delta x$ , o

$$-\frac{1}{I} \frac{\Delta I}{\Delta x} = \alpha(\nu) = \pi \frac{e^2}{mc} a f g(\nu) N_0$$

Donde ha sido usada con las correcciones para los 3 efectos. Por la integración de  $\alpha$  sobre  $v$  se puede eliminar  $g$  y el área relativa bajo la curva al producto de los desconocidos  $a$  y  $f$ . Alternativamente uno puede suponer la Teoría de Lorentz y asumir que el producto  $\alpha_m H$  es proporcional al área bajo  $\alpha$  con un factor proporcional  $a_s$  introducido previamente. Esto deja solo una variable desconocida  $f$  tradicionalmente se usa una segunda alternativa la cual incrementa el número de suposiciones pero no afecta el número de variables desconocidas entonces el producto de  $a f$  es reemplazado por  $f$ . Estas suposiciones son importantes solo si se intenta obtener  $f$  de las  $\phi$ 's o si se uso  $f$  en problemas de emisión y así se puede ocupar el valor del oscilador forzado. Para evaluar  $a$  recalcaremos que  $I(v)$  es proporcional a  $E^2$  calculado en el centro. Este campo difiere del campo eléctrico en el vacío y dos correcciones deberán ser hechas, uno es el cambio en la velocidad de la luz en el medio y la otra debido a las inhomogeneidades en el sólido.

El vector de Poynting de una onda electromagnética es proporcional a la intensidad

$$I = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = \left(\frac{c n}{4\pi}\right) E^2$$

donde  $n$  es el índice de refracción, y  $c$  es la velocidad de la luz. En la ecuación  $E$  es el campo eléctrico en el medio. Entonces para iguales intensidades en un medio es  $1/n$  veces que la del vacío. No tomando en cuenta es hecho para distorsiones locales del centro F. Una simple suposición hecha por Lorentz es que las inhomogeneidades locales dan las siguientes relaciones entre  $E_L$  (campo local),  $E$  y  $P$  (vector de polarización).

$$E_L = E + \left(\frac{4\pi}{3}\right) P = \frac{1}{3}(2+n^2) E$$

Combinando las ecuaciones y resulta en

$$a = \frac{1}{9n}(2+n^2)^2$$

Para evaluar la constante de Smakula se puede asumir frecuencias dependientes de  $g$ . Tradicionalmente se asume que  $g$  es la Lorentziana. Teóricamente los argumentos en el espectro atómico para seleccionar  $z$  la curva Lorentziana puede no aplicar a un electrón atrapado en un cristal iónico. Existen argumentos para asumir que tiene la forma de una Gaussiana, experimentalmente la banda de absorción asociada con el centro F es solo una aproximación de la Gaussiana. Se usara la forma de la Lorentziana por razones históricas entonces esto proporciona una forma tradicional de la ecuación de Smakula. Usando  $a$  de la tabla se obtiene

$$N_o = \left(\frac{9}{2}\right) \frac{n}{(2+n^2)^2} \frac{mc}{e^2} \frac{1}{f} \alpha_m \Delta v.$$

En vista de las suposiciones  $f$  puede tomarse como la fuerza producida por el oscilador.  
En la forma de arriba es la frecuencia no esta dada en eV. Otra forma de la ecuación es

$$\alpha_m = (2/9) \frac{e}{mc} \frac{1}{\Delta v} \frac{(2+n^2)^2}{n} f N_0$$

- [1] Cruz Zaragoza E., Tesis de Maestría: Efectos de la radiación ionizante en cristales con potencial dosimétrico, ICN.- UNAM (1998).
- [2] Ramos B. S, Hernández A. J., Murrieta S H., Rubio O. J. Phys. Rev. B34, 5820 (1986).
- [3] Muñoz F. A., Cabrera B. E., Riveros R. H, Patron. J. M, Rubio O Phys. Rev. B31, 8196 (1985).
- [4] Sastry S. B. S Nuclear Tracks Vol. 10 Nos 1/2 pp. 9-20 (1985).
- [5] Soullard J. Rev. Mexicana de Física 45(4), 379-387
- [6] Schulman G. Color Center Solids Pergamon Press LTD (1963)
- [7] McKeever. Thermoluminescence of Solids Cambridge University Press
- [8] Dekker A.J. Solid State Physics Prentice Hall
- [9] Gavartin J.L. Shidovskaya E.K., Shluger A.L, and Varaksin A.N. J.Phys.:Condens.Matter 3(1991)2237
- [10] Ausin, V.and Alvarez Rivas J.L.1972a J. Phys.C:Sol. St. Phys.5,82
- [11] Jain S C and Mehendru P C (1965) J. Phys. C:Solid St.Phys.3 (1967-77)
- [12] Mahesh K. ,Weng P. S., C Furetta. Thermoluminescence in solids and its applications Nuclear Technology Publishing
- [13] Colin G. Orton Radiation Dosimetry Physical and Biological Aspect Plenum press (1986)
- [14] Kittel C. Introducción ala Física del estado sólido Tercera Edición Edt. Reverte (1993)
- [15] Profio G., Radiation Shielding and Dosimetry Wiley-Interscience publication (1979)
- [16] McKelvey J. P. Física del estado sólido y de Semiconductores Limusa (1976)
- [17] Chase H. Principles of Radiosotope Methodology Burgess Publishing Company (1967)
- [18] Markham K. Solid State Physics Supplement 8 Academic Press (1966)
- [19] Gamboa de Buen I. Tesis de doctorado: Medida de la respuesta termoluminiscente (Eficiencia y supralinealidad ) de Li F: Mg: Ti expuesto a radiación altamente ionizante. (1996) ICN-UNAM

- [20] Shoek T., Teoría de Dislocaciones y defectos I.P.N. Patronato de Publicaciones
- [21] Attix F. H. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry  
A Wiley Interscience Publication, Madison Wisconsin (1986).
- [22] Cruz Z. E., Tesis de Doctorado: Influencia de iones halogenuros en cristales mixtos  
KCl-KBr impurificados con Plomo divalente bajo irradiación gamma.  
ICN- UNAM ( 2003 )