



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería
Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

R DE MIS HIJOS
MI GRANDEZA

Caracterización de materiales dosimétricos basados en fósforos de halogenuros alcalinos y películas de diamante sintetizadas por el método de depósito por vapor químico

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencias de Materiales

P R E S E N T A

Martín Rafael Pedroza Montero

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Contenido

| | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Contenido | i |
| Lista de figuras | iii |
| Lista de tablas | vi |
| Resumen | viii |
| I Introducción | 1 |
| I.1 Antecedentes | 1 |
| I.2 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en Halogenuros Alcalinos | 5 |
| I.3 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en películas de diamante | 8 |
| I.4 Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación en halogenuros alcalinos y películas de diamante | 9 |
| I.5 El modelo de Randall-Wilkins | 12 |
| I.6 Resultados recientes relacionados con la creación de defectos y FL, TL, LOE y BO, mediante luz ultravioleta y radiación X | 31 |
| I.7 Termoluminiscencia de cristales KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ expuestos a rayos β | 37 |
| I.8 Características termoluminiscentes de cristales KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ expuestos a radiación UV | 44 |
| I.9 Objetivos y metas | 53 |
| II Materiales y Métodos | 55 |
| II.1 Cristales halogenuros alcalinos | 55 |
| II.2 Películas de diamante | 56 |
| II.3 La química del crecimiento de diamante por CVD | 60 |
| II.4 Experimentos de termoluminiscencia a temperatura ambiente | 65 |
| II.4.1 Señal de TL | 66 |
| II.4.2 Espectros de excitación de TL | 68 |
| II.4.3 Dosimetría termoluminiscente | 68 |
| II.4.4 Espectros de emisión de TL | 69 |
| II.5 Experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) | 72 |
| III Resultados y discusión | 75 |
| III.1 Termoluminiscencia, luminiscencia ópticamente estimulada y creación de defectos en cristales de KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ | 75 |
| III.2 Procesos de estimulación óptica y su relación con la curva de termoluminiscencia en KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ | 83 |
| III.3 Termoluminiscencia fototransferida en fósforos de KCl:Eu ²⁺ | 93 |
| III.4 Termoluminiscencia de películas de diamante crecidas por CVD expuestas a radiación ionizante y no ionizante | 97 |
| III.4.1 Películas de diamante depositado por el método de CVD asistida por microondas | 97 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.4.2 | Películas de diamante CVD asistida por filamento caliente (HFCVD) expuestas a radiación UV y β | 104 |
| IV | Conclusiones | 114 |
| | Trabajo futuro | 118 |
| | Literatura citada | 119 |
| | Lista de artículos internacionales y con arbitraje derivados del presente trabajo de investigación | 129 |

Lista de Figuras

| Figura | | Página |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | (a) Un hueco autoatrapado (centro V_k) y un electrón libre después de la irradiación. (b) Disociación del excitón autoatrapado. La molécula X_2 viaja en la dirección [110] siguiendo un decaimiento no radiativo del sistema e^- y V_k . (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, 1985). | 6 |
| 2 | Las transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) para el modelo simple de una trampa/un centro de TL. Este modelo también se puede utilizar en el caso de LOE (McKeever <i>et al.</i> , 1998). | 18 |
| 3 | Propiedades de la ecuación de TL de primer orden de Randall-Wilkins, (a) la variación con n_0 (b) la variación con E_t y (c) la variación con β (McKeever, <i>et al.</i> , 1998). | 21 |
| 4 | Características de la ecuación de TL de segundo orden de Garlick-Gibson, (a) la variación con n_0 (b) la variación con E_t y (c) la variación con β . Las figuras se normalizaron para dar una intensidad de 1 para una concentración $n_0=N=1$ a $b=1$ K/s y $E_t=1$ eV (McKeever, <i>et al.</i> , 1998). | 24 |
| 5 | Curvas de emisión de TL de cristales $KCl:Eu^{2+}$ y $KBr:Eu^{2+}$ expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación β a temperatura ambiente (Castañeda <i>et al.</i> , 2000). | 39 |
| 6 | Termoluminiscencia de $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuesto a 0.4 y 0.8 mGy de radiación β como función de la composición x. La irradiación se realizó a temperatura ambiente (Barboza-Flores <i>et al.</i> , 1998). | 41 |
| 7 | Desvanecimiento de la señal de TL (desvanecimiento) de cristales de composición tipo $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación β (Barboza-Flores <i>et al.</i> , 1998). | 43 |
| 8 | Espectro de excitación de TL de $KCl:Eu^{2+}$ y $KBr:Eu^{2+}$ (Pedroza-Montero <i>et al.</i> , 1999). | 46 |
| 9 | Composición espectral de la emisión de TL de $KCl:Eu^{2+}$ y $KBr:Eu^{2+}$ irradiados con luz ultravioleta a temperatura ambiente. (Pedroza-Montero <i>et al.</i> , 1999). | 48 |
| 10 | Espectros de excitación para las composiciones $KCl_{.20}Br_{.80}:Eu^{2+}$ y $KCl_{.60}Br_{.40}:Eu^{2+}$. (Castañeda <i>et al.</i> , 1999). | 50 |
| 11 | Espectro de emisión para las composiciones $KCl_{.40}Br_{.60}:Eu^{2+}$ y $KCl_{.60}Br_{.40}:Eu^{2+}$. (Castañeda <i>et al.</i> , 1999). | 52 |
| 12 | Esquemas de los tipos más comunes de reactores de baja presión para el crecimiento de películas por CVD. (a) Filamento caliente, (b) Tipo NIRIM con un reactor de plasma por microondas, (c) Tipo ASTEX con un reactor de plasma por microondas y (d) Chorro de arco DC (plasma por plasma). (Adaptado de May, 2000). | |

Lista de figuras (Continuación)

| | | |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 13 | Diagrama esquemático de los procesos físicos y químicos que ocurren durante el crecimiento de películas por CVD. (May, 2000). | 61 |
| 14 | Diagrama esquemático de los procesos que ocurren en la superficie del diamante cuando se involucra la adición de especies CH_3 y crecimiento de diamante. (May, 2000). | 64 |
| 15 | Diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las propiedades termoluminiscentes del material. El experimento puede tomar dos vertientes dependiendo de la caracterización termoluminiscente que se desee realizar. | 67 |
| 16 | Arreglo experimental para obtener lecturas de TL de muestras expuestas a radiación ionizante o no ionizante a temperatura ambiente. | 71 |
| 17 | Diagrama esquemático de un lector automático Riso. (Adaptado de Botter-Jensen, 2002) | 73 |
| 18 | Diagrama esquemático del sistema para LOE. (Adaptado de Botter-Jensen, 2002) | 74 |
| 19 | Curvas de termoluminiscencia de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} . La emisión de 420 nm se observa después de la irradiación UV por un minuto usando una lámpara de Deuterio (Pedroza-Montero, <i>et al</i> , 2000). | 76 |
| 20 | Emisión de la respuesta de LOE para KBr:Eu^{2+} y KCl:Eu^{2+} previamente irradiados por un minuto con luz UV de una lámpara de Deuterio. Los cristales se fotoestimularon con luz de 632 y 560 nm, respectivamente. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2000). | 78 |
| 21 | Comportamiento típico de la señal de LOE a temperatura ambiente. Los cristales se fotoestimularon con luz de 632 y 560 nm respectivamente. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2000). | 79 |
| 22 | Comparación de las respuestas de TL y LOE de KCl:Eu^{2+} irradiado a temperatura ambiente con una luz de 250 nm. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2000). | 82 |
| 23 | Curvas de TL para KCl:Eu^{2+} (arriba) y KBr:Eu^{2+} (abajo) expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las curvas presentan la deconvolución de los picos de acuerdo a la suposición de cuasi-equilibrio de Randall-Wilkins. Las (x) son los datos experimentales y la línea sólida el resultado del ajuste. | 84 |
| 24 | Curvas de TL para KCl:Eu^{2+} expuesto a rayos X y radiación UV de 230 nm. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2001). | 86 |
| 25 | Blanqueo óptico a diferentes tiempos de luz F para KCl:Eu^{2+} sometido previamente a radiación X. Los tiempos de blanqueo están en segundos. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2001). | 88 |
| 26 | Blanqueo óptico para los diferentes picos de TL de KCl:Eu^{2+} (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2001). | 90 |
| 27 | Curva de TL y LOE para cristales de KCl:Eu^{2+} previamente expuestos a rayos X. (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2001). | 92 |

Lista de figuras (Continuación)

| | | |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 28 | Respuesta PTTL en KCl:Eu^{2+} para distintas longitudes de onda de la luz estimuladora en un rango de 450 a 700 nm. Note que el pico de alta temperatura de la TL coincide con los máximos relativos de los picos de baja temperatura de TL cuando se emplea la luz del centro F (560 nm). (Pedroza-Montero <i>et al</i> , 2002). | 96 |
| 29 | Curvas de termoluminiscencia para películas de diamante depositado por el método de CVD irradiados con una luz UV de 250 nm por 3 horas. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2002). | 98 |
| 30 | Espectro de creación de termoluminiscencia de películas de diamante CVD irradiados con luz UV monocromada por un minuto. Los picos 1-4 corresponden a los picos 120, 220, 320 y 370 °C, respectivamente. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2002). | 101 |
| 31 | Curvas de termoluminiscencia integrada para películas de diamante CVD como función del tiempo de irradiación (240 nm). Los picos 1-4 corresponden a los picos 120, 220, 320 y 370 °C, respectivamente. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2002). | 103 |
| 32 | Espectro de excitación de la TL para diamante irradiado con UV de películas con espesores de 3, 6, 12, (MWCVD) y 180 y 500 μm (HFCVD). Las muestras fueron expuestas por cinco minutos a luz UV en el rango de 190 a 230 nm. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2003). | 105 |
| 33 | Curvas de termoluminiscencia de películas de diamante irradiado con UV de películas con espesores de 3, 6, 12, 180 y 500 μm . Las muestras se irradiaron a temperatura ambiente con luz UV en el rango de 210 a 215 nm. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2003). | 107 |
| 34 | Arriba se muestra la termoluminiscencia integrada como función de la dosis UV. Las irradiaciones se efectuaron a temperatura ambiente. En la gráfica de abajo se muestra en detalle el comportamiento dosimétrico para tiempos menores a 400 s. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2003) | 109 |
| 35 | Curvas de termoluminiscencia de películas de diamante con espesores de 6, 12, 180 y 500 μm . Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente con rayos β en un rango de 0.8 a 1500 Gy (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2003). | 111 |
| 36 | Arriba se muestra la termoluminiscencia integrada como función de la dosis β de irradiación. La irradiación se efectuó a temperatura ambiente. Abajo se presenta en detalle el comportamiento de la TL integrada para dosis β menores a 300 Gy. (Barboza-Flores <i>et al</i> , 2003). | 113 |

Lista de Tablas

| Tabla | | Página |
|-------|-------------------------------------------------------------------------|--------|
| I | Parámetros cinéticos estimados de la deconvolución de las curvas de TL. | 99 |

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DOSIMÉTRICOS BASADOS EN FÓSFOROS DE HALOGENUROS ALCALINOS Y PELÍCULAS DE DIAMANTE SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO

RESUMEN

Los procesos de luminiscencia térmica y ópticamente estimulados tanto en halogenuros alcalinos con impurezas divalentes de europio como en las películas de diamante se explican en base a la producción de defectos y los centros luminiscentes para los primeros, como en la activación de las trampas para electrón y los sitios de recombinación radiativa de los últimos. En el caso de los halogenuros alcalinos sujetos a una radiación ionizante, se observa que la formación de excitones autoatrapados (STE) son el producto de la excitación del ion halógeno o del atrapamiento de los electrones en centros V_K producidos durante el proceso de ionización del halógeno. La recombinación radiativa del excitón autoatrapado produce una luminiscencia característica, mientras que la recombinación no radiativa causa la formación de pares de centros F-H. Existe evidencia experimental que ha demostrado que en este mismo tipo de cristales expuestos a radiación no ionizante UV alrededor de 230 nm se producen defectos similares. Esta situación es interesante ya que los fotones de 230 nm (5.3 eV) no pueden crear excitones directamente, ya que este proceso se consigue con al menos 7.7 eV. El presente trabajo investiga este proceso y aporta información experimental que incluye el uso de técnicas de termoluminiscencia (TL) y luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) para caracterizarlo. En todos los casos e independientemente del tipo de radiación utilizada se encontró que la emisión provenía de la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} , caracterizada por una banda ancha centrada en 420 nm y una componente adicional en 460 nm de origen posiblemente intrínseco. Se determinó la participación de los centros F

y F_z participan en los procesos termoluminiscente y de luminiscencia ópticamente estimuladas, lográndose identificar aquellos picos de TL estrictamente asociados a los centros F (pico en 470 K para el KCl: Eu^{2+}) y F_z (pico en 370 K). Además, mediante un proceso de fotoestimulación selectiva se obtuvo evidencia de que el centro F (pico en 470 K) está directamente involucrado en el proceso de luminiscencia ópticamente estimulada. Los resultados obtenidos indican la existencia de un mecanismo común en la formación de defectos del tipo Frenkel en los halogenuros de potasio, conjuntamente con la probable existencia de un mecanismo similar al excitónico responsable por la formación de estos defectos. Respecto a los procesos luminiscentes estimulados (TL y LOE) en películas de diamante (químicamente inertes, no tóxicas, biocompatibles e insensibles al daño por radiación) sintetizadas por la técnica de depósito de vapor químico sobre sustratos de silicio, éstas exhiben respuestas TL alrededor de 418, 458 y 547 K cuando su crecimiento fue asistido por un filamento caliente mientras, que las crecidas usando una fuente de microondas como activador mostraron un pico alrededor de 585 K. En ambos casos, la conducta del pico dosimétrico exhibió dos regiones: una lineal y otra supralineal dependiendo de la dosis; además el espectro de excitación de la TL indicó que la máxima eficiencia para generar TL con luz UV se encuentra en el rango de 210-215 nm. La dependencia lineal con la dosis se obtuvo hasta 16 minutos de exposición a luz UV monocromática y hasta 300 Gy para las muestras irradiadas con rayos β . Los parámetros que caracterizan los centros de recombinación luminiscente, la energía de activación y el factor de frecuencia se determinaron de los datos experimentales a través de ajustes no lineales usando el modelo de Randall-Wilkins y se estimó que estaban en los rangos 0.13 eV - 1.7 eV y $5.44 \times 10^2 - 5.67 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$,

respectivamente. Finalmente, se puede concluir que la eficiencia TL y LOE de las películas de diamante es apropiada para su utilización como dosímetros de radiación, toda vez que el diamante es un dosímetro ideal debido a su equivalencia con el tejido humano y a su compatibilidad biológica.

Palabras clave: Defectos, daños por radiación, halogenuros alcalinos, películas de diamante, termoluminiscencia, luminiscencia ópticamente estimulada, UV, Europio.

CHARACTERIZATION OF DOSIMETRIC MATERIALS BASED ON PHOSPHORS OF ALKALI HALIDE AND DIAMOND FILMS SYNTHESIZED BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

ABSTRACT

The processes of thermoluminescence and optically stimulated luminescence in both divalent europium doped alkali halides and diamond films can be explained on the basis of the production of defects and luminescent centers for the former, and with the activation of electron traps and recombination radiative centers for the latter. In alkali halides subject to an ionizing radiation, it is observed that the formation of self-trapped exciton (STE) is the product of the excitation of the halogen ion or the electron trapping in centers V_K produced during the process of ionization of the halogen. The radiative recombination of self-trapped exciton gives a characteristic luminescence, whereas the non-radiative recombination causes the formation of pairs of F-H centers. Experimental evidence has demonstrated that for the same kind of crystals exposed to non-ionizing radiation UV around 230 nm similar defects are produced. This situation is interesting since the 230 nm photons (5.3 eV) cannot directly create excitons because this process occurs with at least 7.7 eV. The present work investigates this process and provides experimental information of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) to characterize it. In all the cases and independently of the type of radiation used it was found that emission can be ascribed to the transition $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ of the Eu^{2+} , characterized by a centered broadband in 420 nm and one additional component in 460 nm of intrinsic origin possibly. It was determined the participation of both F and F_Z centers in TL and OSL processes (peak in 470 K), identifying the TL peaks directly associated to F (around 470 K for the KCl:Eu^{2+}) and F_Z (in 370 K) centers. In addition, by a selective photostimulation, we show that F center is

also related to the process of optically stimulated luminescence. This point to the existence of a common mechanism for the formation of Frenkel type defects in potassium halides, besides the possibility of a mechanism similar to the excitonic mechanism responsible for defects formation. Regarding the stimulated luminescent processes (TL and LOE) in the CVD diamond films (chemical inerts, non-toxics, biocompatibles and insensitives to the damages radiation-caused) on silicon substrates, we found that they exhibit TL responses with peaks around 418, 458 and 547 K for the hot filament assisted grow films whereas microwave assisted grown films presented one peak around 585 K. In both cases, the films exhibited a linear and supralinear behavior as a function of the dose. Additionally, the excitation spectrum of the TL exhibits maximum TL efficiency for 210-215 UV light. The linear dose dependency was found for up to 16 minutes of monochromatic UV light and 300 Gy for beta irradiated samples. The parameters that characterize the centers of luminescent recombination, the energy of activation frequency factor were found through curve fitting using Randall-Wilkins model, in the range of 0,13 eV-1.7 eV and $5.4 \cdot 10^2 - 5.67 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, respectively. Finally, it can be concluded that the TL and LOE efficiency of diamond films are appropriated as radiation dosimeters, keeping in mind that diamond is the ideal dosimeter since it is tissue-equivalent and biologically compatible.

Keywords: Defects, damage by radiation, alkali halides, diamond films, thermoluminescence, optically stimulated luminescence, UV, Europium.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes

Los materiales KCl y KBr contaminados con Europio han sido objeto de investigaciones exhaustivas debido a sus características luminiscentes y a algunas propiedades que les permiten almacenar energía de radiaciones ionizantes y no ionizantes a las que se exponen. Estos fósforos contaminados con europio divalente emiten una luz azul fácilmente detectable (alrededor de 420 nm) cuando son adecuadamente estimulados, ya sea por medios térmicos u ópticos, y tienen la particularidad de que la intensidad de la luz emitida es proporcional a la dosis de radiación recibida. En el caso de una estimulación térmica, la señal (termoluminiscencia o TL) resulta muy sensible a la radiación ultravioleta (UV), específicamente en el intervalo de 200 a 300 nm, en la que se producen quemaduras y posiblemente cáncer de piel, (Camacho *et al*, 1988, Jaque *et al*, 1991, Aguirre de Cárcer *et al*, 1991, Diffey, 1991, Castañeda *et al*, 1996, Aguirre de Cárcer *et al*, 1998). Además se observa una respuesta similar a otros tipos de radiación ionizante tales como rayos X, α , β , y γ (Buenfil y Brandan, 1992, Meléndrez *et al*, 1996a, Meléndrez *et al*, 1996b, Barboza-Flores *et al*, 1998). Por esta respuesta luminiscente característica, estos fósforos se han propuesto para la fabricación de dispositivos asociados con técnicas de dosimetría ambiental y clínica (Nanto *et al*, 1993). Por otra parte, estos cristales se caracterizan porque los centros de color, formados después de su exposición a la radiación, pueden excitarse ópticamente con radiación visible de baja potencia emitiendo una señal luminiscente llamada luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) (Nanto *et al*, 1993, Nanto *et al*,

1999), que es proporcional a la dosis de radiación absorbida previamente y puede manejarse fácilmente en forma digital. Esta característica abre el espectro de aplicación de estos materiales en forma de películas o placas para equipos de radiografía digital médica (Sonoda *et al*, 1983), para la construcción de nuevas memorias ópticas de alta respuesta dinámica (Mori *et al*, 1988, Amemiya *et al*, 1989, Jutamulia *et al*, 1991, Nanto *et al*, 1993b, Jagannathan *et al*, 1998), así como en redes neuronales ópticas (Itoh *et al*, 1990).

Otro aspecto importante que debe considerarse en las respuestas luminiscentes del KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} es el rol que juega el europio, pues se sabe que su papel principal dentro de las matrices cristalinas es el de activar y, en algunos casos, amplificar las propiedades termoluminiscentes (TL) y de LOE. Esto proviene de la aportación electrónica del ion de europio en los procesos que involucran el atrapamiento de carga así como su recombinación radiativa. A la fecha, los procesos mediante los cuales se llevan a cabo los fenómenos anteriores no están claramente entendidos en su totalidad, ya que no incluyen un mecanismo o un modelo que explique el fenómeno luminiscente para radiación no ionizante.

El mecanismo aceptado de producción de defectos para el caso de radiación ionizante se basa en la producción de excitones autoatrapados los cuales provienen directamente de la captación de un electrón en centros de halógenos V_K o por la excitación de iones halógenos. Un subsiguiente relajamiento de estos excitones produce un par de Frenkel compuesto de un centro F y un centro H, cuya eventual recombinación mediante una estimulación térmica u óptica proporciona la señal luminiscente característica. Para el caso de radiación no ionizante, por ejemplo la radiación ultravioleta, la situación no es tan

clara y, a este respecto la formación de defectos en los cristales de KCl y KBr con europio se ha explicado en términos de un proceso de fotoionización de la impureza Eu^{2+} , que da como resultado la existencia del Eu^{3+} para este tipo de radiación (Aguirre de Cárcer *et al*, 1988). La debilidad de este mecanismo radica en que aún no se ha detectado la presencia de este ion, a pesar de que los fenómenos de luminiscencia persistente (LP), TL y LOE lo involucren como un proceso intermedio previo a la respuesta luminiscente. Aún más, el proceso de radiación UV se encuentra por debajo de la brecha de energía prohibida, por lo que no habría suficiente energía para iniciar un proceso de fotoionización. Este proceso permanece como un problema abierto y merece ser discutido a la luz de nuevos resultados.

Los fósforos estudiados en el presente trabajo incluyen al diamante, material que en las dos décadas más recientes ha cobrado una importancia dentro de diversos campos, entre los cuales se incluye la dosimetría, especialmente la que involucra aplicaciones clínicas o biomédicas. La ventaja principal de este material se debe a que su número atómico efectivo $Z_{\text{eff}}=6.0$, el cual indica la cantidad de energía absorbida por el material en un determinado campo de radiación. El número atómico efectivo del diamante es casi igual a su equivalente con el tejido humano ($Z_{\text{eff}}=7.5$), además otras de sus propiedades no menos importantes son su no toxicidad y baja reactividad, así como sus extraordinarias propiedades físicas como extrema dureza y su elevado módulo de Young. Estas notables características han atraído la atención para el empleo del diamante en aplicaciones tecnológicas que comprenden ventanas infrarrojas, disipadores de calor, sensores de temperatura, sensores de piezoresistencia, diodos y transistores (Wenner *et al*, 1998). Sin embargo, debido a su escasa disponibilidad (para la investigación científica) y su elevado precio, este material

había sido marginado de las aplicaciones dosimétricas. Recientemente se ha diseñado una nueva técnica de crecimiento económica y sencilla llamada *deposición química de vapor*, que por sus siglas en inglés se conoce como CVD. Esta técnica permite crecer rápidamente películas de diamante de diferentes tamaños sobre una variedad de sustratos, lo que también posibilita el uso de este material para la detección y cuantificación de luz UV solar; es decir, como dosímetro ambiental.

El proceso mediante el cual las películas de diamante absorben radiación ionizante y/o no ionizante para subsecuentemente emitir es similar al que se observa en los halogenuros alcalinos: la energía mueve los electrones hacia un estado metaestable donde permanecen hasta que a través de una estimulación térmica u óptica, se liberan y recombinan (preferentemente) en forma radiativa. En los procesos no radiativos el exceso de energía se absorbe por la red cristalina. Las impurezas no controladas en el proceso de crecimiento de estas películas de diamante, así como los efectos estructurales de la frontera de grano pueden tener efectos no deseados en las respuestas luminiscentes (TL y LOE) usadas para caracterizarlas. Por ejemplo, la aparición de picos de alta intensidad a bajas temperaturas (30 °C-130 °C), que contribuyen con una gran cantidad de desvanecimiento a la señal de TL y pueden modificar apreciablemente la lectura de la información dosimétrica.

I.2 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en halogenuros alcalinos

La exposición de un material a radiación ionizante desencadena un proceso que reacomoda a los portadores de carga. La irradiación con fotones de baja energía (5.3-8 eV) excita un par electrón-hueco (o excitón autoatrapado), y el hueco se localiza entre dos iones halogenuros vecinos, formando una molécula a lo largo de la dirección [110] (centro V_K) (Smoluchowski *et al*, 1971, Itoh, 1989). En esta molécula los dos iones se desplazan de sus posiciones normales, y a bajas temperaturas regresan a sus posiciones en la red vía la recombinación radiativa del electrón y el hueco, dando como resultado la emisión de luz o luminiscencia. A temperaturas más altas la separación de los iones halógenos es tal, que es posible la recombinación no radiativa y la energía cinética excedente se transfiere a la red (Itoh, 1989). Bajo estas circunstancias también es posible el inicio de una secuencia de desplazamiento a lo largo de la dirección [110] de los centros V_K y de los electrones; el desplazamiento del hueco (centro V_K) a través de la red concluye en la formación de un centro F -en estado base- al principio de la cadena de desplazamientos y la formación de un centro H al final de esta cadena de cuatro halógenos adyacentes (Itoh, 1989). En otras palabras, la secuencia de desplazamientos involucra el movimiento de una molécula X_2^- (centro V_K) en un estado excitado, lo cual requiere una energía de activación pequeña (0.02 a 0.03 eV) tal que es posible la separación del centro F y H, como se muestra en la figura 1.

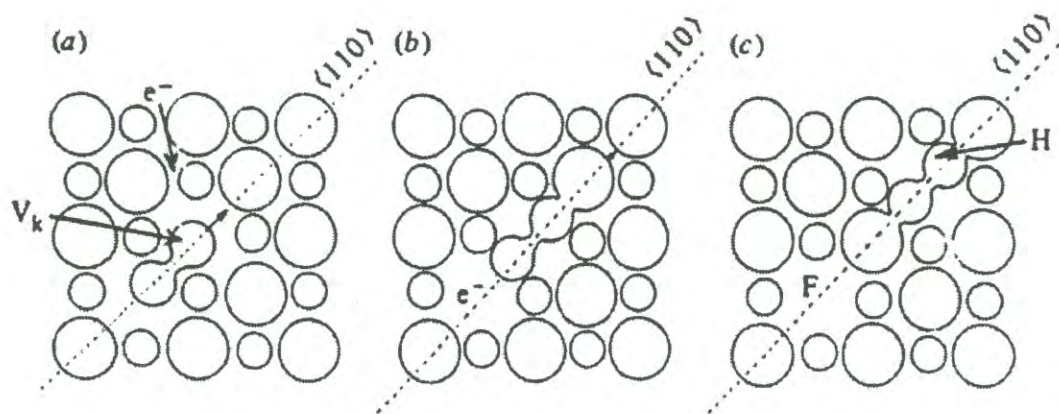


Figura 1. (a) Un hueco autoatrapado (centro V_k) y un electr3n libre despu3s de la irradiaci3n. (b) Disociaci3n del excit3n autoatrapado. La mol3cula X_2 viaja en la direcci3n $[110]$ siguiendo un decaimiento no radiativo del sistema e^- y V_k . (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, 1985).

Una vez separados, el centro H puede sufrir una difusión hacia el centro F y recombinarse produciendo luminiscencia. En ciertos casos, luego de la separación de los centros F y H puede seguir la formación de un centro F^+ (vacancia de halógeno) y un centro I (halógeno intersticial), pero no representan los productos primarios como los centros F y H (Smoluchowski *et al*, 1971).

La introducción del europio en los cristales de halogenuros alcalinos no modifica el mecanismo del atrapamiento de electrones ni huecos (Aguirre de Cárcer *et al*, 1988, Opyrchal *et al*, 1989) ya que el patrón resultante de defectos es similar para todos los tipos de radiación (Song y Williams, 1993). Adicionalmente, la presencia del europio se manifiesta en los mecanismos de recombinación ya que proporciona una forma de desexcitación aparte de la recombinación radiativa de los centros F-H en sitios regulares de la red; esto es, genera otros lugares de recombinación cerca de los dipolos Eu^{2+} -Vc (impureza-vacancia), lo cual a su vez produce centros F_Z e I_Z (son los centros correspondientes al centro F e I respectivamente pero perturbados por la presencia en su vecindad del Eu^{2+}). A temperatura ambiente los centros H son extremadamente móviles (Aboltin *et al*, 1978) y se atrapan fácilmente generando moléculas de halógeno y agregados o complejos con los dipolos de Eu^{2+} -Vc, como primeros productos.

Cuando se utiliza luz UV de energía mayor que la banda de energía prohibida (8.7 eV o cercana a 7.7 eV, la energía de producción del excitón) el proceso de creación de defectos es similar al proceso observado cuando se emplea radiación ionizante, con la particularidad de que la distribución espacial de defectos es distinta. Para energías menores a 7.7 eV, también es posible que se formen defectos. Esto ha sido claramente observado en

KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ (Aceves *et al*, 1994, Pérez-Salas *et al*, 1996, Aceves *et al*, 1998, Aguirre de Cárcer *et al*, 1998), pero no existe evidencia experimental de la fotoionización efectiva de la impureza. Sin embargo, la respuesta de TL y LOE son muy similares a las exhibidas cuando se utiliza radiación ionizante. Esto implicaría que existe un mecanismo quasi-excitónico a partir del cual se crean pares electrón-hueco para atraparse después en estados metaestables (trampas). En otras palabras, los fotones de UV no tienen la energía suficiente para iniciar un proceso de fotoionización similar al que ocurre cuando se emplean rayos X, α , β o γ , donde la impureza se ioniza y se forman centros F. En este sentido, es necesaria una explicación de los procesos originados con la radiación UV, la creación de centros F y la naturaleza de las recombinaciones radiativas cuando el cristal se estimula térmica y ópticamente (TL y LOE respectivamente).

I.3 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en películas de diamante

Recientemente se han investigado las películas de diamante sintetizadas por el método de CVD con el propósito de desarrollar un nuevo dosímetro de radiación termoluminiscente. Se ha visto que las películas de diamante (no contaminadas) exhiben una adecuada y reproducible señal termoluminiscente cuando se exponen a radiación ionizante (Furetta *et al*, 1999, Borchì *et al*, 1996, Benabdesselam *et al*, 1999, 2000a) y no ionizante (Gan *et al*, 2002, Ahn *et al*, 2002, Barboza-Flores *et al*, 2002). Esta respuesta particular de TL se relaciona directamente con las propiedades de los portadores de carga

atrapados en las películas de diamante sintetizados por el método de CVD así como con la existencia de defectos apropiados para proporcionar un mecanismo eficiente de recombinación radiativa. Así mismo las impurezas y los defectos, ya sea las creados por el proceso de radiación o los introducidos durante el proceso de crecimiento, pueden incrementar el proceso de atrapamiento de carga así como alterar el proceso de recombinación, modificando notablemente la respuesta de TL (Benabdesselam *et al*, 2000b, 2000c, Briand *et al*, 2000). Por lo tanto la calidad de las películas de CVD depositadas depende de la presencia de las impurezas y desde luego altera sus propiedades dosimétricas y de detección de la radiación (Bergonzo *et al*, 2001, Tromson *et al*, 1999). Sin embargo, también se ha demostrado que un proceso de tratamiento térmico mejora las propiedades termoluminiscentes, que incluye el desvanecimiento y su conducta dosimétrica (Marczewska *et al*, 2000).

I.4 Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación en halogenuros alcalinos y películas de diamante

La termoluminiscencia es una de las técnicas más empleadas para el análisis y la medición de la dosis de radiación a la que ha sido expuesto un sólido. En esta técnica se utiliza una fuente controlada de calor para estimular el proceso de luminiscencia. Durante la etapa de irradiación los electrones llenan las trampas (vacancias de anión) en el cristal. Cada una de estas trampas está caracterizada por una energía de activación y por una probabilidad de atrapamiento (factor de frecuencia). La aplicación de calor en un intervalo

de temperaturas determinado genera una curva que proporciona información sobre los parámetros de las trampas y sus interrelaciones (reatrapamiento, tunelaje, etc.).

La información proporcionada por la TL permite distinguir las propiedades de los defectos involucrados en el proceso luminiscente. Esto es, con ayuda de otras técnicas experimentales como la absorción óptica o el blanqueo térmico u óptico, se puede especificar la participación aislada de los defectos. En este sentido, si se relacionan la TL y los tratamientos térmicos es posible extraer datos relevantes acerca de las características asociadas a la activación de las trampas; es decir, si éstas responden a estímulos térmicos u ópticos.

En los cristales de KCl dopados con Eu^{2+} se observa una señal de TL después de exponerlos a diferentes tipos de radiación ionizante (α , β , γ , X), así como no ionizante (UV) (Meléndrez *et al*, 1996a, Castañeda *et al*, 1996). Esta señal se detecta dentro del intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta 670 K. La curva exhibe tres picos principales localizados alrededor de 370, 410 y 470 K, además de algunos otros secundarios para altas temperaturas. El primero y el segundo picos son los más importantes para los cristales irradiados con UV y usualmente se asocian con los centros F_z . El tercero, que tiene mayor intensidad en los cristales expuestos a radiación ionizante, se asocia directamente con los centros F (Aceves *et al*, 1994), ya que cuando el cristal se somete a tratamientos térmicos cercanos a esta temperatura se observa un desvanecimiento significativo en toda la señal de TL (Ausín y Álvarez Rivas, 1972).

Similarmente, para los procesos de luminiscencia persistente (que es la señal que se obtiene inmediatamente después de irradiar) se ha sugerido un origen común en los

centros F y F_Z, incluso se han desarrollado modelos que explican esta correlación (Álvarez *et al*, 2001, Opyrchal y Nierzewski, 1979).

Respecto a la LOE, nuestro grupo recientemente ha propuesto que esta respuesta luminiscente también tiene una relación con los picos termoluminiscentes y en consecuencia, con los defectos que los provocan (Pedroza-Montero *et al*, 2001, 2002). De hecho, este fenómeno que incluye la relación TL-LOE es uno de los principales resultados que ha motivado el trabajo de esta tesis y donde además se concluye que la participación de estos centros en la LOE no es directa sino a través de procesos de blanqueo óptico de los centros F.

Así pues, el análisis del espectro de emisión termoluminiscente para KCl:Eu²⁺ presenta una banda a 420 nm debida a los dipolos libres (Eu²⁺ - V_c), además de otra banda de baja intensidad alrededor de los 460 nm. Un hecho muy importante es la coincidencia de las bandas de TL y LOE antes de los 420 nm, para después mostrar un comportamiento totalmente diferente para longitudes de onda mayores. Generalmente estas diferencias se señalan con la aparición de nuevas bandas, en particular en 437 y 455 nm para muestras irradiadas con rayos X y UV respectivamente. Además, en cristales irradiados con UV estas diferencias de estructura se vuelven más marcadas conforme la temperatura aumenta. Aún más: no se ha podido explicar la presencia de una banda de emisión centrada alrededor de los 460 nm y que aparece tanto en el intervalo de bajas temperaturas como en el correspondiente a altas temperaturas.

I.5 El modelo de Randall-Wilkins

Hasta el momento, no existe una sola explicación que considere todos los procesos de recombinación mencionados anteriormente, sobre todo si se desea establecer un mecanismo que incluya tanto los electrones liberados de trampas de TL como los de las trampas de LOE. Para esto es necesario distinguir la naturaleza de los centros de recombinación (CR) que, bajo ciertas circunstancias dependen tanto de la longitud de onda estimuladora como de la temperatura a la que se realiza el experimento. Estos parámetros en la práctica no se consideran, pero en una descripción más profunda del fenómeno luminiscente estimulado es importante incluirlos porque afectan la sección eficaz de atrapamiento y por lo tanto la probabilidad de una recombinación. Además es plausible que los procesos sean un poco más complejos e involucren al menos dos CR.

Físicamente, es posible establecer un modelo de TL que describa en forma general los procesos antes mencionados. Partiendo del hecho de que la TL requiere la perturbación de un sistema en un estado de equilibrio, vía la absorción de energía externa, para alcanzar un estado excitado metaestable, es necesaria una estimulación térmica que relaje radiativamente al sistema a su estado de equilibrio original. Normalmente el resultado de esta relajación radiativa es una curva formada por varios picos luminiscentes que aparecen en ciertas temperaturas.

A fin de establecer el modelo fenomenológico antes mencionado y para que describa de una forma simple la señal TL deben hacerse las siguientes suposiciones:

- a) Todas las transiciones hacia o desde los estados localizados involucran el paso de la carga (electrones o huecos) a través de bandas deslocalizadas (es decir, no se incluyen transiciones directas entre los estados localizados).
- b) Se adopta la definición común de estados de atrapamiento cuya probabilidad de excitación térmica desde el nivel en la respectiva banda deslocalizada es más grande que la probabilidad de recombinación de las cargas atrapadas con un portador de carga libre de signo opuesto. Un centro de recombinación se define como aquél en el que la probabilidad de recombinación con un portador de carga de signo opuesto es más grande que aquélla de excitación térmica del portador atrapado. El nivel de demarcación se define como el nivel de energía al cual estas dos probabilidades son iguales. Entonces se tiene un nivel de demarcación para los electrones, E_{Dn} , y otro para los huecos, E_{Dp} .
- c) Las transiciones de los electrones de la banda de conducción ($E \geq E_c$) a trampas de electrones de energía E , para las cuales $E > E_c > E_{Dn}$, son no radiativas, emitiendo fonones. Similarmente, las transiciones de huecos de $E \leq E_v$ a trampas de huecos a $E_{Dp} > E > E_v$ son no-radiativas. Aquí, E_c y E_v son el fondo de la banda de conducción y el tope en la banda de valencia respectivamente.
- d) Las transiciones de electrones libres de $E \geq E_c$ a sitios de recombinación de huecos atrapados a $E_F > E > E_{Dp}$, o huecos libres de $E \leq E_v$ a centros de recombinación de electrones atrapados a $E_{Dn} > E > E_F$ son radiativas emitiendo fotones. Aquí E_F es el nivel de Fermi del cristal.

- e) Una vez que una trampa es vaciada, los portadores liberados no se distinguen entre ellos ni se puede conocer su origen.

Se puede escribir una serie de ecuaciones que describen el flujo de carga dentro y fuera de las bandas deslocalizadas, durante la estimulación térmica que conducirá al equilibrio del sistema:

$$\frac{dn_c}{dt} = \int_{E_{Dn}}^{E_c} p_n(E)N(E)f(E)dE - n_c v_n \int_{E_{Im}}^{E_c} \sigma_n(E)N(E)(1-f(E))dE - n_c v_n \int_{E_{Dp}}^{E_F} \sigma_{mn}(E)N(E)(1-f(E))dE \quad (1)$$

y

$$\frac{dn_v}{dt} = \int_{E_v}^{E_{Dp}} p_p(E)N(E)(1-f(E))dE - n_v v_p \int_{E_v}^{E_{Dp}} \sigma_p(E)N(E)f(E)dE - n_v v_p \int_{E_F}^{E_{Im}} \sigma_{np}(E)N(E)f(E)dE \quad (2)$$

donde $p_n(E)$ y $p_p(E)$ son las probabilidades para la excitación térmica de las trampas, dadas por $p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}$; $N(E)$ es la función de densidad de estados; $f(E)$ es la ocupación o función de llenado; n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción y n_v es la concentración de huecos libres en la banda de valencia; v_n y v_p son las velocidades térmicas de los electrones y huecos libres; $\sigma_n(E)$ y $\sigma_p(E)$ son las secciones transversales de captura para el reatrapamiento de los portadores libres; y $\sigma_{mn}(E)$ y $\sigma_{np}(E)$ son las secciones transversales de recombinación para los portadores libres. Las ecuaciones anteriores se pueden simplificar suponiendo solamente dos tipos de estados localizados –una trampa de electrones caracterizada por una energía E_t , donde $E_c > E_t > E_{Dn}$ y un centro de recombinación (un hueco atrapado) a una energía E , donde $E_{Dp} > E > E_v$.

Con las condiciones anteriores la concentración de electrones atrapados se simplifica a

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) f(E) dE \rightarrow n \quad (3)$$

la concentración de trampas vacías se vuelve

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow N - n \quad (4)$$

y la concentración de estados de huecos disponibles para la recombinación, se convierte en

$$\int_{E_{Dp}}^{E_F} N(E) (1 - f(E)) dE \rightarrow m. \quad (5)$$

Además, ya que la energía de la trampa y la energía del centro de recombinación son univaluadas, entonces σ_n y σ_{mn} son también univaluadas. Finalmente, se llega a que solamente los electrones atrapados son liberados térmicamente durante la estimulación térmica (es decir, $p_p = 0$); esto significa que $n_v = 0$. En el tratamiento utilizado la señal de TL es estimulada por la liberación de los electrones atrapados. Alternativamente, se podría suponer también que los huecos son inestables térmicamente. Sin embargo, en este caso la forma de las ecuaciones serían idénticas a las siguientes y solamente las definiciones de los términos deberían modificarse. Usando $p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}$ con estas simplificaciones, las ecuaciones 1 y 2 quedan

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} - n_c(N-n)A_n - n_c mA_{mn} \quad (6)$$

y

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad (7)$$

donde $A_n = v_n \sigma_n$ es la probabilidad de reatrapamiento y $A_{mn} = v_n \sigma_{mn}$ es la probabilidad de recombinación (ambas expresadas en unidades de volumen por unidad de tiempo). Con la misma notación se puede escribir

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N-n)A_n - ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (8)$$

y

$$\frac{dm}{dt} = -n_c mA_{mn} \quad (9)$$

de lo cual vemos que $dn_c/dt = dm/dt - dn/dt$. Además, la neutralidad de la carga dice que

$$n_c + n = m. \quad (10)$$

Finalmente, notamos que la intensidad de TL emitida durante el regreso del sistema al equilibrio está dada por

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \quad (11)$$

donde η es la eficiencia radiativa. Si todos los eventos de recombinación producen fotones y todos los fotones son detectados entonces $\eta=1$. A menos que se especifique lo contrario,

se toma el valor de $\eta=1$ en las siguientes discusiones. Las ecuaciones de la 6 a la 9 representan el sistema de ecuaciones de balance de la carga en el tiempo, a medida que la muestra se calienta (a una razón β). Estas son ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden, no lineales y en general se resuelven numéricamente. Las concentraciones n_c , n y m son dependientes del tiempo y de la temperatura, cuya dependencia entre t y T es a través de la razón de calentamiento $T=T(t)$. De hecho, n_c , n y m deben considerarse como funciones $n_c\{T(t)\}$, $n\{T(t)\}$, etc. ya que dependen de la historia del sistema. Estas son soluciones de las ecuaciones diferenciales y como tales dependen de t , T , y los valores iniciales n_{c0} , n_0 y m_0 . En las ecuaciones anteriores se han establecido algunas restricciones sobre las transiciones que se permiten durante el regreso del sistema al equilibrio y sobre los niveles de energía que están disponibles en el sistema. Este esquema simple (conocido como el modelo de una trampa y un centro) se muestra en la figura 2 y forma la base para el análisis de los fenómenos de TL. Empleando las ecuaciones 8 y 11, es posible desarrollar una expresión analítica que proporcione explícitamente una relación entre la intensidad de TL y la temperatura (es decir, determinar la forma $I_{TL}(T)$). Para el desarrollo de tal expresión, es necesario introducir algunas suposiciones, que de acuerdo a las propiedades físicas del material se pueden justificar a posteriori.

La suposición de cuasi-equilibrio es probablemente la más importante de todas:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right|. \quad (12)$$

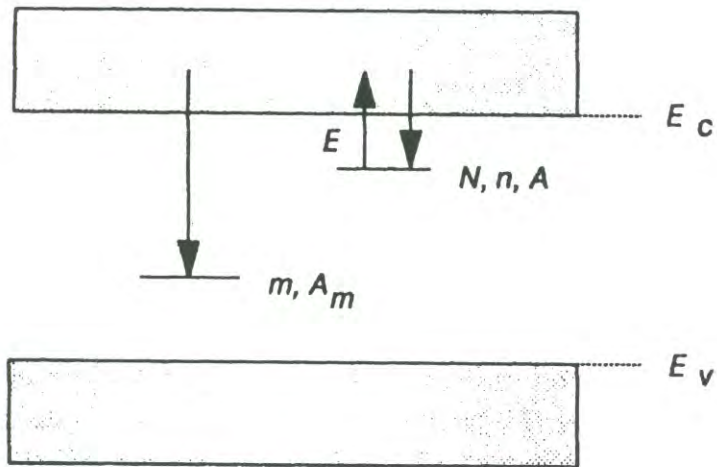


Figura 2. Las transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) para el modelo simple de una trampa/un centro de TL. Este modelo también se puede utilizar en el caso de LOE (McKeever *et al*, 1998).

Esta suposición establece que la concentración de electrones libres en la banda de conducción es cuasiestacionaria. Esta desigualdad permite una simplificación de las ecuaciones de balance (ecuaciones 6 a 9). Si se combinan considerando que la concentración de portadores libres es pequeña ($n_{c0} \cong 0$), significa que los portadores libres no se acumulan en la banda de conducción durante la estimulación térmica, por lo que:

$$-\frac{dn}{dt} \cong -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (13)$$

y entonces

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\{-E_t / kT\} m \sigma_{mn}}{[(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}]} \quad (14)$$

o

$$I_{TL} = ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{[(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}]}\right] \quad (15)$$

Las ecuaciones 14 y 15 se han denominado ecuaciones de una trampa general (GOT por sus siglas en inglés General One Trap) para la emisión de TL. En la ecuación 15 el término en paréntesis cuadrados es la probabilidad de que los electrones liberados térmicamente no serán reatrapados y la razón $(N-n)\sigma_n/m\sigma_{mn}$ es la razón de la probabilidad de reatrapamiento a la probabilidad de recombinación.

En el modelo de cinética de primer orden, Randall y Wilkins consideraron un reatrapamiento despreciable durante el período de excitación térmica, es decir que $m\sigma_{mn} \gg (N-n)\sigma_n$. Esta es una condición entre funciones $n(t)$ y $m(t)$ y aunque su validez

podiera cumplirse en el inicio del pico, existe la posibilidad de que no pueda ser válido para etapas posteriores. Bajo estas condiciones de no reatrapamiento la ecuación GOT se convierte en

$$I_{TL} = n s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (16)$$

También de la ecuación 13 se observa que $-dn/dt \propto n$, y se tiene una relación de primer orden. Integrando desde $t=0$ a t , usando una razón de calentamiento constante $\beta=dT/dt$ se produce la expresión de primer orden de Randall-Wilkins para la función $I_{TL}(T)$:

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad (17)$$

donde n_0 es el valor inicial de n a $t=0$, y θ es una variable que representa a la temperatura. Las propiedades de esta función se ilustran en la figura 3 para (a) variaciones con n_0 , para E_t y β constantes, (b) variaciones con E_t para n_0 y β constantes; y (c) variaciones con β para n_0 y E_t constantes. En la figura 3(a) la razón de calentamiento β es de 1.0 K/s, s es 10^{12} s^{-1} y E es 1.0 eV. La altura del pico varía con n_0 cuando este parámetro cambia de 2 a 8 unidades arbitrarias. (En esta figura todas las gráficas han sido normalizadas para dar alturas de intensidad igual a 1 para una concentración unitaria $n_0 = 1$). Puede observarse que la posición del pico permanece fija mientras la altura del pico (directamente proporcional al área) escala con n_0 . Esta es una característica importante de todas las curvas de TL de primer orden. Otra característica es la asimetría del pico, siendo más ancho para el lado de temperaturas bajas que para el lado de temperaturas altas.

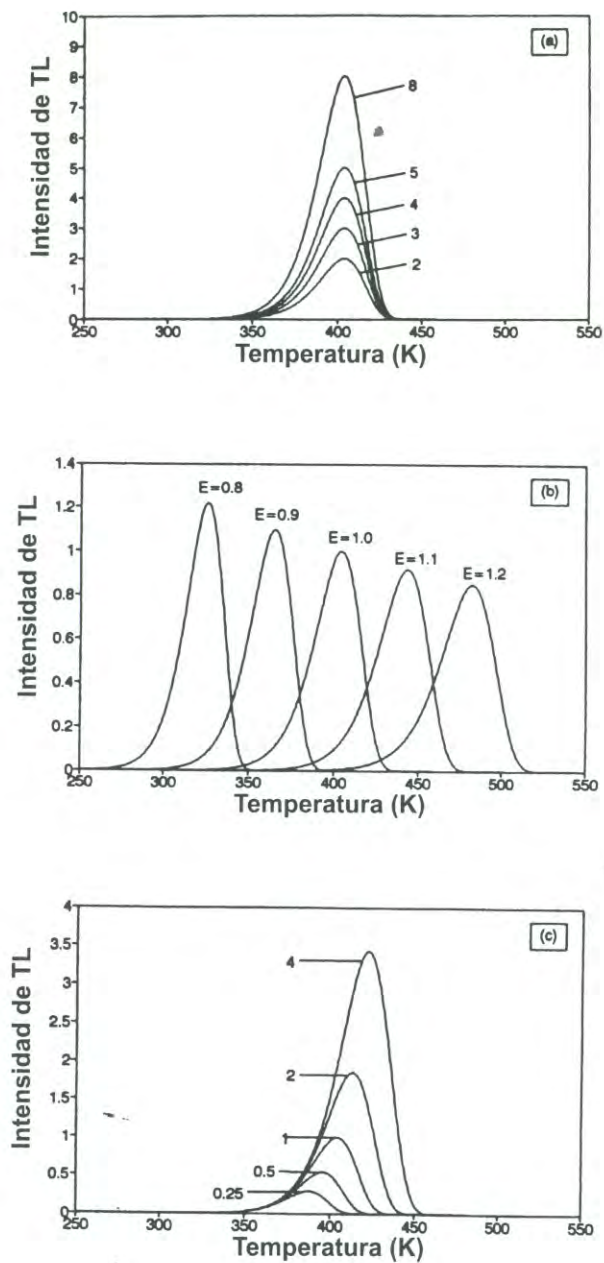


Figura 3. Propiedades de la ecuación de TL de primer orden de Randall-Wilkins, (a) la variación con n_0 (b) la variación con E_t y (c) la variación con β . (McKeever *et al*, 1998).

En la figura 3(b) n_0 está fijo en 1 y E_t varía de 0.8 a 1.2 eV. Aquí se aprecia un corrimiento del pico hacia temperaturas más altas, con una disminución en la altura y un incremento en el ancho (manteniendo el área constante) cuando se incrementa E_t . En la figura 3(c), se muestra la variación en la forma del pico y su posición como una función de la razón de calentamiento β . Cuando β se incrementa (de 0.25 a 4.0 K/s) el pico se recorre hacia temperaturas más altas y el tamaño del pico se aumenta. Además, el área del pico (sobre el eje de la temperatura) aumenta con β ; sin embargo, si se graficara como una función del tiempo el área permanecería igual cuando la razón de calentamiento cambia.

En el modelo de cinética de segundo orden (retrapamiento rápido), Garlick y Gibson consideraron la posibilidad alternativa de que dominara el retrapamiento, esto es $m\sigma_{mn} \ll (N-n)\sigma_n$. Aplicando esta igualdad a la expresión GOT conforme $N \gg n$ y $n=m$, se obtiene:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N\sigma_{mn}} \right) n^2 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad (18)$$

En contraste con el caso de primer orden la desigualdad $m\sigma_{mn} \ll (N-n)\sigma_n$ debe permanecer válida de principio a fin en el proceso de TL. Además se tiene que $dn/dt \propto n^2$ y representa una relación de segundo orden. Con la suposición adicional de que $\sigma_n = \sigma_{mn}$ la integración de la ecuación 18 da

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N} \right) s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N} \right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta \right]^{-2} \quad (19)$$

donde todos los términos mantienen los significados expresados anteriormente. Esta ecuación es la ecuación de TL de Garlick y Gibson para una cinética de segundo orden. También se puede llegar a esta ecuación directamente de la ecuación 14 usando solamente la suposición $\sigma_n = \sigma_{mn}$ tanto como $n = m$.

Las características de la ecuación 19 se ilustran en la figura 4. En la figura 4(a) se observa el cambio en el pico como una función de n_0 , para E_t y β constantes. La diferencia más evidente entre el comportamiento del pico de TL de segundo orden de Garlick y Gibson, comparado con el pico de primer orden de Randall-Wilkins, es que el pico crece (aproximadamente proporcional a n_0) y cambia a temperaturas más bajas conforme n_0 se incrementa. La ecuación 19 puede reescribirse como

$$I_{TL} = n_0^2 s' \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta N}\right)_{T_0}^T \int \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta \right]^{-2} \quad (20)$$

en la cual se ha definido $s' = s/N$ (o $s' = s\sigma_n/N\sigma_{mn}$, si $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$) como un factor pre-exponencial “efectivo” (en unidades de $s^{-1}m^3$). La ecuación 20 puede escribirse como s'' reemplazando $n_0 s'$, en la cual s'' (en unidades de s^{-1}) es equivalente (en unidades) a s en el caso de primer orden. Debido a que la posición del pico de TL depende de E_t y s (o s'') se puede ver que, para un pico de segundo orden, cuando se incrementa n_0 también lo hace s'' , lo cual causa en consecuencia que el pico de TL se recorra a temperaturas más bajas.

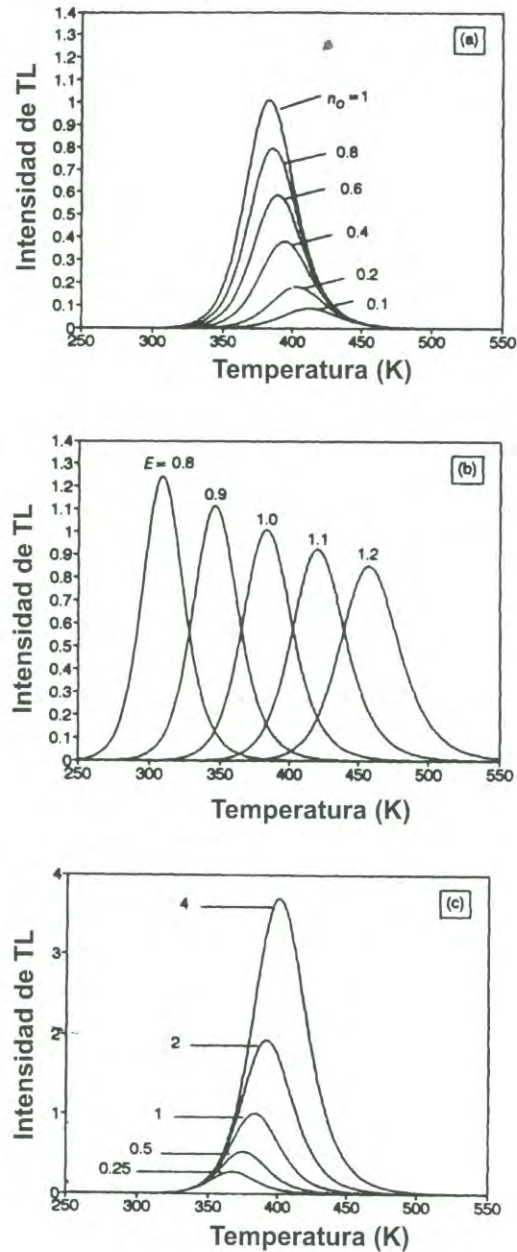


Figura 4. Características de la ecuación de TL de segundo orden de Garlick-Gibson, (a) la variación con n_0 (b) la variación con E_i y (c) la variación con β . Las figuras se normalizaron para dar una intensidad de 1 para una concentración $n_0=N=1$ a $b=1$ K/s y $E_i=1$ eV. (McKeever *et al*, 1998).

Entre las características adicionales del pico de TL de segundo orden, se encuentra que es más ancho y más simétrico que un pico de primer orden. Esto se explica considerando el hecho de que en una relación de segundo orden, de los electrones liberados que se encuentran en concentraciones significativas son reatrapados antes de que se recombinen, de forma que originan un retardo en la emisión de la luminiscencia y se observa la emisión sobre un rango de temperaturas más ancho. Los picos de primer y de segundo orden se caracterizan sobre el lado de bajas temperaturas por una función de la forma $\alpha \exp\{-E_t/kT\}$ mientras que sobre el lado de altas temperaturas el decaimiento de la TL con la temperatura es de la forma

$\exp\{-(\alpha'/\beta) \int_{T_0}^T \exp\{-E_t/k\theta\} d\theta\}$ para un pico de primer orden, y

$\left[c + (d/\beta) \int_{T_0}^T \exp\{-E_t/k\theta\} d\theta \right]^{-2}$ para un pico de segundo orden (donde α , α' , c y d son

constantes.

Las figuras 4(b) y 4(c) muestran la variación en el tamaño y la posición del pico de segundo orden como una función de E_t y β , respectivamente. Aquí se observa que para valores grandes de E_t es decir, para trampas profundas la curva de brillo se hace más simétrica y por lo tanto incluye más electrones atrapados. Además se aprecia que la TL es fuertemente dependiente de la rapidez de calentamiento β y que para valores grandes de este parámetro la probabilidad de atrapamiento aumenta.

Como ya se mencionó, otra técnica empleada para el análisis y la medición de la dosis de radiación ionizante y no ionizante a la que ha sido expuesto un material es la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).

Inmediatamente después del proceso de exposición del material a la radiación, se crean los pares electrón- hueco. Los electrones y huecos se atrapan y permanecen en estado metaestable. Los electrones localizados en dichas trampas, pueden liberarse tanto térmica como ópticamente. En el caso de liberación óptica, a través de foto-estimulación (en ocasiones luz monocromática) y a temperatura constante, los electrones atrapados pueden liberarse y pasar a la banda de conducción. La recombinación de estos electrones liberados origina la luminiscencia ópticamente estimulada. Es posible la existencia de un proceso en el que parte de los electrones liberados se reatrapan en la misma trampa de la cual fueron liberados, o en trampas distintas que pueden ser más o menos profundas que aquella de la que originalmente provienen. Para el caso de electrones liberados ópticamente y reatrapados en trampas menos profundas es posible, a través de estimulación térmica, liberar y en consecuencia recombinar estos electrones; este proceso recibe el nombre de termoluminiscencia fototransferida (TLFT). Es importante señalar que cada una de las trampas, y los electrones atrapados en ellas y en consecuencia la emisión de LOE, responden de manera distinta respecto de la longitud de onda de la luz utilizada. El fenómeno de blanqueo óptico se produce mediante la estimulación de un pico de TL en especial; el blanqueo consiste en la disminución de TL de dicho pico, causado por la liberación y recombinación de dichos electrones, selectivamente producidos por luz de

cierta longitud de onda. Esto quiere decir que los materiales fosfóricos exhiben un espectro característico de excitación de LOE y de TLFT.

Los experimentos para la detección de la emisión de LOE y TLFT requieren de excitación óptica monocromática, que puede ser de onda continua o pulsada (LOEP), tipo láser o fuentes de alta intensidad, acoplada a un sistema monocromador o un sistema de filtros para seleccionar la longitud de onda de excitación, operando en o cerca de la longitud de onda deseada. La luminiscencia es monitoreada continuamente mientras la fuente de excitación está encendida y los filtros de banda angosta se utilizan con el fin de distinguir entre la luz de excitación y la luz de emisión, así como también para prevenir la luz espuria de excitación dispersada hacia el detector, que generalmente es un tubo fotomultiplicador, detector constituido por un arreglo de diodos o CCD. Generalmente, la LOE es medida desde el instante que la luz de excitación se enciende y se presenta como una curva de decaimiento de la intensidad de luminiscencia de tipo exponencial. Una vez que todas las trampas se vacían desaparece la señal luminiscente. La intensidad de la emisión integrada (el área bajo la curva de decaimiento) se examina como función de la longitud de onda de excitación, con el objeto de obtener el espectro de excitación de la LOE correspondiente; dicho espectro es representativo y exclusivo del fósforo bajo estudio.

En algunos casos la curva de decaimiento puede observarse exponencial (exacta o aproximada). En otros casos se encuentran curvas de decaimiento claramente no exponenciales, y en algunos otros se observa un incremento inicial en la señal de la LOE como una función del tiempo de iluminación, antes del decaimiento usual. Estos

comportamientos variables sugieren una multiplicidad de los posibles mecanismos de recombinación para la producción de LOE.

En los modelos de LOE se supone el transporte de la carga excitada ópticamente a través de las bandas deslocalizadas con el fin de alcanzar el sitio de recombinación. La figura 2 muestra el modelo utilizado en el caso de TL pero que representa también el modelo más simple de LOE. En este modelo la luz estimula los electrones atrapados (concentración n) que pasan a la banda de conducción a una razón f , seguida por la recombinación con huecos atrapados (concentración m) para producir la intensidad de LOE, I_{LOE} . La ecuación de balance que describe este flujo de carga es:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (21)$$

La cual se puede derivar de la condición de neutralidad de la carga

$$n_c + n = m \quad (22)$$

Con las condiciones de cuasiequilibrio ($dn_c/dt \ll dn/dt$, dm/dt y $n_c \ll n$, m) y de reatrapamiento despreciable se tiene

$$I_{LOE} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (23)$$

La solución para esta ecuación es

$$I_{LOE} = n_0 f \exp\{-tf\} = I_0 \exp\{-t/\tau\} \quad (24)$$

En la expresión anterior, n_0 es la concentración inicial de electrones atrapados al tiempo $t=0$, I_0 es la luminiscencia inicial a $t=0$ y $\tau=1/f$ es el decaimiento constante. De aquí se observa que la intensidad inicial es directamente proporcional a la razón de excitación y el decaimiento de la señal de LOE con el tiempo es una exponencial.

Procediendo de manera similar al caso anterior, para dos trampas ópticamente activas (concentraciones n_1 y n_2 , y razones de excitación f_1 y f_2) se tiene

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (25)$$

Con la condición de neutralidad de carga $n_1 + n_2 = m$ se tiene que

$$n_1 = n_{10} \exp\{-tf_1\} \quad (26)$$

y

$$n_2 = n_{20} \exp\{-tf_2\} \quad (27)$$

y entonces

$$I_{LOE} = n_{10} \exp\{-tf_1\} + n_{20} f_2 \exp\{-tf_2\} = I_{10} \exp\left\{\frac{-t}{\tau_1}\right\} + I_{20} \exp\left\{\frac{-t}{\tau_2}\right\} \quad (28)$$

La curva de decaimiento de LOE es la suma de dos exponenciales.

Por otro lado, si la trampa es ópticamente (y térmicamente) inactiva, la intensidad de la LOE se da por:

$$I_{LOE} = n_{10} f \exp\{-tf\} - \frac{dn_2}{dt} \quad (29)$$

donde

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2) A_2 \quad (30)$$

Con la suposición $N_2 \gg n_2$ entonces $n_c N_2 A_2 \approx \text{constante}$, C . Entonces

$$I_{LOE} = n_{10} f \exp\{-tf\} - C \quad (31)$$

y la LOE se reduce en intensidad por el reatrapamiento en las trampas profundas. En el límite, cuando $t \rightarrow \infty$, $n_c \rightarrow 0$ y además $C \rightarrow 0$. Entonces C es una función del tiempo que varía lentamente.

Una aproximación alternativa supone que se permite el reatrapamiento en las trampas ópticamente activas. Para el caso de una trampa y un centro se tiene

$$I_{LOE} = \frac{n^2 f}{NR} = \frac{dn}{dt} = -\frac{dn}{dt} \quad (32)$$

lo cual se puede escribir como

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{f}{NR} dt \quad (33)$$

Después de integrar se llega a

$$I = I_0 \left(1 + \frac{n_0 f t}{NR} \right)^{-2} \quad (34)$$

Donde $I_0 = n_0^2 f / NR$. Para el caso más general donde $I = n^b f / NR$, la curva de decaimiento de LOE está descrita por

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)^{\frac{1-b}{b}} = \left(1 + \frac{n_0 f t}{NR} \right) \quad (35)$$

$$I = I_0 \left(1 + \frac{n_0 f t}{NR} \right)^{-\frac{b}{1-b}} \quad (36)$$

I.6 Resultados recientes relacionados con la creación de defectos y FL, TL, LOE y BO, mediante luz ultravioleta y radiación X.

Recientemente, como se mencionó en los apartados anteriores, los halogenuros alcalinos han sido objeto de exhaustiva investigación y análisis. El renovado interés reside, por un lado, en la necesidad de contar con una adecuada interpretación de los mecanismos de creación de defectos mediante radiación electromagnética de energía menor a la barrera de energía o banda prohibida. Actualmente existe consenso sobre el mecanismo de creación de defectos en halogenuros alcalinos expuestos a radiación ionizante, en donde el proceso inicial consiste en la creación de excitones auto atrapados (STE), los cuales se pueden formar directamente por la excitación del ion halógeno, o a través del atrapamiento de electrones en la forma de centros V_K (hueco atrapado entre dos iones halógenos) creados por efectos de ionización de los iones halógenos, con la subsiguiente generación de pares de centros F y H. La sensible técnica de termoluminiscencia (TL) conjuntamente con las de absorción óptica (AO), fotoluminiscencia (FL), de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) y blanqueo óptico (BO), han permitido detectar la formación de defectos producidos por radiación ultravioleta ($E < 5.27$ eV), muy similares a los producidos por radiación ionizante, tales como los centros F y F_Z y su relación con los procesos de atrapamiento y recombinación luminiscentes, independientemente del proceso de

estimulación de los electrones atrapados en un estado de equilibrio metaestable. Es necesario remarcar la importancia de los últimos resultados relacionados con los fenómenos de creación de defectos y su interacción radiativa, responsables por la emisión de luz en los distintos esquemas de estimulación.

En trabajos recientemente publicados (Castañeda *et al*, 2000, Pedroza-Montero *et al*, 2000, Pedroza-Montero *et al*, 2001, Pedroza-Montero *et al*, 2002), se presenta la evidencia existente sobre la naturaleza de algunos de los picos de TL en KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} y su relación con los defectos del tipo F y F_Z ; así como también el papel que juega el tipo de radiación, ionizante y no ionizante, en la generación del fenómeno termoluminiscente y de luminiscencia ópticamente estimulada. En concreto, los centros F_Z se forman más eficientemente cuando el cristal se irradia con luz UV a temperatura de 300 K. En cambio, con radiación X se crean principalmente centros F (Aceves *et al*, 1994). En ambos casos, es decir para irradiación UV y rayos X, se obtiene esencialmente la misma curva de TL excepto por la intensidad de los picos que conforman la misma. La razón de picos de TL producidos con radiación UV alrededor de 395 y 487 K, asociados a los centros F_Z y F, respectivamente, es 60 veces mayor que bajo irradiación ionizante del tipo rayos X.

Tal como se señaló anteriormente, el modelo propuesto para explicar el mecanismo de la generación de defectos en KCl:Eu^{2+} mediante radiación ultravioleta por fotones en el rango de 190-360 nm, considera la fotoionización de los centros $\text{Eu}^{2+}-V_c$ a partir del cual se forman centros del tipo $\text{Eu}^{3+}-V_c$ y atrapamiento de electrones (Aguirre de Cárcer *et al*, 1988). Este modelo carece de soporte experimental; es decir, no se ha detectado

experimentalmente el ion Eu^{3+} , de manera que la emisión de luz térmicamente estimulada (TL) y la luminiscencia persistente (LP) o afterglow (AG) no tiene su origen en un proceso de esta naturaleza, justificando la necesidad de contar con un modelo más adecuado y con un fuerte soporte experimental que explique dichos fenómenos.

La naturaleza física del proceso de recombinación se relaciona directamente con el espectro de emisión característico. Un análisis de la luz de recombinación que ocurre durante la estimulación térmica (TL) u óptica (LOE) indica que dichas emisiones están compuestas de una banda ancha, centrada en 420 nm, correspondiente a la transición dipolar radiativa T_{2g} del ión Eu^{2+} , del estado excitado $4f^65d$ al estado base $4f^7$ (Barboza-Flores *et al*, 1998, Barboza-Flores *et al*, 1999). Dicha banda de emisión de TL es similar para radiación UV y radiación ionizante del tipo rayos β ; sin embargo, un estudio más detallado de la emisión, que incluía la respuesta espectral simultáneamente con la temperatura e intensidad, demostró que la banda de emisión posee una estructura compleja, y que además depende de la temperatura (Barboza-Flores *et al*, 1999). Por otro lado, la comparación de los espectros de emisión de TL, LOE, y aún de FL, indica que éstos están formados de una estructura compleja y que, a pesar de ser similares, no son del todo idénticas (Chernov *et al*, 2001). Las diferencias pueden deberse a la participación de distintas fases o agregados de Eu^{2+} y defectos asociados, cuya participación en mayor o menor grado depende del tipo de proceso de recombinación luminiscente. Los resultados del estudio comparativo del espectro de emisión de PL, TL y LOE en cristales $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ irradiados a temperatura ambiente con luz UV y rayos X establecieron la existencia de al menos dos centros de recombinación. El primero de ellos evidentemente relacionado con

los dipolos libres $\text{Eu}^{2+}\text{-V}_c$ y pequeños agregados de éstos, centros que determinan y dominan la forma de la banda de emisión FL. En cambio, los espectros de emisión de TL dependen de la temperatura a la cual se tomen; así el espectro de emisión a las temperaturas correspondientes a cada uno de los máximos de temperatura presentes en la curva de termoluminiscencia tiene un comportamiento distinto. Los espectros de emisión de TL, LOE y FL tienen un máximo común alrededor de 420 nm; sin embargo, los espectros de emisión de la TL y LOE muestran bandas adicionales en 437 y 453 nm para cristales irradiados a temperatura ambiente con rayos X y luz UV, respectivamente. Otro rasgo característico en los espectros de emisión de TL, LOE y FL es la presencia de dos bandas, una centrada en 350 nm y otra en 440 nm, mismas que se presentan independientemente del tipo de radiación utilizada para excitar el cristal.

Los experimentos de blanqueo óptico (BO) han permitido estudiar el comportamiento del proceso de reatrapamiento y recombinación. Mediante la fotoestimulación de los cristales de KCl:Eu^{2+} irradiados previamente con rayos X, es posible estudiar el comportamiento de cada pico original de TL. Los electrones liberados ópticamente pueden, en principio, recombinarse o reatraparse en trampas de menor profundidad (o también en trampas más profundas). El proceso de desatrapamiento mediante luz es conocido como blanqueo óptico. Como se mencionó anteriormente, al proceso de reatrapamiento de electrones que provienen de trampas superficiales o de baja temperatura hacia trampas más profundas da lugar a un incremento de TL que se conoce como termoluminiscencia fototransferida (TLFT). Ambos fenómenos dependen de la longitud de onda que se utiliza para blanquear, y cada pico de TL responde de manera

distinta a la fotoestimulación. Es evidente la participación de los centros F y F_Z en el proceso de TLFT, de tal manera que la intensidad del pico de TL asociado a los centros F disminuye a expensas de que el pico de TL asociado a los centros F_Z aumenta, siendo la fototransferencia más eficiente con luz de 560 nm, precisamente la longitud de onda correspondiente a la absorción de los centros F en KCl:Eu^{2+} (Barboza-Flores *et al*, 2001, Chernov *et al*, 2001, Pedroza-Montero *et al*, 2002).

Es importante destacar que toda la información relacionada con los procesos de creación de defectos, mecanismos de atrapamiento y de recombinación se obtiene de muestras irradiadas a temperatura ambiente, y por lo tanto la TL y LOE se obtuvieron y estudiaron a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente. Teóricamente, en esas condiciones no se deben detectar centros V_K como experimentalmente se ha puesto de manifiesto, ya que tampoco estos centros se han detectado en halogenuros alcalinos contaminados con Eu^{2+} e irradiados con distintos tipos de radiación. Entonces, los efectos de la radiación a bajas temperaturas requieren de un estudio especial de carácter experimental. Investigaciones del fenómeno termoluminiscente en halogenuros alcalinos con impurezas de Eu^{2+} irradiados con luz UV en el rango de temperatura de 20-300 K (Álvarez *et al*, 2001), han arrojado información sobre el proceso de creación de defectos y recombinación a través del análisis del fenómeno de luminiscencia persistente o afterglow. Los resultados indican la existencia de un mecanismo de decaimiento no radiativo que involucra excitones (creados ópticamente) cercanos a la impureza, los cuales se estabilizan en centros del tipo F-H cercanos a dipolos $\text{Eu}^{2+}-V_c$. La curva de TL característica de cristales de KCl:Eu^{2+} irradiados con luz UV a 20 K muestra dos picos a 125 y 260 K, los

cuales fueron asociados a la liberación de centros H atrapados y su posterior recombinación con centros F_z . Experimentalmente se encontró que la dependencia de la intensidad de la emisión de la recombinación puede describirse mediante un decaimiento temporal de dos componentes, una de pendiente pronunciada ($m > 1$) y otra que decae de acuerdo a $t^{-1/2}$, emisión que está asociada a la típica emisión termoluminiscente, independientemente de la longitud de onda de excitación. La validez del modelo que explica el comportamiento de LP se basa en la suposición de que los centros H migran a través de las líneas de dislocación y, por supuesto, a la existencia de un proceso de formación de excitones como consecuencia de la excitación con luz ultravioleta. Sin embargo, existe evidencia de que los centros H se presentan a la temperatura de 42 y 52 K, por lo que surge la duda de que los centros H sean los responsables de la emisión LP cuando la muestra se irradia a 20 K.

En cuanto a la formación de excitones es pertinente comentar que en principio no se pueden formar excitones en KCl con fotones de energía alrededor de 5.3 eV, ya que esta energía se encuentra a 2.4 eV por abajo de la energía necesaria para la creación de excitones en KCl (7.7 - 7.78 eV), y 3.4 eV por abajo de la brecha de la banda prohibida en KCl. El decaimiento excitónico en la forma de defectos puede ocurrir únicamente con fotones de energía mayores a 6.7 eV (a temperatura ambiente) y con fotones de energía mayores a 7.1 eV a una temperatura de 4.2 K (Pedroza-Montero *et al*, 2004). Por lo tanto es evidente que la investigación sobre la creación de defectos en halogenuros alcalinos causados por radiación ultravioleta está plenamente justificada.

Respecto a las películas cristalinas de diamante, los procesos de atrapamiento de carga y de recombinación radiativa son similares a los que aparecen en los sistemas

cristalinos de los halogenuros alcalinos, los defectos que participan tienen una estrecha correlación con el método de crecimiento que se empleó para crecer la película. Estos defectos pueden, a través de tratamientos térmicos, afectar favorablemente la respuesta termoluminiscente y sus propiedades dosimétricas (Bergonzo *et al*, 2001, Tromson *et al*, 1999 y Marczewska, *et al*, 2000). En este punto, es importante mencionar que ya se ha realizado dosimetría UV en estos cristales a través de la medida de corrientes estimuladas que aparecen en las películas cuando se exponen a luz UV. (Gonon, P., 1997). Sin embargo, a pesar de otros estudios que involucran campos de radiación tan variados como electrones, rayos γ , β y X, (Borchi *et al*, 1996, Furetta *et al*, 1999, Borchi *et al*, 1999 y Benabdesselman *et al*, 1999), no existe un modelo que describa la cinética de recombinación en forma general ni los procesos de transferencia y atrapamiento de carga que se efectúan en estas películas de diamante.

I.7 Termoluminiscencia de cristales KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a rayos β

Los trabajos realizados en relación a las características termoluminiscentes de los cristales de KCl y KBr dopados con europio han coincidido en que tales características, así como la respuesta lineal de la señal de TL con las diferentes dosis de radiación a las que se exponen dichos materiales, les provee de propiedades que los hace buenos candidatos a detectores y dosímetros de radiación ionizante. En este sentido, es de esperarse que una combinación de estos dos cristales (KCl y KBr) produzca un nuevo material con características similares o mejores, susceptible de aplicaciones en dosímetros de radiación

ionizante. Además, el estudio termoluminiscente de estos materiales brinda información muy importante sobre los centros de atrapamiento y recombinación a través de las características de la emisión de luz debido al calentamiento del cristal cuando es irradiado a temperatura ambiente. En la figura 5 se muestran las curvas tridimensionales que relacionan la señal de TL, la temperatura de calentamiento a la que se excitan las trampas y la longitud de onda de la emisión de luz, para las componentes KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} , expuestas a radiación β , que son las componentes extremas de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Eu}^{2+}$ con $x=0$ y $x=1$, respectivamente.

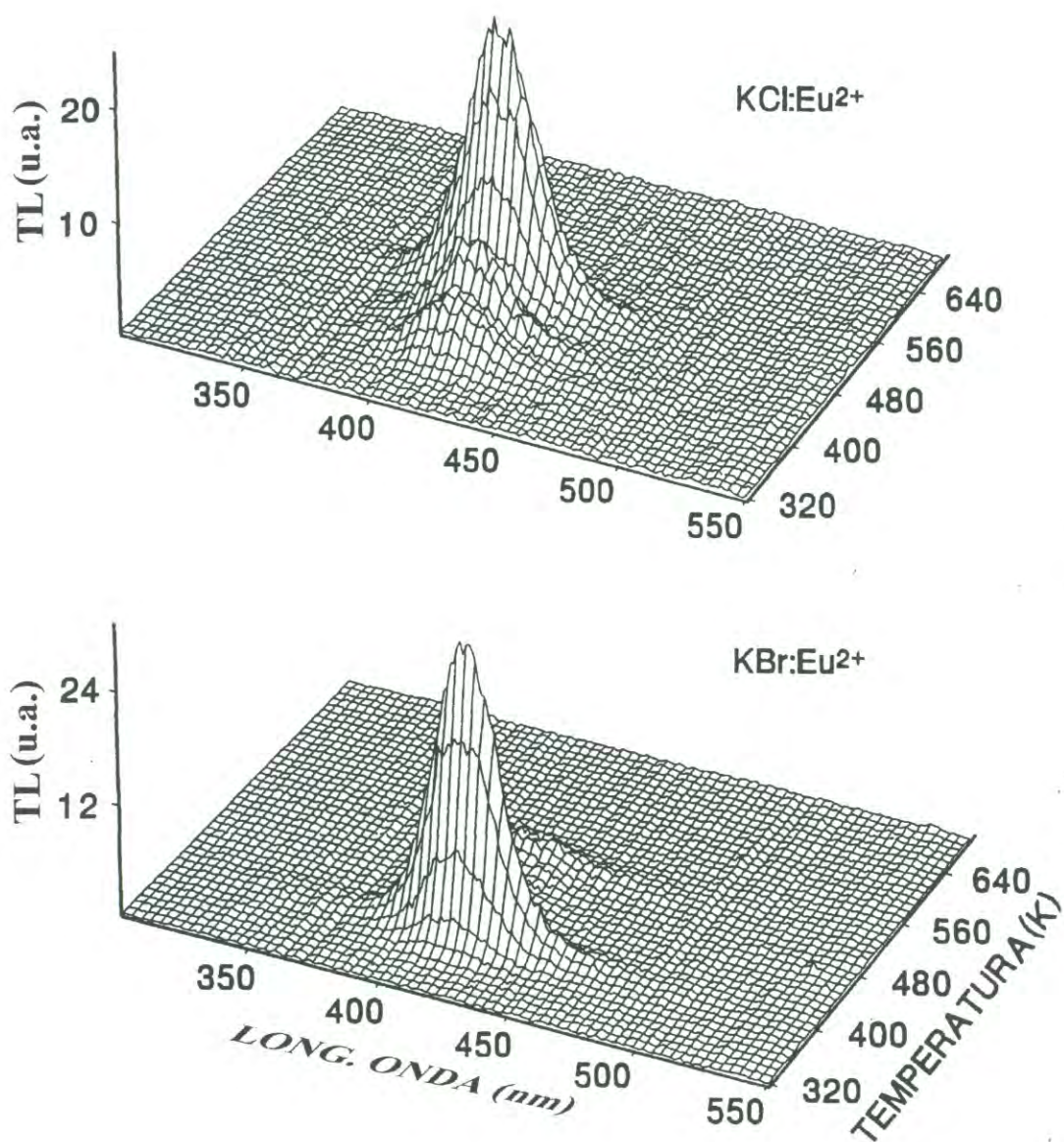


Figura 5. Curvas de emisión de TL de cristales KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación β a temperatura ambiente (Castañeda *et al*, 2000).

El comportamiento de la respuesta TL para KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} es del mismo tipo que el observado a distintas composiciones del cristal mixto. La dosis de irradiación utilizada en estas medidas es de 1 mGy.

La emisión de TL que presentan estos materiales es similar a la observada cuando se exponen a rayos X y luz ultravioleta de alta energía (200 nm) (Aceves *et al* 1994, Pérez-Salas *et al* 1996). No solamente coinciden en la posición de los picos de emisión de TL sino también en las curvas de TL características, con picos localizados en 384 y 487 K (que no se muestran), los cuales están relacionados con la existencia de electrones atrapados en forma de centros F y F_Z . Sin embargo, la diferencia más notable entre las curvas de TL obtenidas mediante radiación ionizante y no ionizante es su mayor intensidad para el caso de radiación ionizante. En cuanto a la emisión de TL, ésta corresponde a la transición del ion Eu^{2+} de $4f^6 5d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ que consta de una banda ancha centrada en 427 nm mencionada en la sección anterior.

El comportamiento de la señal TL con la composición de la muestra para cierta dosis de radiación β se presenta en la figura 6. Se observa una disminución de la TL en las composiciones intermedias y un valor mínimo para $x=0.60$ respecto de los valores extremos de la composición. Resulta interesante la comparación del resultado anterior con el comportamiento de la TL de estos mismos materiales pero irradiados con UV (230 nm); en este caso, al contrario, se obtiene una mayor eficiencia de TL para composiciones intermedias (Castañeda *et al*, 1996).

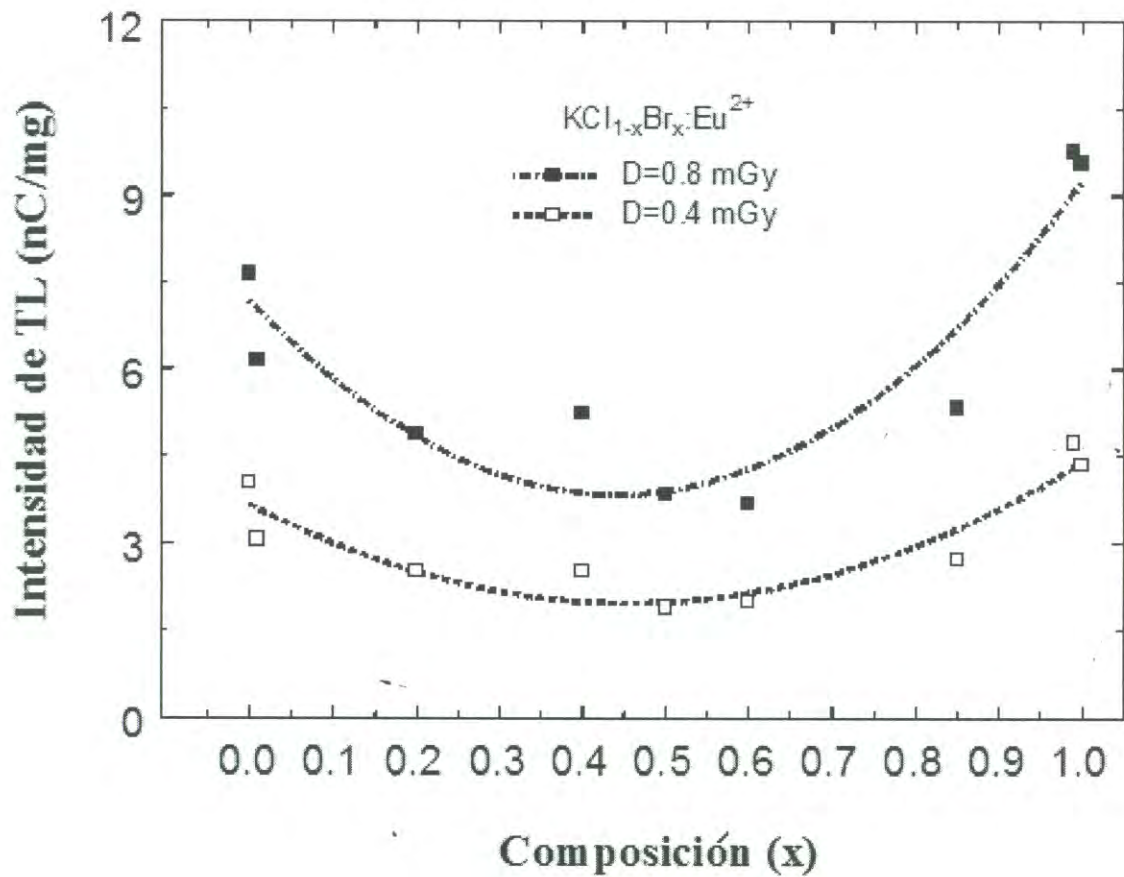


Figura 6. Termoluminiscencia de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ expuesto a 0.4 y 0.8 mGy de radiación β como función de la composición x . La irradiación se realizó a temperatura ambiente (Barboza-Flores *et al*, 1998).

Además, se debe considerar que la eficiencia cuántica del ion de Eu^{2+} en estos mismos cristales muestra también un mínimo precisamente para composiciones intermedias. La disminución de la eficiencia cuántica luminiscente del Eu^{2+} observada en $x=0.60$ puede ayudar a explicar la disminución de TL para composiciones intermedias en el caso de radiación β . Además de considerar el incremento de vacancias en estas composiciones medias, que pudieran contribuir con trampas competitivas no radiativas que se activan con este tipo de radiación.

El desvanecimiento de TL integrada, es decir, el desvanecimiento de la señal de TL con respecto al tiempo se presenta en la figura 7. El tiempo que se considera es el período entre el término de la irradiación y el inicio del calentamiento de la muestra. La señal decae muy rápidamente en los primeros segundos (10-20 s) independientemente de la composición del cristal. Casi todas las composiciones presentan un comportamiento similar en los siguientes 80 a 100 s, excepto para KBr:Eu^{2+} y KCl:Eu^{2+} . El desvanecimiento mayor lo exhiben los cristales anteriores; sin embargo, puede notarse que para la composición $x=0.99$, la señal cambia bruscamente, debido posiblemente al efecto de la pequeña cantidad de iones de Br^- que es suficiente para estabilizar el desvanecimiento de TL al mismo tiempo que aumenta la eficiencia de TL respecto de KBr:Eu^{2+} . Esto significa que los iones de Br^- podrían actuar como trampas más eficientes que los iones de Cl^- en los cristales mixtos. Estas trampas de Br^- serían más eficientes para estabilizar a los defectos provocados por la radiación.

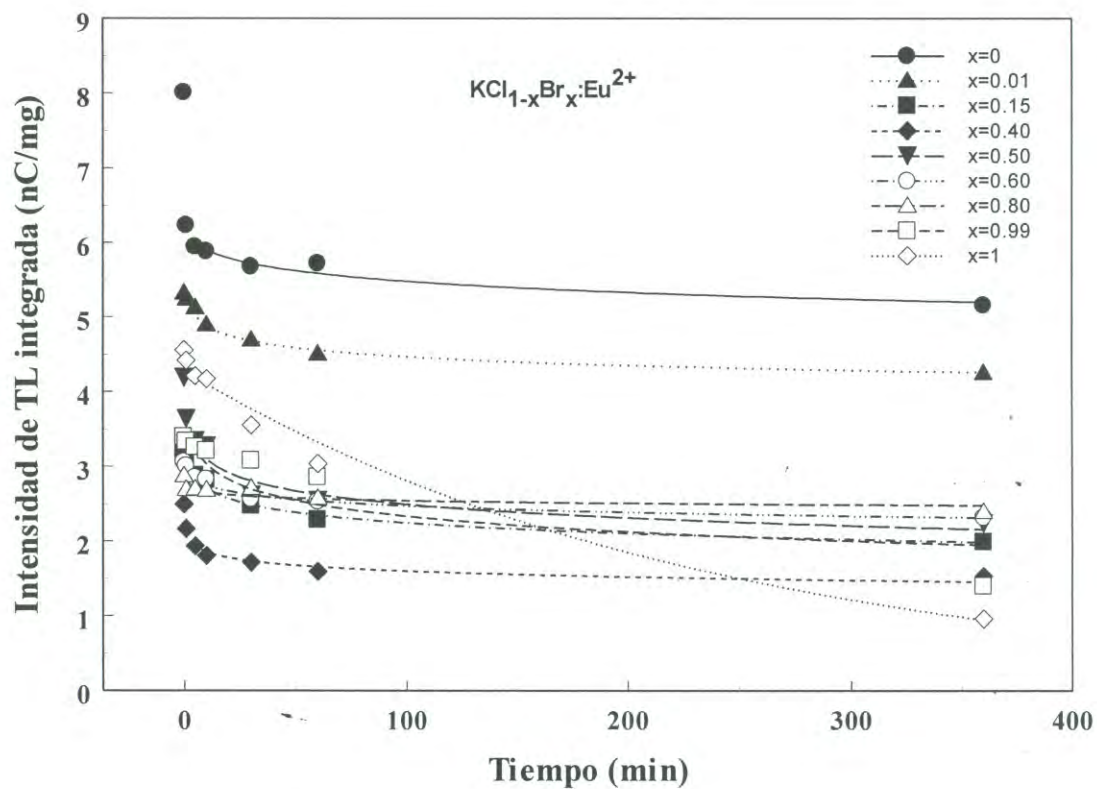


Figura. 7. Desvanecimiento de la señal de TL (desvanecimiento) de cristales de composición tipo $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación β (Barboza-Flores *et al*, 1998).

Por otro lado, la TL integrada como función de la dosis de radiación es lineal, esto es la señal TL es proporcional a la dosis recibida en un rango alrededor de 1.5 mGy de radiación β para todas las composiciones, excepto para las composiciones extremas donde se observa un comportamiento no lineal (no proporcional) para dosis mayores a 1.5 mGy.

I.8 Características termoluminiscentes de cristales KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a radiación UV.

Las curvas TL en cristales de KCl y KBr dopados con europio e irradiados con radiación UV (200-300 nm), son muy similares a las obtenidas cuando esos mismos cristales se exponen a radiación ionizante del tipo β excepto que las intensidades de los picos difieren, con la particularidad de que la temperatura de los picos de TL producidos con radiación de 200 nm coinciden con los producidos con radiación ionizante de alta energía (190-200 nm), aunque la intensidad de los mismos es mucho menor para el caso de radiación UV (Aceves *et al*, 1994, Pérez-Salas *et al*, 1996, Castañeda *et al*, 2000). La similitud de la curva TL sugiere la existencia de un proceso de creación electrón-hueco, muy parecido al caso de creación de defectos mediante radiación ionizante. Aunque también es claro que el proceso de creación de defectos no es exactamente el mismo, debido a que en el caso de radiación no ionizante la energía es insuficiente para crear un excitón (7.7-8.7 eV). Sin embargo, la existencia de las trampas y centros de recombinación que produce la TL es muy similar (Barboza-Flores *et al*, 1999), lo cual se deduce del análisis de la respuesta espectral de las emisiones termoestimuladas, que exhiben siempre

una curva de emisión amplia (300-520 nm), centrada en 420 nm y corresponde a la emisión de la impureza Eu^{2+} . El análisis de las emisiones termoluminiscentes muestra la existencia de al menos otro centro de recombinación distinta a la de Eu^{2+} -Vc, debido a la presencia de otras bandas localizadas en el lado de baja energía del espectro de emisión (Chernov *et al*, 2001).

La figura 8 muestra el espectro de excitación de TL a temperatura ambiente en el rango de 190 a 250 nm para cristales de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} . Este espectro es una herramienta importante para determinar la energía (en este caso en que longitud de onda) que produce una mayor señal termoluminiscente; En este sentido, la mayor o menor eficiencia termoluminiscente está asociada a la capacidad del material de generar pares electrón-hueco, como consecuencia de la exposición previa a la radiación. Estos pares se atrapan y se estabilizan alcanzando un estado metaestable. Los máximos de las bandas emisión para estos cristales están situadas en 225 nm para KCl:Eu^{2+} y entre 200 nm y 232 nm para KBr:Eu^{2+} . Por lo tanto, el máximo de la generación de daños para ambos cristales se obtiene para 200–230 nm. Es interesante notar que este intervalo coincide con la banda de alta energía del espectro de absorción del Eu^{2+} en cristales de KBr y KCl (Aguirre de Cárcer *et al*, 1991, Aceves *et al*, 1994, Castañeda *et al*, 1996).

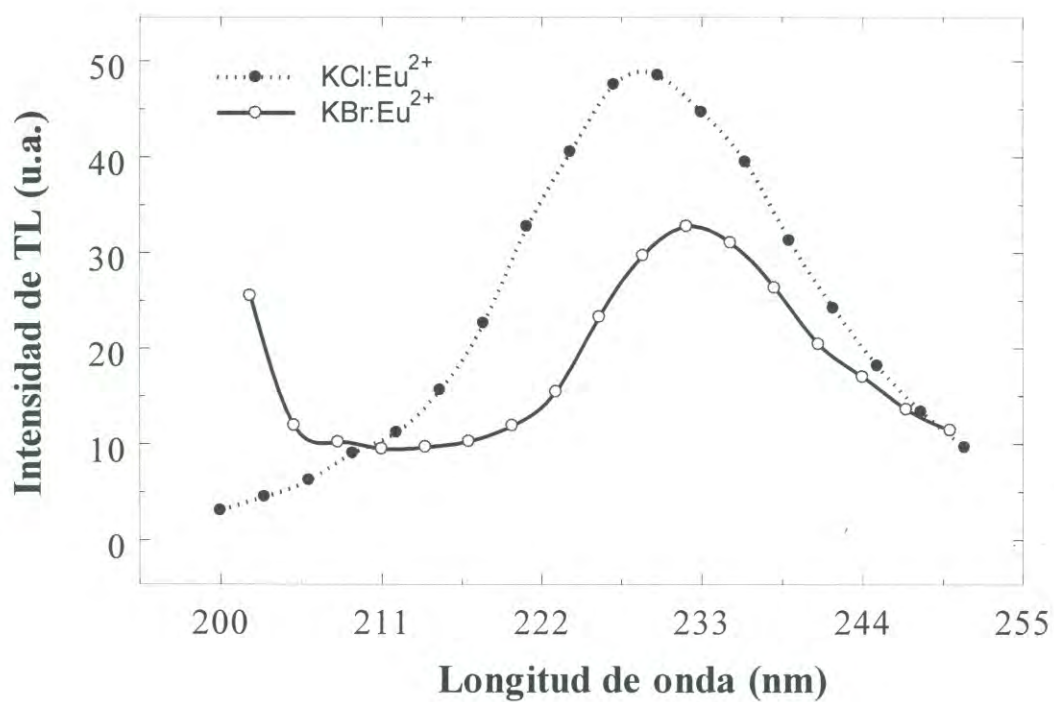


Figura 8. Espectro de excitación de TL de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ (Pedroza-Montero *et al*, 1999).

La figura 9 muestra la respuesta espectral de la luz de TL emitida para muestras de KBr:Eu^{2+} y KCl:Eu^{2+} irradiadas 5 y 60 s, respectivamente, donde la irradiación se realizó sin monocromador debido a un bajo nivel de señal. Aquí se aprecia que la banda de emisión está centrada alrededor de 427 nm, asociada a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} , lo cual indica su participación en el proceso de termoluminiscencia (Castañeda *et al*, 2000). El resultado anterior también coincide con el espectro de emisión de TL para estos mismos cristales cuando se exponen a radiación β y se miden a temperatura ambiente (Barboza-Flores *et al*, 1998). Recordemos que el espectro de emisión está directamente relacionado con los procesos de recombinación responsables de la emisión termoluminiscente; entonces, el presente resultado señala la posibilidad de un mecanismo de recombinación común. Sin embargo, con la información aquí obtenida no es posible definir con precisión los mecanismos que producen tal luminiscencia.

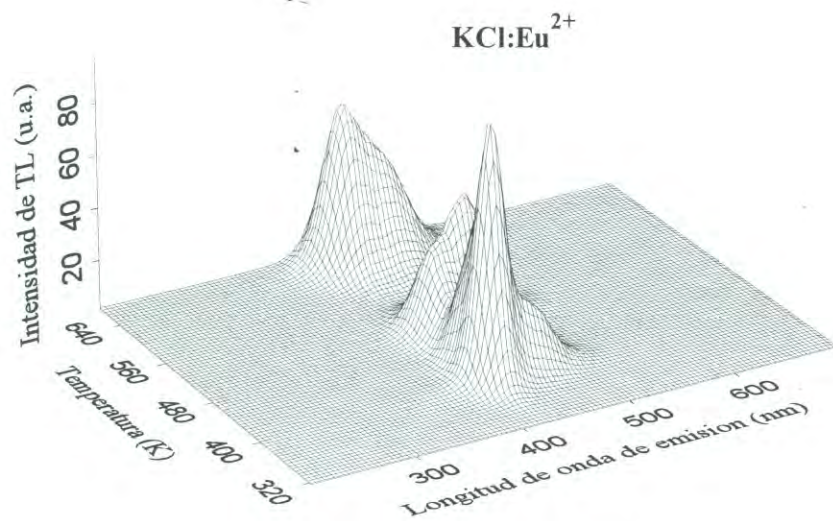
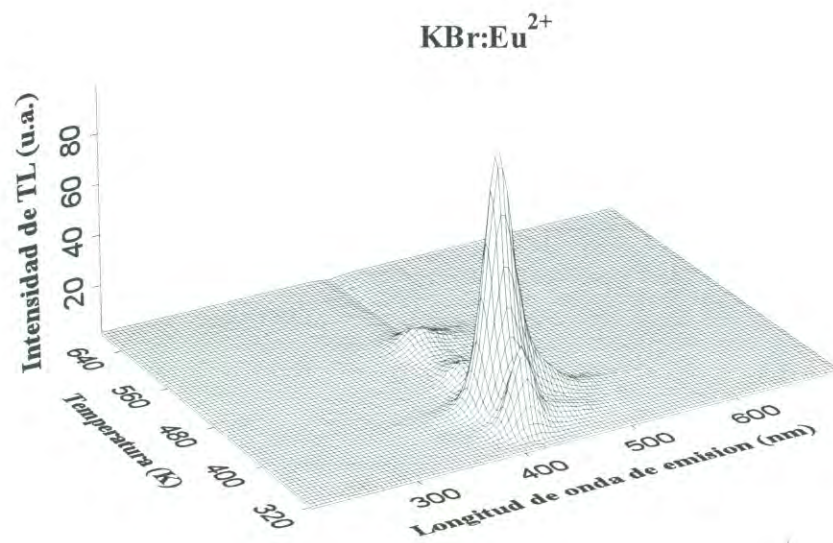


Figura 9. Composición espectral de la emisión de TL de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta a temperatura ambiente. (Pedroza-Montero *et al*, 1999).

La figura 10 muestra el espectro de excitación de TL correspondiente a los cristales $\text{KCl}_{20}\text{Br}_{80}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{60}\text{Br}_{40}:\text{Eu}^{2+}$ irradiados un minuto a temperatura ambiente (Castañeda *et al*, 1999). El eje de las longitudes de onda corresponde a la longitud de onda de irradiación, no de emisión de TL como en algunos de los casos vistos en secciones anteriores. Los espectros muestran una estructura diferente de la TL en el rango de temperaturas de 300-550 K; sin embargo, las bandas de TL observadas en ese mismo rango de temperaturas son muy similares a aquéllas que se encuentran en cristales $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, respectivamente. Por otro lado, el desvanecimiento termoluminiscente es fuerte sobre todo para aquellas muestras con mayores proporciones de KBr. Es importante notar que la eficiencia de TL correspondiente a 230 nm presenta un valor mayor para la composición $\text{KCl}_{40}\text{Br}_{60}:\text{Eu}^{2+}$, que es precisamente una de las composiciones donde la eficiencia cuántica del Eu^{2+} es menor, como se anotó en la sección anterior (Muñoz *et al*, 1998). El máximo de la eficiencia cuántica y TL para composición $x = 0.60$ coincide también con la ocurrencia de un máximo de formación en el número de vacancias de anión y de catión observada en matrices mixtas (Béniere *et al*, 1994).

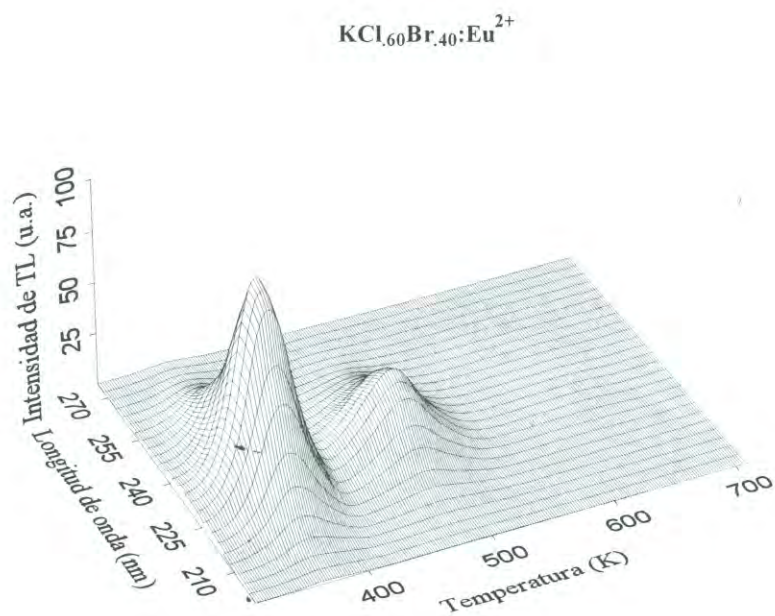
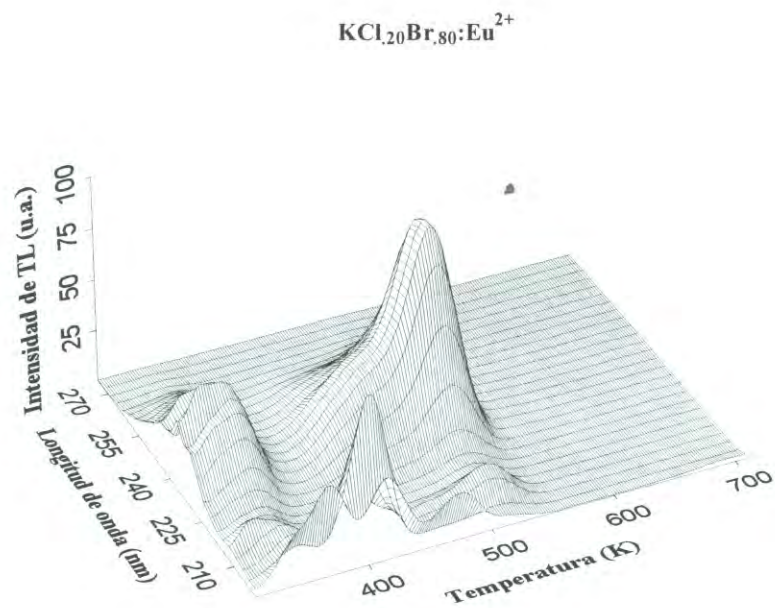


Figura 10. Espectros de excitación para las composiciones $\text{KCl}_{.20}\text{Br}_{.80}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$. (Castañeda *et al*, 1999).

Finalmente, la figura 11 muestra la intensidad de emisión de TL de las composiciones $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$ como función de la temperatura y la longitud de onda. Las muestras se irradiaron durante 60 s con una longitud de onda de 230 nm, la cual se observó que producía mayor eficiencia de TL (Castañeda *et al*, 1996). En estas gráficas también se observa una banda ancha de 380 a 520 nm centrada en 427 nm. Esta banda contiene la información sobre los procesos de recombinación y es similar a las bandas de emisión TL encontradas en $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ cuando son irradiados con radiación β . De nuevo destacamos el hecho de que la banda de 427 nm corresponde a la emisión debida a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} .

Es importante destacar que de los experimentos realizados en cristales mixtos, con radiación β y UV, se obtienen coincidencias tales como la similitud del espectro de emisión independientemente de la energía del haz de excitación. Prácticamente, es el mismo espectro de emisión. Sin embargo, la eficiencia de generación de daños directamente asociada a la eficiencia de creación de electrón-hueco es muy distinta y depende fuertemente de la energía del haz utilizado para excitar los defectos de la TL. Hasta el momento no contamos con evidencias o argumentos para explicar máxima eficiencia TL encontrada para la composición $x=0.60$, con radiación ionizante β y lo contrario con luz UV para la misma composición.

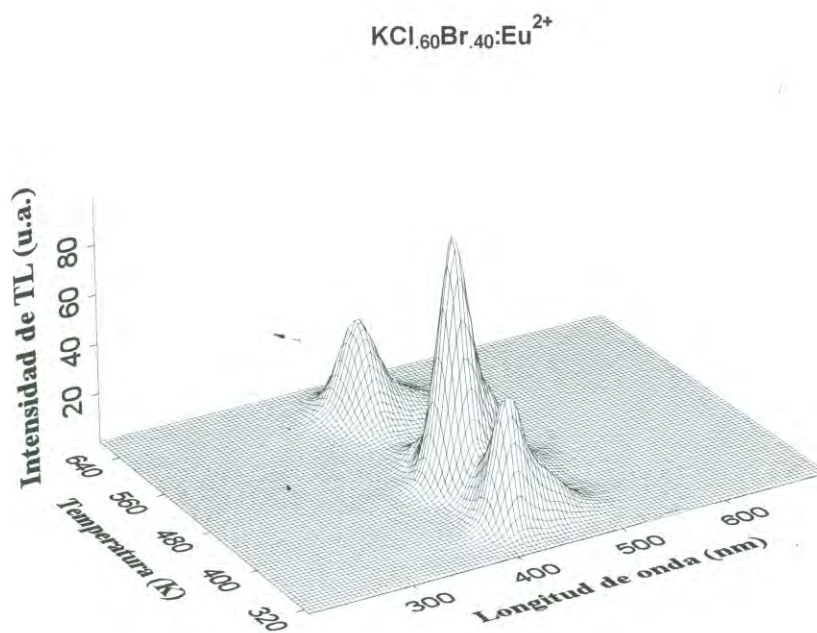
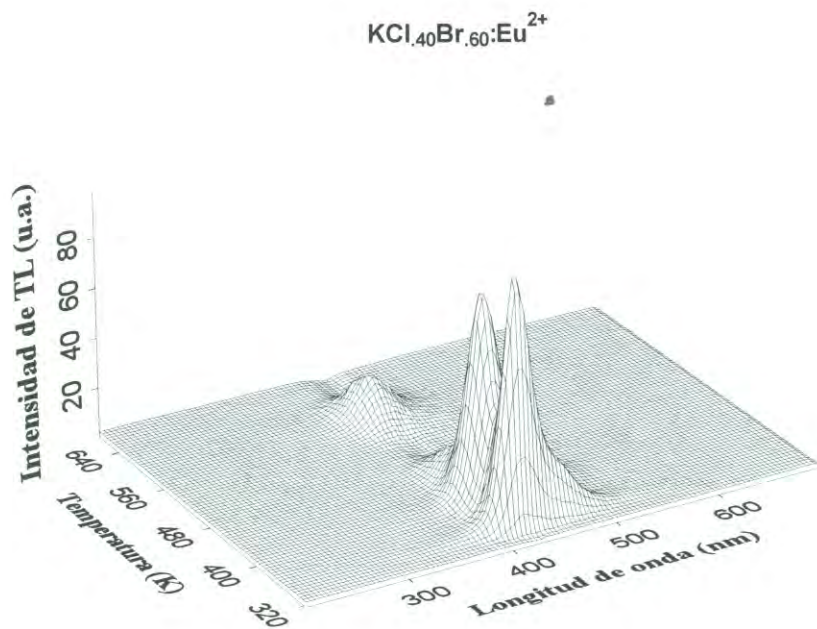


Figura 11. Espectro de emisión para las composiciones $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}\text{:Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}\text{:Eu}^{2+}$. (Castañeda *et al*, 1999).

I.9 Objetivos y metas

El objetivo principal en este trabajo es investigar la naturaleza de los fenómenos de TL y LOE, sus correlaciones en cristales de KCl:Eu^{2+} , KBr:Eu^{2+} crecidos por la técnica de Czochralski, y películas de diamante depositadas por el método de CVD expuestos a radiación ionizante y no ionizante a temperatura ambiente. En este punto, es importante resaltar que aunque ya existe un mecanismo de recombinación radiativa generalmente aceptado para estos procesos cuando se utiliza radiación ionizante, no existe un mecanismo equivalente para el caso de radiación no ionizante (UV por ejemplo). Los experimentos de TL y LOE en estos materiales han aportado datos cuyo análisis nos permitirán encontrar una relación directa entre los centros de recombinación activados ya sea por medios tanto térmicos como ópticos.

Un segundo objetivo de este trabajo es proponer un nuevo mecanismo que involucre un modelo fenomenológico que identifique los centros de atrapamiento, su naturaleza, su comportamiento para distintas longitudes de onda o tipos de radiación ionizante y considere sus interacciones durante los procesos luminiscentes.

Otro objetivo se relaciona directamente con la caracterización experimental de la respuesta luminiscente (TL y LOE) que brinde la suficiente evidencia experimental con el propósito de dilucidar la correlación funcional y si es posible física de estos procesos, cuando se utilizan los halogenuros de potasio y las películas de diamante. Este objetivo reviste singular importancia ya que estos materiales cuentan con características adecuadas para la construcción de dosímetros UV basados en sus respuestas de TL y LOE.

En consecuencia, las metas asociadas con el presente trabajo son:

- i. Investigar sistemáticamente el proceso termoluminiscente en cristales de KCl:Eu^{2+} , KBr:Eu^{2+} y películas de diamante expuestos a radiación ionizante y UV (200 a 310 nm) a temperatura ambiente.
- ii. Determinar los espectros de excitación termoluminiscente en función de la temperatura.
- iii. Realizar un estudio comparativo de las curvas de TL para los casos de radiación ionizante y UV.
- iv. Identificar los defectos asociados con las bandas de emisión termoluminiscente y LOE.
- v. Establecer un mecanismo que incluya todos los defectos y centros de recombinación identificados y la naturaleza de atrapamiento para entender la producción de TL y LOE a partir de excitación UV.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 Cristales de halogenuros alcalinos

Los cristales halogenuros alcalinos se obtuvieron a partir de muestras comerciales de KCl y KBr, contaminados con 0.01 % de Eu^{2+} . Estos cristales se crecieron bajo una atmósfera de argón controlada utilizando la técnica de Czochralski en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). El europio divalente se agregó a la mezcla fundida en la forma de EuX_2 (X = halógeno), la cual se redujo previamente a partir de EuX_3 .

Antes de los experimentos de TL los cristales se mantuvieron a una temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora y se enfriaron rápidamente al contacto con una placa masiva de metal. Esto se realiza con el fin de redistribuir la concentración de impurezas que se encuentran agregadas inicialmente en el cristal.

Las medidas de TL se efectuaron utilizando muestras previamente expuestas a una radiación ionizante del tipo β o radiación no ionizante (UV). En el primer caso, se utilizó una fuente de radiación de ^{90}Sr y la dosis se estimó en términos del tiempo que permaneció expuesta la muestra bajo este tipo de radiación, ya que este tiempo es proporcional al número de revoluciones que realiza el dispositivo en el que se coloca el cristal a irradiar. En nuestras medidas se manejaron dosis del orden de mGy. Respecto a las muestras sometidas a radiación UV, se utilizó una lámpara de Hg-Xe con su respuesta espectral completa, o una lámpara de deuterio de 50 W marca Oriel monocromada por un

monocromador GM-252 con distancia focal de 0.25 m y con flujo aproximado de 0.01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Las muestras se irradiaron a temperatura ambiente y dependiendo de las propiedades termoluminiscentes analizadas se eligieron intervalos adecuados de temperatura para estudiar procesos que involucran la recombinación y transporte de carga, así como, la generación de la curva TL a temperatura ambiente y su dosimetría termoluminiscente. Se compararon y se correlacionaron las respuestas de estos fenómenos térmicamente estimulados con los correspondientes procesos activados por medios ópticos con el propósito de establecer y describir fenomenológicamente la dependencia de las respuestas de TL y LOE.

II.2 Películas de diamante

El método de depósito por vapor químico (CVD) es uno de los métodos más sencillos para la producción de películas de diamante. Este método involucra una reacción química de una fase gaseosa la cual se lleva a cabo sobre la superficie de un sustrato, lo cual eventualmente causa el depósito de la película sobre el sustrato elegido. Todas las técnicas de CVD para producir películas de diamante requieren un medio para activar la fase gaseosa que contiene las moléculas de carbón precursoras. Esta activación puede involucrar métodos térmicos (filamento caliente), descargas eléctricas (RF o microondas) o una combustión (flama de oxiacetileno). La figura 12 ilustra algunos de los métodos experimentales más populares.

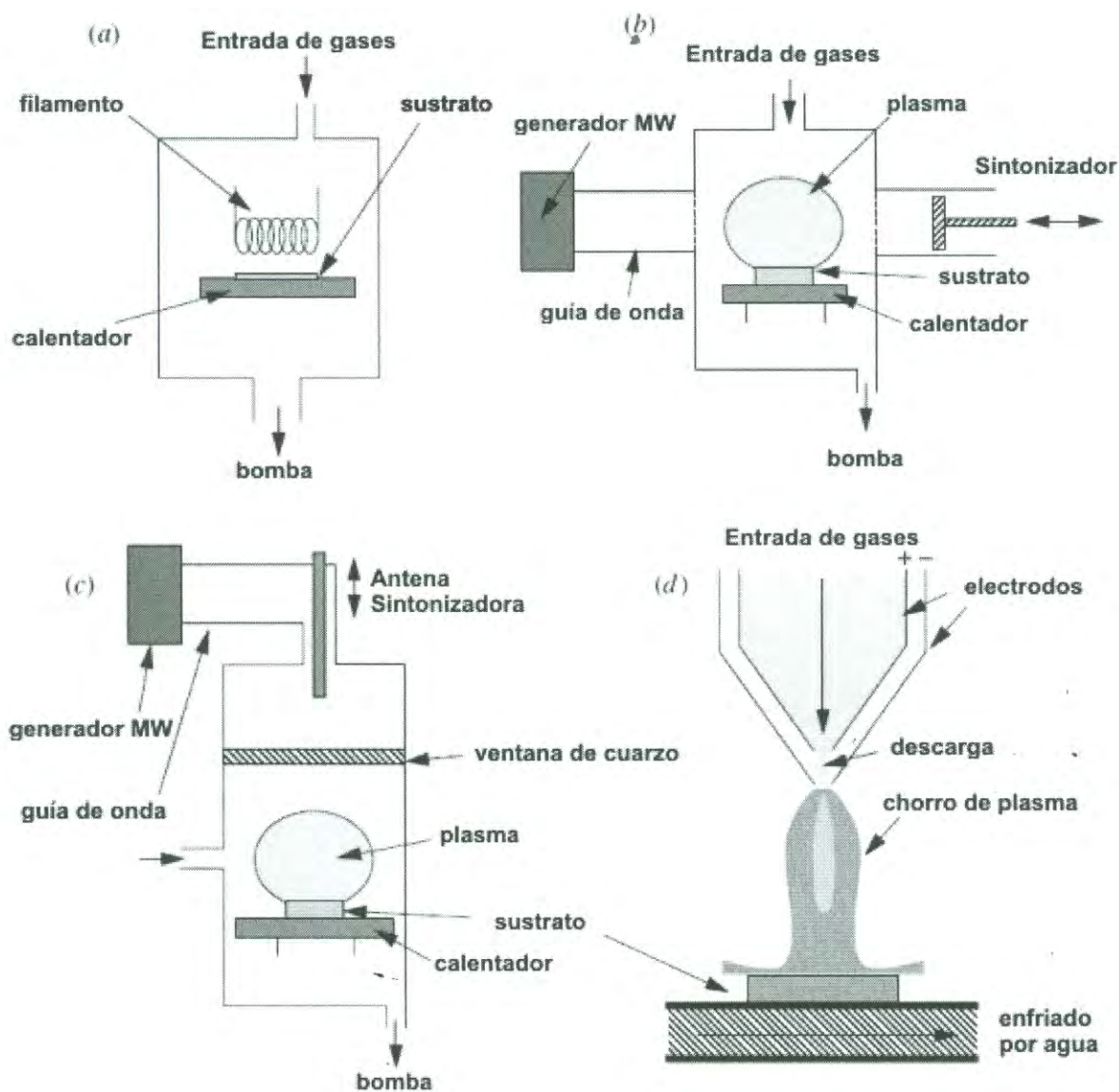


Figura 12. Esquemas de los tipos más comunes de reactores de baja presión para el crecimiento de películas por CVD. (a) Filamento caliente, (b) Tipo NIRIM con un reactor de plasma por microondas, (c) Tipo ASTEX con un reactor de plasma por microondas y (d) Chorro de arco DC (plasma por flama). (Adaptado de May, 2000).

El método de crecimiento que emplea el filamento caliente (HFCVD) usa una cámara de vacío que continuamente se bombea usando una bomba rotacional, mientras que los gases son medidos y calibrados en tasas adecuadas. Las válvulas en la cámara mantienen la presión de aproximadamente 20-30 torr y el sustrato se calienta hasta una temperatura de entre los 700-900 °C. El sustrato a recubrir se sitúa en el calentador a unos cuantos milímetros abajo del filamento el cual se calienta hasta más de 2200 °C. El filamento está hecho de un metal que puede sobrevivir a esas condiciones y no reacciona significativamente con el gas. El método HFCVD es relativamente barato y fácil de operar y produce películas de diamante con una razonable calidad policristalina a una tasa de crecimiento de 1-10 $\mu\text{m/h}$ aproximadamente (Figura 12a).

El proceso que describe al crecimiento de películas de CVD asistido por microondas (MWCVD) es muy parecido al que ocurre en el reactor de filamento caliente, y a pesar de que es mucho más caro es otra de las técnicas comúnmente usadas. En este reactor, la fuente de microondas, acoplada a la cámara vía una ventana dieléctrica (usualmente de cuarzo), produce una descarga; las microondas acoplan su energía con los electrones del gas, la cual se transfiere de uno a otro a través de colisiones. Por medio de este proceso las moléculas de gas se calientan y se disocian, formando especies activas las cuales finalmente se depositan como diamante sobre un sustrato que está inmerso en el plasma. Los dos tipos más comunes de reactores son el NIRIM (Figura 12b) y el ASTEX (Figura 12c). En el caso del reactor NIRIM un tubo de descarga de cuarzo se inserta a través de una guía de ondas apropiada para la propagación de microondas de 2.45 GHz. El arreglo es tal que el campo eléctrico máximo se centra en el medio del tubo de descarga

creando un plasma estable en esa posición. La posición exacta del plasma puede alterarse usando un acoplador en la guía de onda. El sustrato se introduce desde el fondo del tubo de descarga usando una varilla dieléctrica que previene la fuga de microondas hacia el exterior.

El otro tipo de reactor de microondas (figura 12c) fue diseñado a finales de los '80. En este reactor, las microondas se acoplan en una cavidad metálica enfriada por agua a través de una ventana de cuarzo usando una antena que convierte apropiadamente los modos de las microondas en la guía de ondas a modos dentro de la cavidad. El diámetro de la cámara interna se escoge de tal manera que sólo un modo radial de microondas puede sostenerse en la cavidad a 2.45 GHz. Los sustratos de hasta 10 cm de diámetro pueden cubrirse colocándolos justamente debajo del plasma. La potencia típica de funcionamiento en estos reactores es de 5 kW, que proporciona tasas de crecimiento de alrededor de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Los métodos que involucran un chorro de plasma o una antorcha de oxiacetileno son los métodos de crecimiento de películas de diamante alternativos más prometedores. En el método de flujo de plasma, el gas a flujos relativamente altos (litros/min comparados con cm^3/min) usados para HF y MWCVD, pasa a través de una descarga eléctrica de arco y forma un chorro de partículas ionizadas, átomos y radicales, los cuales se expanden en una cámara secundaria para chocar con el sustrato a alta velocidad. Los chorros de plasma son frecuentemente diferenciados por la presión dentro de la cámara secundaria, la cual puede estar de 100 torr a una atmósfera, y por los métodos en los cuales se mantiene la descarga eléctrica. El método más comúnmente usado para el chorro de plasma es el que emplea el

arco DC (figura 12d). En este caso se usa una corriente directa que produce a su vez corrientes relativamente estables a través de los gases ionizados en movimiento. Una variante en el chorro de plasma es la antorcha para soldar de oxiacetileno, también llamado método de combustión. Éste es un sistema muy barato y puede operarse a presión atmosférica sin necesidad de usar un equipo complejo de vacío. En estos sistemas, la antorcha se opera en un régimen donde el flujo de acetileno es ligeramente más alto que el flujo de oxígeno, lo que crea una región dentro de la flama (llamada la pluma de acetileno), la cual es rica en carbono. Si el sustrato se coloca dentro de esta región de la flama, se observa el crecimiento de una película a tasas de hasta 200 $\mu\text{m}/\text{h}$.

II.3 La química del crecimiento de diamante por CVD

El conjunto de procesos físico-químicos que pueden ocurrir durante el crecimiento de diamante CVD consta de muy diferentes pero interrelacionadas características, como se ilustra en la figura 13. Los gases se mezclan primero dentro de la cámara antes de difundirse hacia el sustrato en la superficie. En este camino estos gases pasan a través de una región de activación (filamento caliente o una descarga eléctrica) que les provee energía a las especies gaseosas..

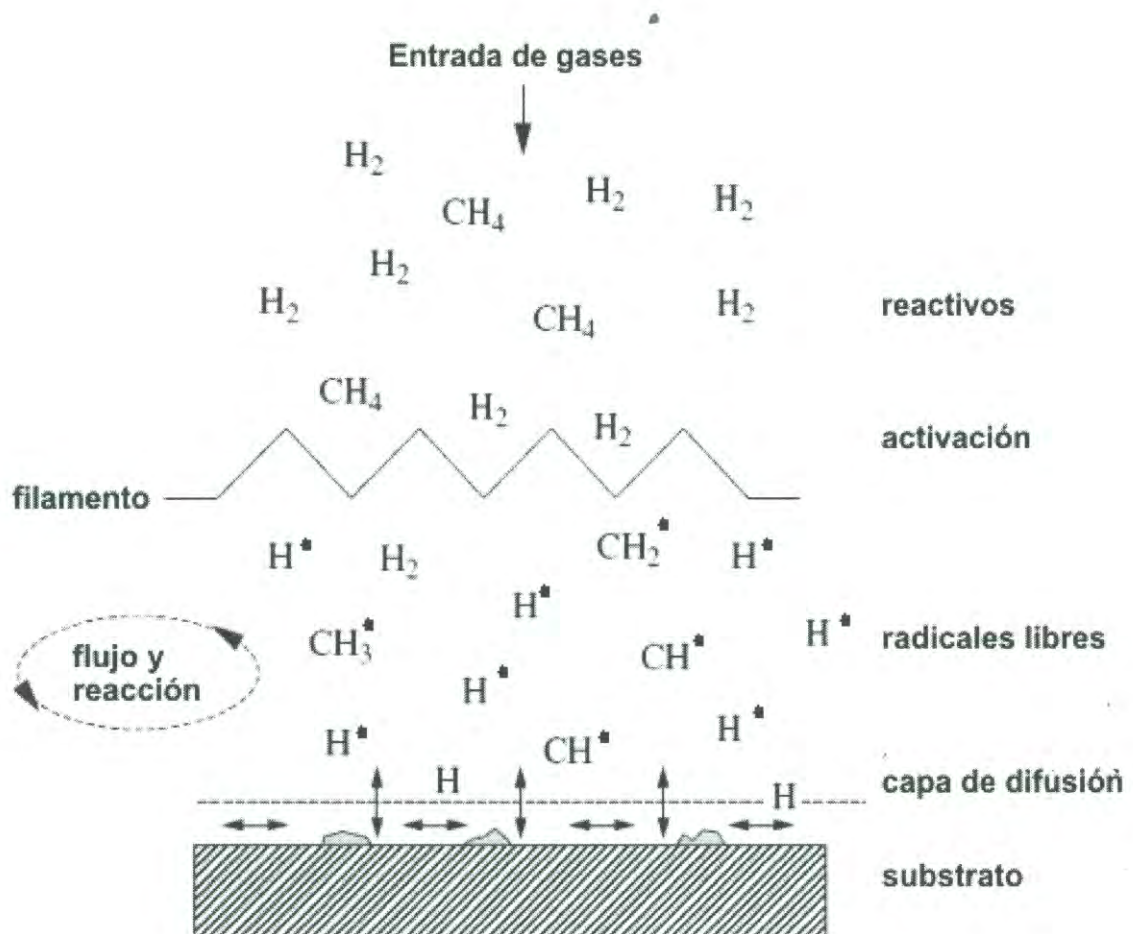


Figura 13. Diagrama esquemático de los procesos físicos y químicos que ocurren durante el crecimiento de películas sintetizadas por CVD. (May, 2000).

La activación causa que las moléculas se fragmenten en radicales reactivos y átomos, creando iones y electrones y calentando el gas hasta temperaturas en el orden de 10^3 - 10^4 K. Más allá de la región de activación, esos fragmentos reactivos continúan mezclándose a través de un grupo complejo de reacciones químicas hasta golpear la superficie. En este punto las especies pueden adsorberse o reaccionar, desadsorberse otra vez hacia una fase gaseosa o difundirse cerca de la superficie hasta encontrar un sitio de reacción apropiada. Si ocurre la reacción en la superficie y todas las condiciones son adecuadas se obtiene diamante.

El hidrógeno atómico es el componente crítico en la mezcla de gas y es el que controla el sistema químico de reacciones completamente. En un sistema HF, el hidrógeno atómico se produce heterogéneamente por la descomposición térmica del H_2 en el filamento caliente. En un sistema de plasma el hidrógeno se crea por la disociación del H_2 debida a impactos electrónicos. Una alta concentración de H atómico es crucial para la mayoría de los procesos principales:

1. Aunque el bulto de diamante está completamente enlazado (sp^3), en la superficie hay enlaces sueltos que necesitan complementarse de alguna manera para prevenir una subsiguiente reconstrucción de la superficie en grafito. Esta terminación para la superficie se lleva a cabo por el hidrógeno, el cual mantiene la red de diamante sp^3 estable.
2. El H atómico tiene la propiedad de que deposita carbón de grafito sp^2 muchas veces más rápido que carbón tipo diamante sp^3 . Por lo tanto, los átomos de hidrógeno

sirven para remover y regresar a la fase gaseosa los agregados grafiticos que se forman en la superficie, dejando solamente a los agregados de diamante.

3. Los átomos de hidrógeno son eficientes trituradores de hidrocarburos de cadena larga. Esto previene el crecimiento de polímeros o estructuras cíclicas en la fase gaseosa que podrían depositarse en la superficie e inhibir el crecimiento del diamante.
4. Los átomos de hidrógeno reaccionan con especies neutrales tales como el CH_4 para crear radicales reactivos, tales como el CH_3^\bullet , que luego pueden acoplarse a sitios superficiales adecuados.

La idea básica del crecimiento de diamante CVD comúnmente aceptada es que durante el crecimiento la superficie del diamante está completamente saturada con hidrógeno. Esta cobertura limita el número de sitios donde las especies CH_3^\bullet podrían absorberse, y también bloquea los sitios una vez que los hidrógenos se han absorbido. Un esquema del proceso resultante se muestra en la figura 14. El hidrógeno extrae al hidrógeno de la superficie para formar H_2 , dejando atrás un sitio de superficie reactivo. La siguiente reacción más probable para esta superficie es reaccionar con otro hidrógeno cercano y volver a su condición estable. Sin embargo, ocasionalmente un radical CH_3 de la fase gaseosa puede chocar y reaccionar con este sitio superficial, añadiendo con esto efectivamente un carbón a la red.

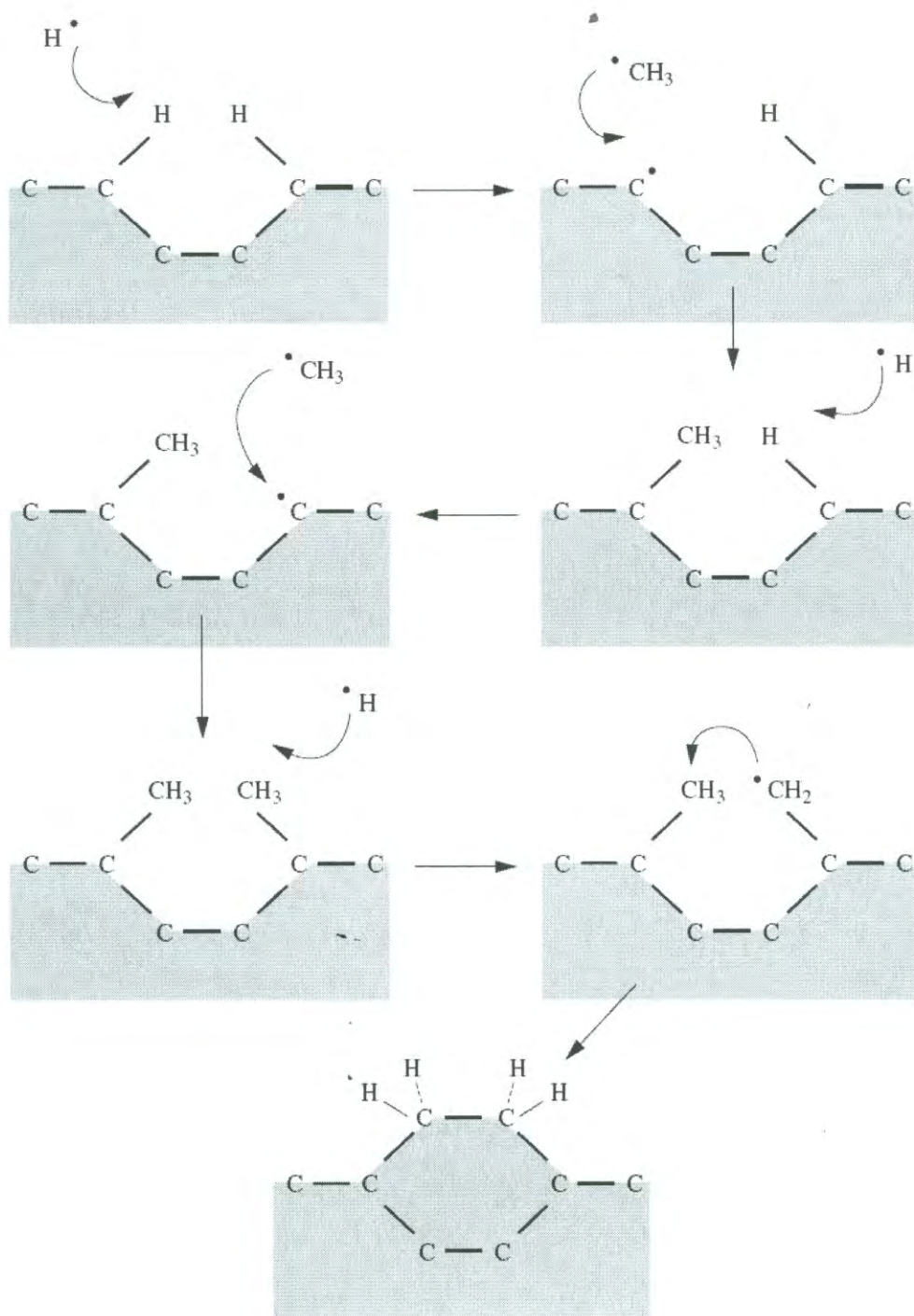


Figura 14. Diagrama esquemático de los procesos que ocurren en la superficie del diamante cuando se involucra la adición de especies CH_3 y crecimiento de diamante. (May, 2000).

Este proceso de extracción de hidrógeno y adición de metil puede ocurrir después en un sitio adyacente al metil agregado. Un proceso de extracción de hidrógeno adicional en uno de los grupos quimioadsorbidos crea un radical, que ataca a otro grupo de carbono vecino para completar la estructura de anillo, cerrando de esta manera los dos carbonos en una red de diamante. En consecuencia, el crecimiento del diamante en estas películas puede considerarse como la adición de átomos de carbono a una red de diamantes existentes, catalizada por la presencia de hidrógeno atómico en exceso. Para los sistemas que contienen oxígeno se cree que el radical OH juega un papel similar al del H atómico, excepto que es mucho más efectivo para remover el grafito, lo que posibilita altas tasas de crecimiento y una mejor calidad cristalina en las películas.

Durante el desarrollo del presente trabajo se utilizaron películas de diamante policristalino sintetizados por el método de CVD para las que la activación de los procesos de crecimiento fue por microondas (MWCVD) y por filamento caliente (HFCVD). Las películas MWCVD fueron preparadas a partir de una mezcla de gases de proporciones $\text{CH}_4(5\text{sccm})\text{-CO}(10\text{sccm})\text{-H}_2(400\text{sccm})$ sobre sustratos de Silicio (tipo-p, $\rho=0.15 \Omega\text{-m}$) previamente rayadas con una pasta de diamante. Estas películas tuvieron espesores de 3, 6, 12, 180 y 500 μm . Las películas correspondientes a las de HFCVD tuvieron espesor de 180 y 500 μm .

II.4 Experimentos de termoluminiscencia a temperatura ambiente

Las medidas TL de las muestras se efectuaron con un arreglo experimental que permitió la excitación de éstas mediante la irradiación apropiada, su calentamiento (con

distintos perfiles variables en el tiempo), y su rápido enfriamiento. Además, la respuesta luminiscente se registró como una función de la temperatura. En la figura 15 se presenta un diagrama en donde se muestra el proceso realizado para obtener las propiedades termoluminiscentes del material.

II.4.1 Señal TL

El equipo de TL que se utilizó para la obtención de las medidas de TL a temperatura ambiente es el modelo Harshaw 2000 B TLD System para el caso de lecturas con radiación β , usando una tasa de calentamiento de 5 K/s. La luz de TL emitida se conduce a través de una fibra óptica hasta un espectrógrafo modelo CP-140 Jobin Yvon. El espectro de luz en la salida del espectrógrafo se midió con un arreglo de diodos modelo RY7000 S/RB de Princeton Instrument. El registro de la intensidad de la TL se realiza en tres dimensiones como una función de la temperatura de calentamiento y la longitud de onda de emisión.

Además se utilizó un sistema Harshaw 4000 TLD para medidas de termoluminiscencia a temperatura ambiente y radiación UV.

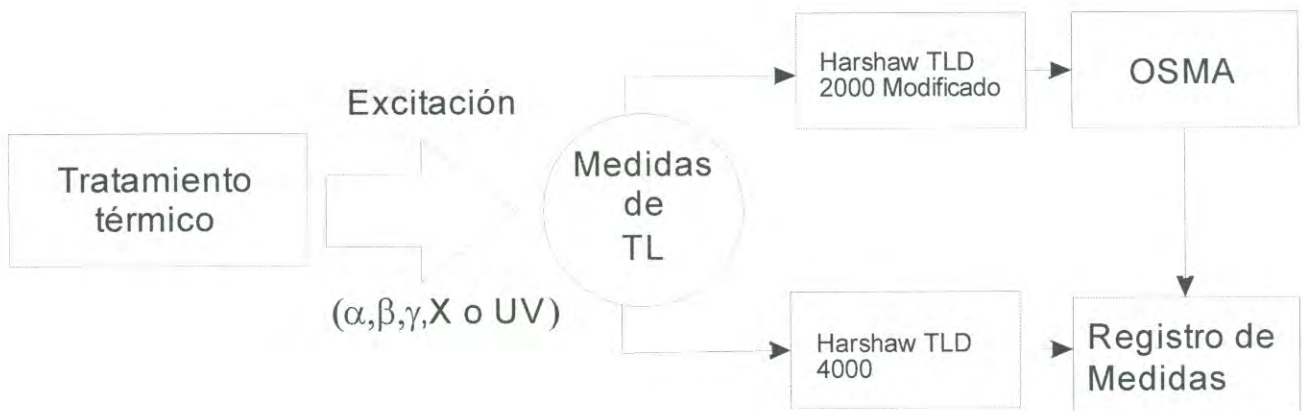


Figura 15. Diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las propiedades termoluminiscentes del material. El experimento puede tomar dos vertientes dependiendo de la caracterización termoluminiscente que se desee realizar.

II.4.2 Espectros de excitación de TL

El espectro de excitación de la TL es una herramienta valiosa para determinar los centros de atrapamiento y sus energías activación, además brinda información de su correlación en los procesos luminiscentes del material. En el caso de la radiación no ionizante, para obtener este espectro de excitación se selecciona una longitud de onda, en el rango de 200-300 nm, se obtiene su espectro termoluminiscente y la integral bajo esa respuesta se almacena como un punto. Es importante mencionar que este proceso de integración recoge la información de todos los procesos termoluminiscentes, incluyendo a aquellos cuya presencia es de corta duración y que se originan de defectos superficiales o que son el resultado del relleno de trampas a partir de otras más profundas, así como la de las trampas competitivas que pueden favorecer la aparición de bandas anchas. El barrido de las longitudes de onda con un cierto paso y la toma sistemática de la señal TL y el subsiguiente cálculo de su área permite construir una curva que establece los rangos de generación de TL así como, la selección de la longitud de onda más eficiente para la producción de esta respuesta luminiscente.

II.4.3 Dosimetría termoluminiscente

La dosimetría termoluminiscente es una técnica comúnmente usada que nos proporciona en forma directa la cantidad de energía absorbida por el material, además de su efecto dentro del cristal en la generación para producir una señal luminiscente. Para llevar a cabo este experimento se coloca el cristal sobre porta muestra del lector de TL y justamente allí, se expone a una radiación UV con una longitud de onda fija o un conjunto de ellas

(radiación no ionizante) o se irradia en la presencia de una fuente radiactiva en un tiempo preestablecido. Enseguida se obtiene la curva de TL característica y se integra el área bajo esta curva para registrar una medida. Este experimento se repite, manteniendo las condiciones iniciales y aumentando, por pasos, el tiempo de exposición de la muestra. La colección de todas estas medidas en una curva, representa la evolución de la respuesta del material a la radiación y describe de una forma directa el comportamiento dosimétrico del material como una función del tiempo de exposición.

II.4.4 Espectros de emisión de TL

Los espectros de emisión de TL se obtuvieron de forma muy similar al procedimiento empleado para los espectros de excitación y dosimetría con radiación ionizante o no ionizante. En este caso, se utilizó un dispositivo denominado OSMA (Optical Spectroscopy Multichannel Analyzer) basado en un arreglo de diodos para captar la luz térmicamente estimulada. El OSMA detecta la luz emitida y registra la longitud de onda correspondiente a una temperatura de calentamiento dada. La curva que se genera como resultado de estas medidas es una superficie que muestra la intensidad de emisión de TL (I), la longitud de onda de esta emisión de luz (λ) y la temperatura de estimulación (T), los cuales se presentan como una gráfica tridimensional con los parámetros I , T y λ en cada eje.

En el OSMA la luz se introduce a través de una fibra óptica a una rejilla de difracción para después ser detectada por un arreglo de diodos. Este arreglo consta de 1024 diodos que convierten la señal luminosa en corriente eléctrica, de tal forma que se tiene un espectro de emisión del cristal correspondiente a una temperatura de calentamiento para

obtener la TL. Al recorrer algunas temperaturas se tienen diferentes espectros que generan la superficie en 3D. La desventaja que presentan los diodos es que no son tan sensibles como los fotomultiplicadores.

El OSMA se encuentra situado en una cámara la cual debe estar a temperaturas muy bajas para un buen funcionamiento. La señal del OSMA es óptima para una temperatura de -40°C , la cual se alcanza con la ayuda de un sistema de enfriamiento que utiliza un elemento de Peltier. Para evitar la condensación dentro de la cámara del OSMA, se inyecta gas (nitrógeno) con el propósito de desplazar los residuos de humedad y oxígeno, que podrían iniciar reacciones espurias o contaminar al sistema. La ventaja principal de utilizar el OSMA respecto a un lector convencional de TL es que el OSMA puede registrar la señal TL y su descomposición espectral, mientras que el lector de TL sólo registra la intensidad de TL. Consecuentemente, los espectros adquiridos por este sistema contienen más información e incluyen un sistema tridimensional de ejes que incluyen como variables a la temperatura, la respuesta TL y el espectro de longitudes de onda de esta señal. La figura 16 muestra el montaje experimental para esta técnica.

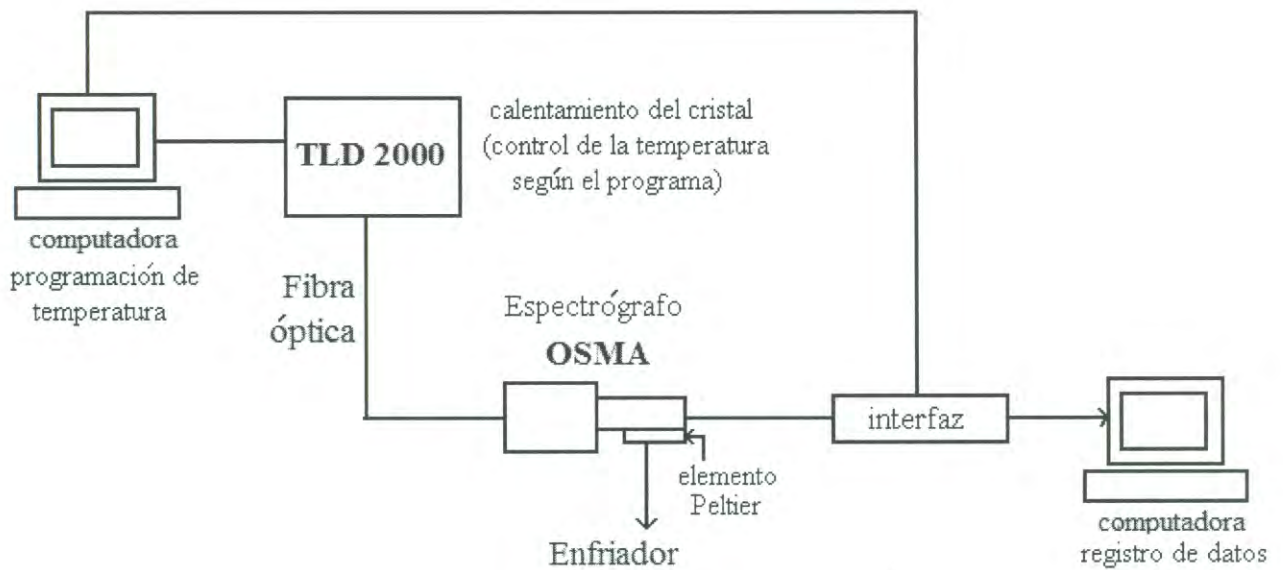


Figura 16. Arreglo experimental para las lecturas TL de muestras expuestas a radiación ionizante o no ionizante a temperatura ambiente.

II.5 Experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)

Los experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada se realizaron en varios equipos de acuerdo a la disponibilidad y a las características ópticas de los cristales de halogenuros alcalinos y las películas de diamante. En el caso de los cristales de halogenuros alcalinos, se utilizó primeramente un espectrofluorómetro Fluoromax (SPEX), donde se obtuvieron las medidas de LOE en los halogenuros alcalinos además de los espectros de excitación de la TL, y ciertas medidas de TL se midió en un sistema Harshaw 2000 TLD modificado para controlar la rampa de calentamiento y admitir, mediante una fibra óptica, la estimulación directa o monocromada de una lámpara UV de Deuterio D₂ (50 W, marca Oriel). La fotoestimulación de la respuesta LOE se llevó a cabo con una lámpara de Xenón (450 W, marca Oriel).

Respecto a las mediciones de LOE en películas de diamante, se empleó un sistema integrado RISØ TL/OSL-DA-15 equipado con una fuente de radiación beta ⁹⁰Sr de 40 mCi que permitió operar con una razón de dosis de exposición cercano a los 5 Gy/min. En este equipo se efectuaron lecturas de LOE y TL, así como el análisis del desvanecimiento de los picos de la respuesta termoluminiscente de las películas de diamante. Un diagrama esquemático del sistema RISØ, se muestra en la figura 17, y en la figura 18, se detalla el funcionamiento de este sistema cuando se utiliza para obtener la respuesta ópticamente estimulada (LOE).

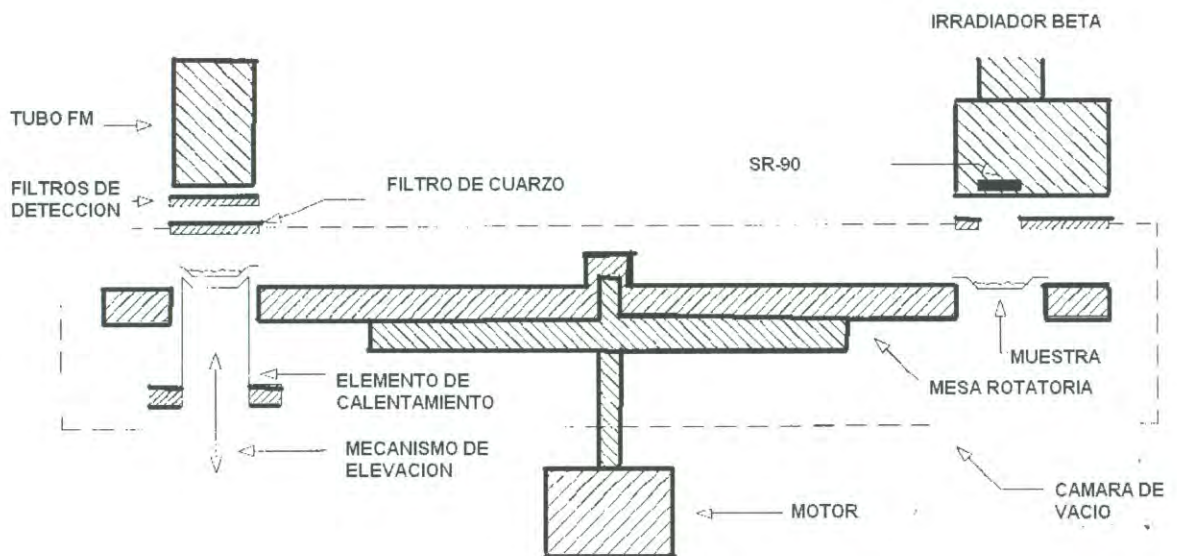


Figura 17. Diagrama esquemático de un lector automático RISØ. (Adaptado de Bøtter-Jensen, 2002)

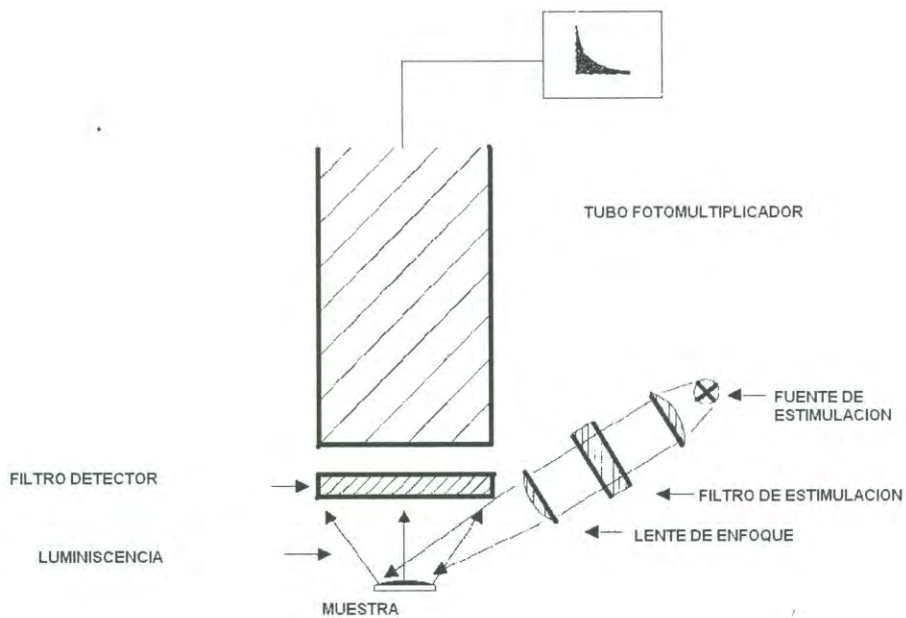


Figura 18. Diagrama esquemático del sistema utilizado para llevar a cabo las medidas de LOE. (Adaptado de Bøtter-Jensen, 2002)

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Termoluminiscencia, luminiscencia ópticamente estimulada y creación de defectos en cristales de KCl: Eu²⁺ y KBr: Eu²⁺

La eficiencia de la LOE de cristales de KCl:Eu²⁺ expuestos a radiación X y UV fue investigada por primera vez por Nanto (Nanto *et al*, 1993a, 1993b, 1994). En todos los casos se empleó la fotoestimulación de la respuesta luminiscente y se obtuvo una señal centrada alrededor de 420 nm que generalmente se atribuye a la transición electrónica del nivel 4f⁶5d al estado base del Eu²⁺. Es interesante notar que esta misma banda se observa para la respuesta termoluminiscente cuando estos cristales se exponen a radiación ionizante (α , β , γ) y no ionizante, con la particularidad de que la intensidad en esta señal TL es proporcional a la dosis de radiación (Meléndrez *et al*, 1996a, 1996b, Castañeda *et. al*, 1996). La similitud entre la banda de emisión en 420 nm tanto para LOE como para TL sugiere que el origen de este comportamiento luminiscente es el mismo; es decir, que los centros de recombinación son alcanzados por electrones activados ya sea térmica u ópticamente. Generalmente se emplea una explicación que involucra la creación de Eu³⁺ a partir de Eu²⁺ durante el proceso de irradiación, lo cual podría llevarse a cabo ya que los rayos X son capaces de producir este tipo de daño; sin embargo, la radiación no ionizante tal como la UV crea defectos a través de un proceso que no está muy bien entendido, pues la energía que proporciona al cristal es significativamente menor que la brecha de energía prohibida.

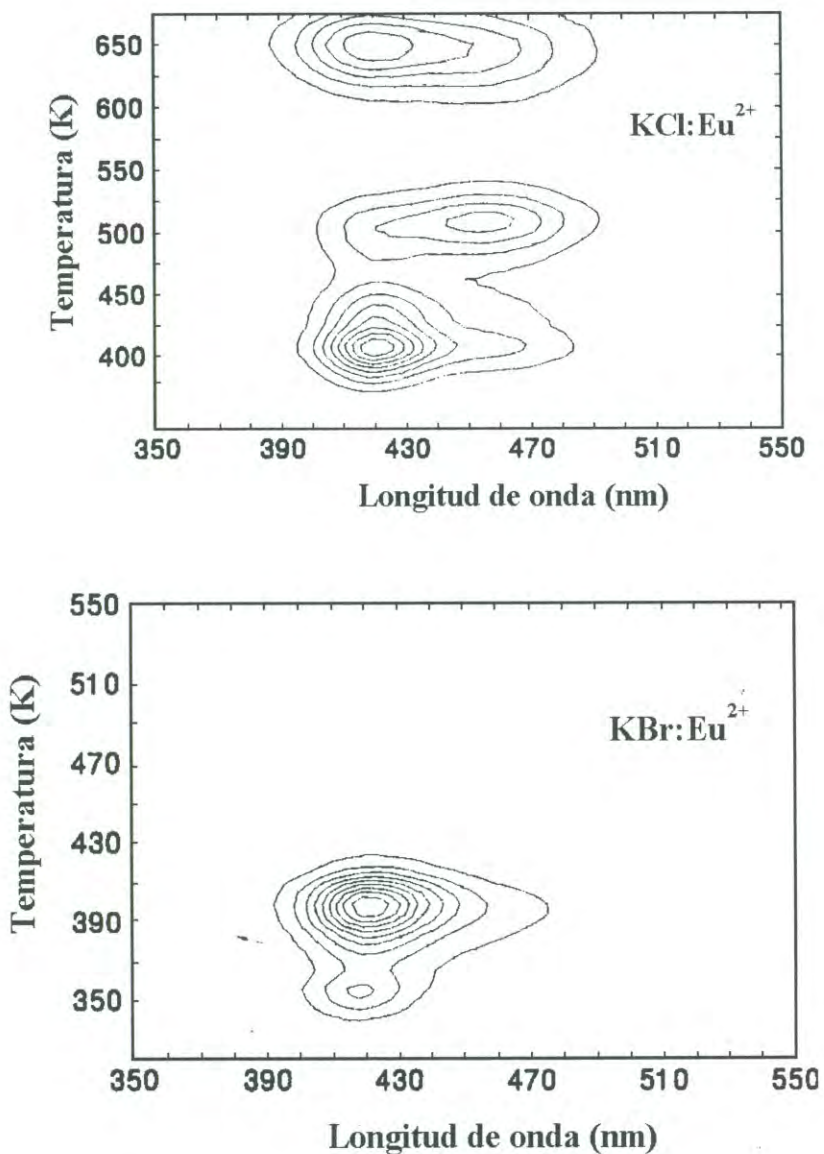


Figura 19. Curvas de contorno de termoluminiscencia de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} . La emisión de 420 nm se observa después de la irradiación UV por un minuto usando una lámpara de Deuterio. (Pedroza-Montero *et al*, 2000).

La figura 19 muestra las curvas de contorno de TL para muestras de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} irradiadas con UV. En investigaciones anteriores, los picos de TL centrados alrededor de 383 y 487 K se asociaron a los centros F en cristales de KBr:Eu^{2+} y KCl:Eu^{2+} , respectivamente (Aceves *et al*, 1994, Pérez-Salas *et al*, 1996). En las curvas de TL mostradas en la figura 19 también se observa la emisión característica del europio alrededor de los 420 nm. La emisión de LOE más eficiente (cuyo pico está alrededor de los 420 nm) se obtiene cuando los cristales de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} son fotoestimulados con luz de 560 y 632 nm, respectivamente. La figura 20 muestra esta emisión centrada alrededor de los 420 nm a temperatura ambiente para KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} . Esta banda se asocia comúnmente a la transición dipolar permitida del estado $4f^65d$ al $4f^7$ de los iones de europio colocados en los centros de catión (Rubio, 1981).

La figura 21 muestra el comportamiento de la LOE como función del tiempo. El desvanecimiento de la parte de la señal más intensa y de corta duración respecto al tiempo en que se realiza el experimento, se llama desvanecimiento. El desvanecimiento característico (medido a oscuras y a temperatura ambiente) aparece como consecuencia de la recombinación rápida de los electrones atrapados en trampas superficiales. El proceso de LOE es mucho más eficiente en el KBr:Eu^{2+} como se aprecia en las figuras 20 y 21. Esta situación es similar a la que se encuentra en el proceso de TL (Pérez-Salas *et al*, 1996, Rubio *et al*, 1981), lo cual sugiere que existe una correlación directa entre los procesos de atrapamiento y recombinación en LOE y TL. Este hecho es sumamente importante cuando se detalla por qué la producción de defectos en KBr:Eu^{2+} con luz ultravioleta es más eficiente que en KCl:Eu^{2+} .

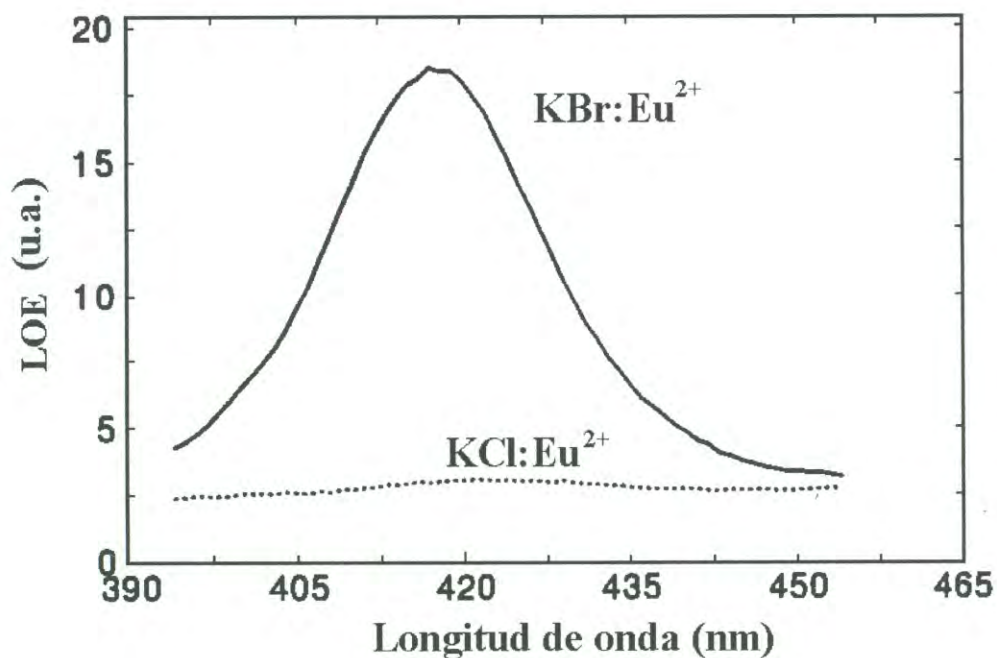


Figura 20. Emisión de la respuesta de LOE para KBr:Eu²⁺ y KCl:Eu²⁺ previamente irradiados por un minuto con luz UV de una lámpara de Deuterio. Los cristales se fotoestimularon con luz de 632 y 560 nm, respectivamente. (Pedroza-Montero *et al*, 2000).

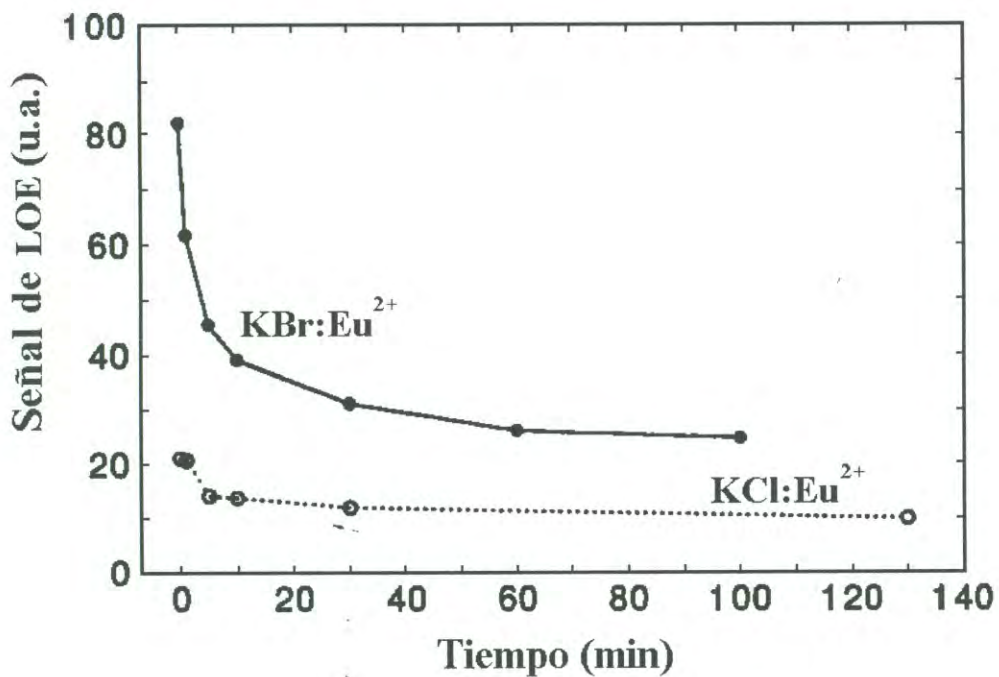


Figura 21. Comportamiento típico de la señal de LOE a temperatura ambiente. Los cristales se fotoestimularon con luz de 632 y 560 nm, respectivamente. (Pedroza-Montero *et al.*, 2000).

En trabajos previos se estudió el proceso de creación de defectos en estos dos tipos de cristales para irradiaciones X y UV a 300 K (Pérez-Salas *et al*, 1996, Rubio *et al*, 1981) y se encontró que solamente se crean centros F en KBr:Eu²⁺, mientras que en KCl:Eu²⁺ se generan centros F y F_Z cuando son expuestos a rayos X. Por tanto, se concluye que los centros F_Z se crean más eficientemente bajo irradiación UV en KCl:Eu²⁺ mientras que los centros F aparecen preferentemente cuando la irradiación es por rayos X. El mecanismo para la creación óptica de los defectos de radiación en KCl:Eu²⁺ ha sido explicado en términos de la fotoionización del complejo impureza-vacancia (Eu²⁺-Vc) que ocurre durante la etapa de irradiación UV (Aguirre de Cárcer *et al*, 1988). Como resultado se producen los centros Eu²⁺-Vc y los electrones en algunas trampas se recombinan subsecuentemente a través de un proceso de relajación, dando como resultado la TL y la LOE observadas. El único problema en este mecanismo es la ausencia aparente del Eu³⁺ cuando las irradiaciones se hacen a temperatura ambiente, a pesar de muchos intentos independientes para detectarlo experimentalmente. Desde luego, en el caso de los cristales irradiados con rayos X duros, es posible que se presente el mecanismo antes descrito debido a que la energía del fotón es más grande que la brecha de energía prohibida.

La participación de los centros F en el fenómeno de TL y LOE se muestra en la figura 22 para el caso de KCl:Eu²⁺. La gráfica muestra las intensidades de TL y LOE normalizadas para una muestra que se irradió con una luz de 250 nm. La LOE presenta dos regiones para las cuales la señal disminuye, la primera región en el rango de los 320-420 K y la segunda en 400-500 K. Esas dos regiones han sido asociadas mediante estudios de la respuesta de TL a los centros F_Z y F, respectivamente (Aceves *et al*, 1994). Una situación

similar también se observa en KBr:Eu^{2+} excepto que la caída de la señal de LOE ocurre alrededor de los 350 K, que es una temperatura en la cual los centros F se recombinan (Pérez-Salas *et al*, 1996). Es muy importante notar que la participación de los centros F y F_Z ocurre en la termoluminiscencia en muestras irradiadas a temperatura ambiente, tanto con UV de baja energía como con rayos X. Cabe señalar que adicionalmente al proceso que involucra la ionización del europio existe otro proceso en el cual los defectos primarios provocados por la radiación son centros F y H ya discutidos. La excitación de la red cristalina puede lograrse mediante radiación ionizante o excitando la red en las bandas VUV de excitón, pero si hay impurezas algunas veces también es posible que se excite la red a través de las bandas de la impureza. En este caso consideramos que es posible la existencia de un modelo alternativo para la formación de defectos que se basa en la excitación de la red con una consecuente transferencia de energía, en lugar de la ionización del Eu^{2+} .

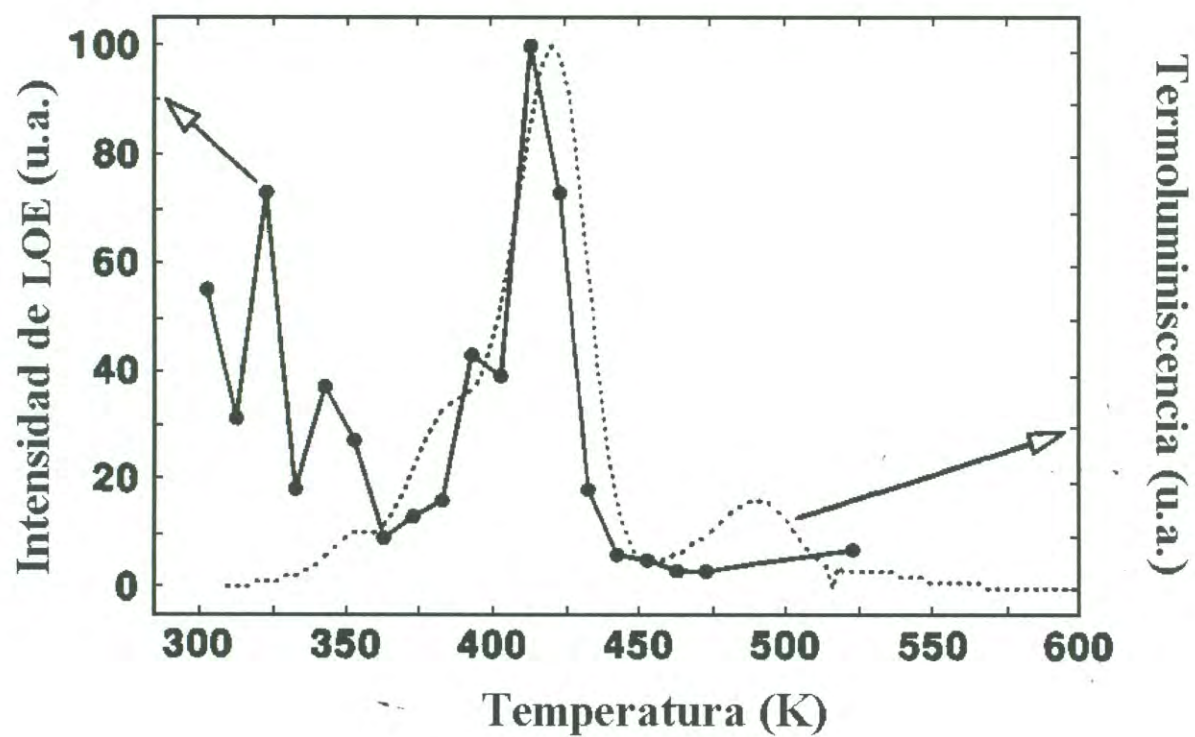


Figura 22. Comparación de las respuestas de TL y LOE de KCl:Eu²⁺ irradiado a temperatura ambiente con una luz de 250 nm. (Pedroza-Montero *et al*, 2000).

III.2 Procesos de estimulación óptica y su relación con la curva de termoluminiscencia en KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+}

La figura 23 presenta la deconvolución de las curvas de TL para los cristales KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las deconvoluciones se realizaron utilizando un programa de ajuste basado en el método de Marquardt de mínimos cuadrados. El modelo de ajuste es el de Randall-Wilkins o de cinética de primer orden que se describe en la sección I.5.

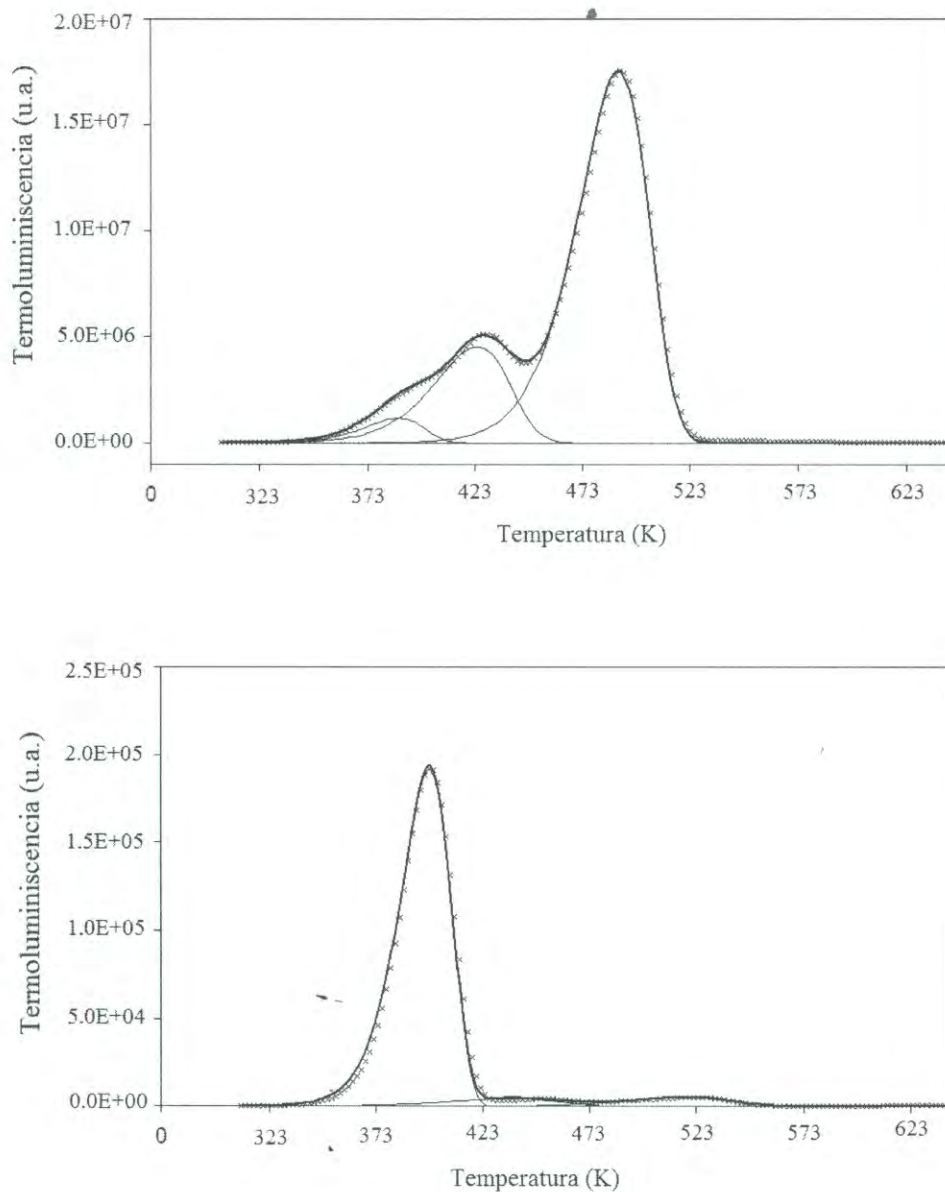


Figura 23. Curvas de TL para KCl:Eu²⁺ (arriba) y KBr:Eu²⁺ (abajo) expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las curvas presentan la deconvolución de los picos de acuerdo a la suposición de cuasi-equilibrio de Randall-Wilkins. Las (x) son los datos experimentales y la línea sólida el resultado del ajuste.

La figura 24 muestra las curvas de TL de KCl:Eu^{2+} en los casos en los que el cristal se expone a rayos X y UV. El cristal se somete a radiación ionizante y, como se puede observar de la figura 23, presenta picos de TL alrededor de 373, 413 y 473 K. El pico de 473 K se considera como el pico dosimétrico debido a su estabilidad (bajo desvanecimiento) y el comportamiento lineal de la señal de TL con la dosis de radiación (cinética de primer orden con bajo o nulo reatrapamiento electrónico). Como ya se dijo, los centros de recombinación termoluminiscente están asociados con los centros F y F_2 producidos por efecto de la radiación (Aceves *et al*, 1994). Nótese que la luz UV produce una curva de TL en la que el pico asociado con los centros F es de menor intensidad comparado con el pico correspondiente en la curva de TL obtenida cuando la muestra se expone a los rayos X. El caso contrario ocurre con los picos de TL a bajas temperaturas producidos por UV, que presentan una intensidad muy grande. De aquí sobresale que la luz UV debe crear poco daño y una menor cantidad de centros F, pero puede llenar un gran número de trampas las cuales pueden localizarse físicamente en la superficie o primeras placas cristalinas del material.

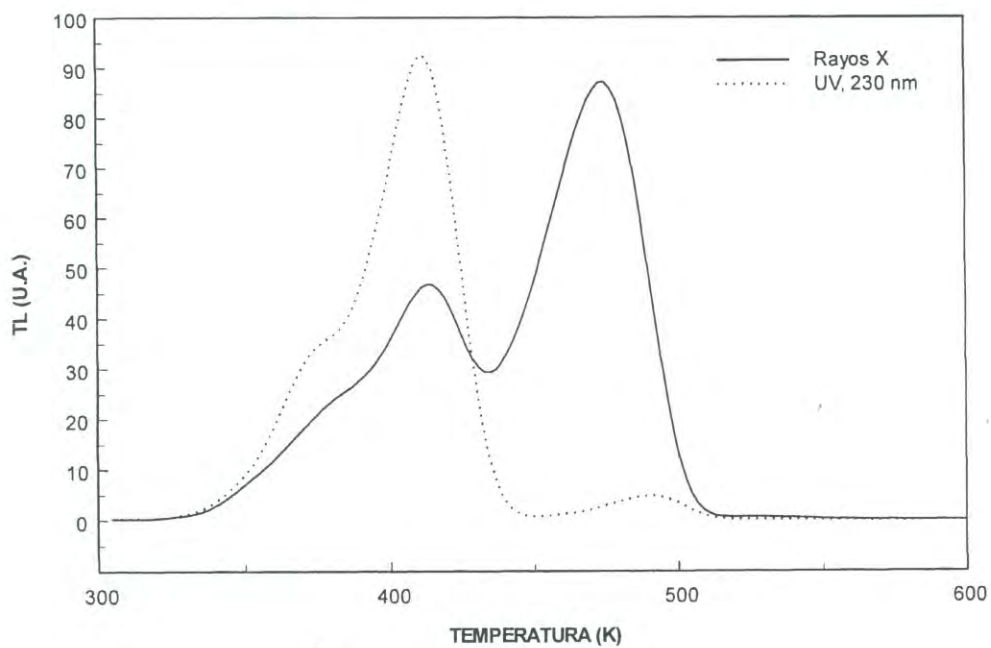


Figura 24. Curvas de TL para KCl:Eu²⁺ expuesto a rayos X y radiación UV de 230 nm (Pedroza-Montero *et al.*, 2001).

El efecto del blanqueo óptico (BO) sobre el KCl:Eu^{2+} es liberar portadores de carga de trampas para electrón. Simultáneamente en este proceso se favorece el reatrapamiento por otros centros que dan lugar a una serie de recombinaciones radiativas y no radiativas distintas a las obtenidas por TL. En la figura 25 se muestra el efecto de la exposición de las muestras para diferentes tiempos con luz F para KCl:Eu^{2+} sometido previamente a radiación X. En este caso el blanqueo óptico (BO) se realiza con luz monocromática de la banda F (560 nm).

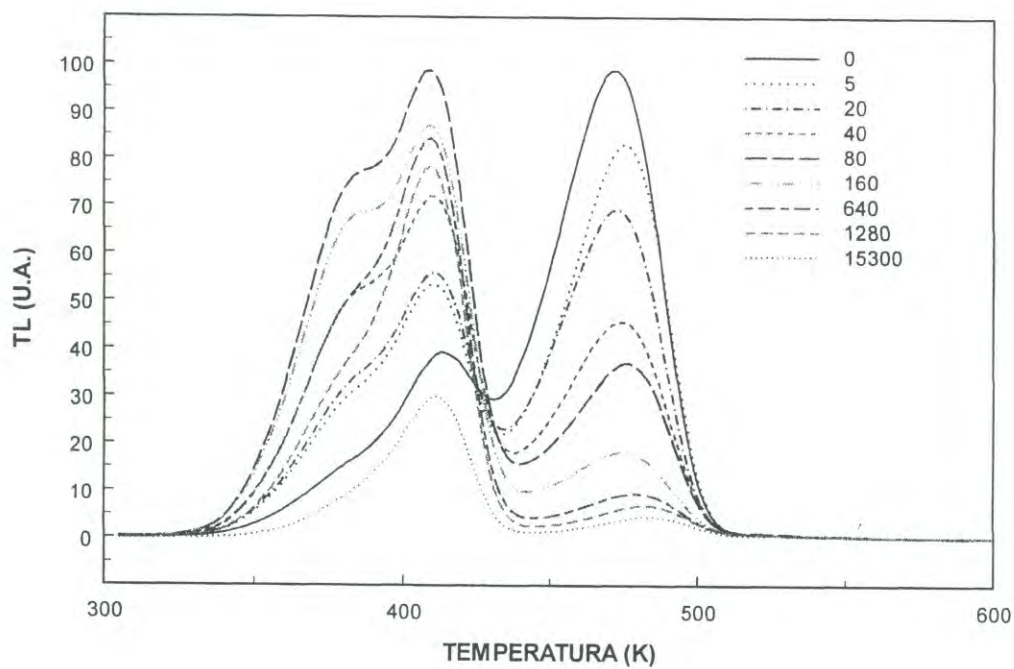


Figura 25. Blanqueo óptico a diferentes tiempos de luz F para KCl:Eu^{2+} sometido previamente a radiación X. Los tiempos de blanqueo están en segundos. (Pedroza-Montero *et al*, 2001).

La figura 26 presenta cómo se afectan los picos principales considerando la respuesta integrada de cada pico de TL. La exposición a luz F disminuye la intensidad de la TL del pico a 473 K, cuya recombinación involucra los centros F, lo que indica que se está llevando a cabo un proceso de blanqueo de los centros F. Debido a la interacción con la luz F (560 nm), se liberan electrones atrapados en vacancias y éstos son reatrapados en trampas existentes o se recombinan. El proceso es conocido como un fenómeno de fototransferencia en el cual los portadores de carga atrapados (inicialmente en la trampa más profunda a 473 K) son liberados y eventualmente atrapados de nuevo en trampas a menor temperatura localizadas en 370-420 K (Pedroza-Montero *et al*, 2001). En la figura 26 se observa claramente el reatrapamiento de los electrones liberados ópticamente mediante luz F a través del incremento de la TL de los picos de 373 y 413 K. El aumento de los picos de 373 y 413 K alcanza un máximo que coincide con el mínimo de termoluminiscencia del pico de 473 K. Al parecer, una vez blanqueados todos los centros F, los picos TL en 373 y 413 disminuyen sólo ligeramente su intensidad de TL integrada respecto de la TL original producida por la irradiación X. Esto indica la distinta naturaleza de los picos de 373 y 413 K en relación al pico de 473 K que está directamente relacionado con los centros F, ya que la luz F no puede blanquear completamente los picos de 373 y 413 K.

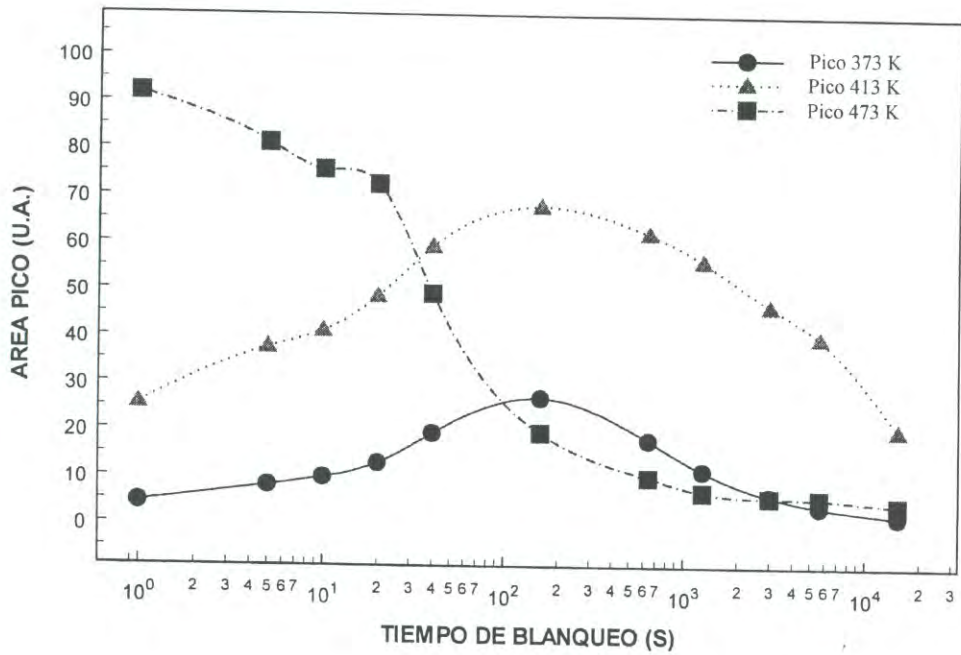


Figura 26. Blanqueo óptico para los diferentes picos de TL de KCl:Eu²⁺ (Pedroza-Montero *et al*, 2001).

La respuesta de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) depende también de la temperatura, ya que se encuentra relacionada con mecanismos de recombinación que involucran a los centros F y F_Z , por lo que el efecto de la disminución de los centros F con la temperatura juega un papel muy importante en la generación de la señal de LOE. Para notar experimentalmente estas correlaciones, la figura 27 muestra el comportamiento de la intensidad de la señal de la LOE como función de la temperatura. La disminución de la LOE con la temperatura se ilustra conjuntamente con una curva de TL. Entonces, al disminuir la densidad de centros F respecto de la temperatura, se observa claramente que ocurre también un mínimo en la emisión de LOE a la temperatura de 473 K, asociada a los centros F. Aceves *et al* (1994), examinaron el comportamiento del tratamiento térmico de los centros F, y encontraron que éste ocurre exactamente a la misma temperatura que el quenching de LOE; en consecuencia es evidente la participación de los centros F en el proceso de recombinación tanto de la TL como de la LOE.

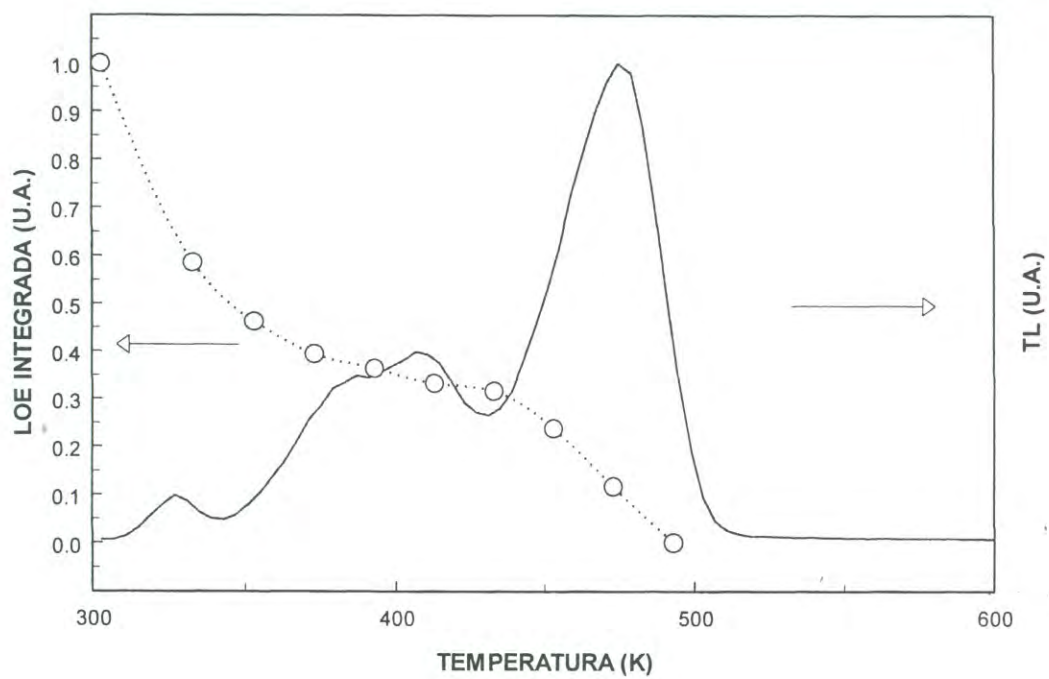


Figura 27. Curva de TL y LOE para cristales de KCl:Eu^{2+} previamente expuestos a rayos X (Pedroza-Montero *et al*, 2001).

III.3 Termoluminiscencia fototransferida en fósforos de KCl:Eu^{2+}

El fenómeno luminiscente estimulado en cristales de KCl:Eu^{2+} es un proceso complejo que involucra la participación de al menos cuatro fenómenos principales de relajación, como la termoluminiscencia (TL), el blanqueo óptico (BO), la termoluminiscencia fototransferida (PTTL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE). La comprensión de la correlación de esos mecanismos, que habitualmente se consideran aislados sin ninguna dependencia unos de otros, adquiere una singular importancia cuando estos mismos procesos se consideran como partes de un mecanismo de relajación global, que puede explicarse a través de un modelo fenomenológico y proporciona información de la respuesta luminiscente del KCl:Eu^{2+} . Desde esta perspectiva, la respuesta luminiscente se establece en base de una generación simultánea de TL y LOE, donde los centros de recombinación radiativa se blanquean, existe una señal significativa de termoluminiscencia fototransferida, y los centros blanqueados previamente con los procesos de TL y LOE se reactivan con la captura de electrones liberados de trampas superficiales o de baja energía de activación (Pedroza-Montero *et al*, 2002).

Existen en la literatura resultados similares a este respecto, como los reportados por Wintle y Murray para sedimentos ricos en cuarzo (Wintle y Murray, 1997). En el caso de KCl:Eu^{2+} , durante el proceso de excitación (o exposición) de los cristales a la radiación algunas transiciones térmicamente estimuladas se acompañan por transiciones en los estados de energía de centros no radiativos a centros radiativos o viceversa. Desde luego, esto modifica apreciablemente y también correlaciona el espectro de TL y LOE.

Adicionalmente, es posible establecer una conexión entre la PTTL y los centros F y F_z que son los responsables directos de las respuestas de TL y LOE en KCl:Eu^{2+} .

La figura 28 muestra la evolución de la respuesta de PTTL del KCl:Eu^{2+} a medida que se estimula con luz de diferentes longitudes de onda en un rango de 400 – 700 nm. En todos los casos los picos de TL característicos se encuentran alrededor de 370, 390 y 470 K, los primeros dos picos se relacionan con los centros F perturbados (F_z) y el último con los centros F. Conforme crece la longitud de onda, se observa que la intensidad de los picos asociados a los centros F_z aumentan mientras que, simultáneamente, el pico relacionado con el centro F disminuye su intensidad. Esto podría sugerir una dependencia de la sección eficaz de los centros termoluminiscentes con la longitud de onda y la temperatura, en una forma similar interpretada por McKeever (McKeever, 2000). Otra posible explicación es que la luz que estimula dispara un proceso no excitónico donde los complejos $\text{Eu}^{2+}\text{-V}_c$ (Europio + Vacancia de catión) se destacan como centros de recombinación preferentes, lo que da como resultado un incremento en la concentración de los centros F_z . Sin embargo, la concentración total de centros F y F_z disminuye de su valor inicial cuando se emplea luz de 450 nm hasta un mínimo cuando luz de 560 nm se utiliza como fuente estimuladora de la respuesta luminiscente. A partir de este momento se inicia un proceso regenerativo que llena las trampas de electrón con cargas liberadas de trampas más profundas, aumentando de esta manera los niveles de ocupación de las trampas a una concentración de centros F y F_z cercana a la original, para longitudes de onda alrededor de los 700 nm. Esto implica una foto-migración de los electrones alojados en trampas profundas en 470 K a trampas localizadas alrededor de 370 y 390 K. Tal reatrapamiento concluye cuando la trampa de

470 K está casi vacía e inician las trampas de baja temperaturas a liberar sus cargas. Para tiempos más largos todas las trampas para electrón se vacían y, probablemente, se origina un mecanismo que remueve todos los sitios de recombinación.

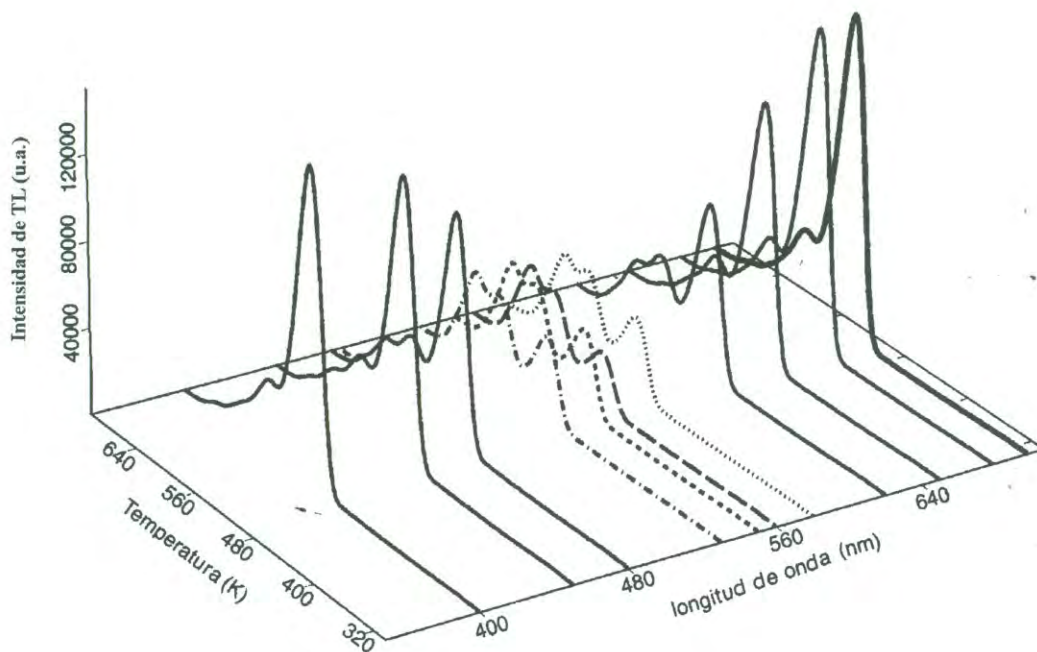


Figura 28. Respuesta PPTL en KCl:Eu²⁺ para distintas longitudes de onda de la luz estimuladora en un rango de 450 a 700 nm. Note que el pico de alta temperatura de la TL coincide con los máximos relativos de los picos de baja temperatura de TL cuando se emplea la luz del centro F (560 nm). (Pedroza-Montero *et al*, 2002).

III.4 Termoluminiscencia de películas de diamante crecidas por CVD expuestas a radiación ionizante y no ionizante.

III.4.1 Películas de diamante depositado por el método de CVD asistida por microondas

En la figura 29 se muestran dos curvas TL de películas de diamante depositado por el método de CVD expuestas a radiación UV. Esta curva TL muestra cuatro bandas alrededor de 120, 220, 320 y 370 °C. La curva de TL es una banda ancha con picos que se traslapan. El pico de 320 °C es el más prominente y el de 220 °C es cinco veces más pequeño. Los picos de 120 y 370°C son muy débiles pero se pueden apreciar claramente en escala logarítmica. El análisis de las curvas TL arrojó los valores para la temperatura máxima (T_m), la energía de activación (E), la intensidad máxima (I_m) y el factor de frecuencia (s) para cada pico, lo que permite reconocer la cinética de los procesos luminiscentes. En este caso todos los picos se comportaron siguiendo un proceso de cinética de primer orden. La tabla I presenta los valores de los parámetros de ajuste antes mencionados, calculados para un promedio que incluye a 55 curvas de TL.

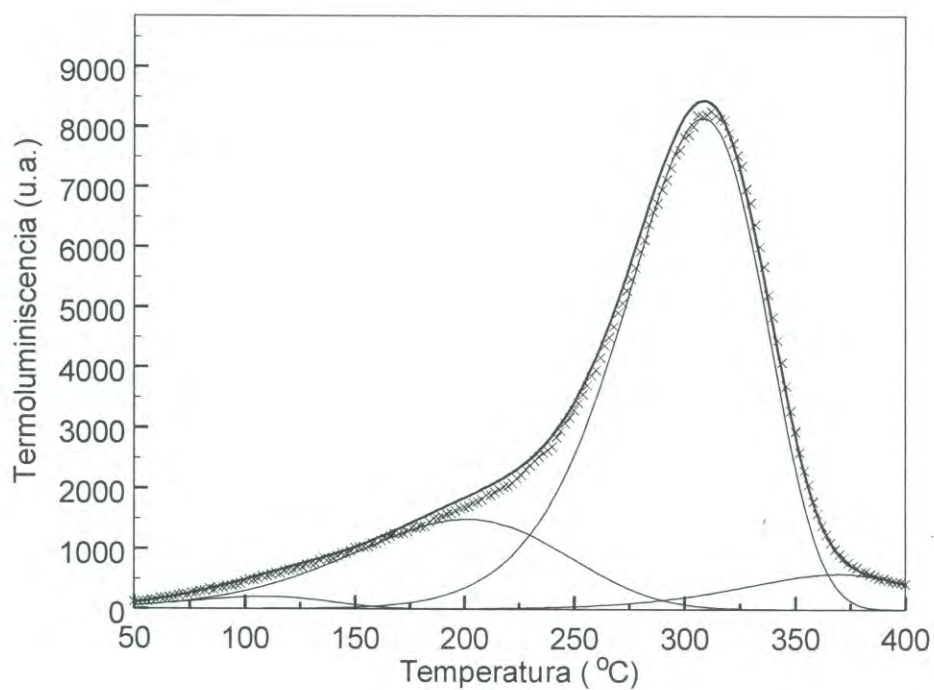


Figura 29. Curvas de termoluminiscencia para películas de diamante depositado por el método de CVD irradiados con una luz UV de 250 nm por 3 horas. (Barboza-Flores *et al*, 2002).

| Espesor de la muestra (μm) | $T_m(^{\circ}\text{C})$ | E (eV) | s (s^{-1}) |
|-----------------------------------------|-------------------------|--------|-------------------------|
| 3 | 148 | 0.41 | 9.47×10^3 |
| | 267 | 0.66 | 1.88×10^5 |
| | 313 | 1.0 | 6.77×10^7 |
| 6 | 174 | 0.33 | 5.44×10^2 |
| | 275 | 0.66 | 1.51×10^5 |
| | 316 | 1.0 | 5.96×10^7 |
| 12 | 320 | 1.0 | 5.30×10^7 |
| 180 | 148 | 0.51 | 2.04×10^5 |
| | 178 | 0.66 | 4.42×10^6 |
| 500 | 295 | 0.66 | 8.45×10^4 |
| | 327 | 1.0 | 4.04×10^7 |

Tabla I. Parámetros cinéticos estimados de la deconvolución de las curvas de TL.

El efecto de la radiación UV sobre la eficiencia en la creación de TL (espectro de excitación) muestra que cada pico tiene una respuesta diferente a la misma. En la figura 30 se observa que el espectro de excitación de TL tiene una banda ancha alrededor de 190-260 nm. Es evidente que el pico en 320 °C posee la eficiencia termoluminiscente más alta comparado con los picos de 370 °C y 120 °C. El máximo de 370 es debido a trampas con una energía de activación alrededor de 1 eV y un factor de frecuencia $s=1.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Los otros picos al parecer corresponden a trampas superficiales con energías de activación en el rango de 0.3-0.8 eV y s del orden de 10^2 - 10^6 s^{-1} . Estos parámetros concuerdan con datos previamente reportados para películas de diamante CVD irradiado con UV (Bizarri *et al*, 1999).

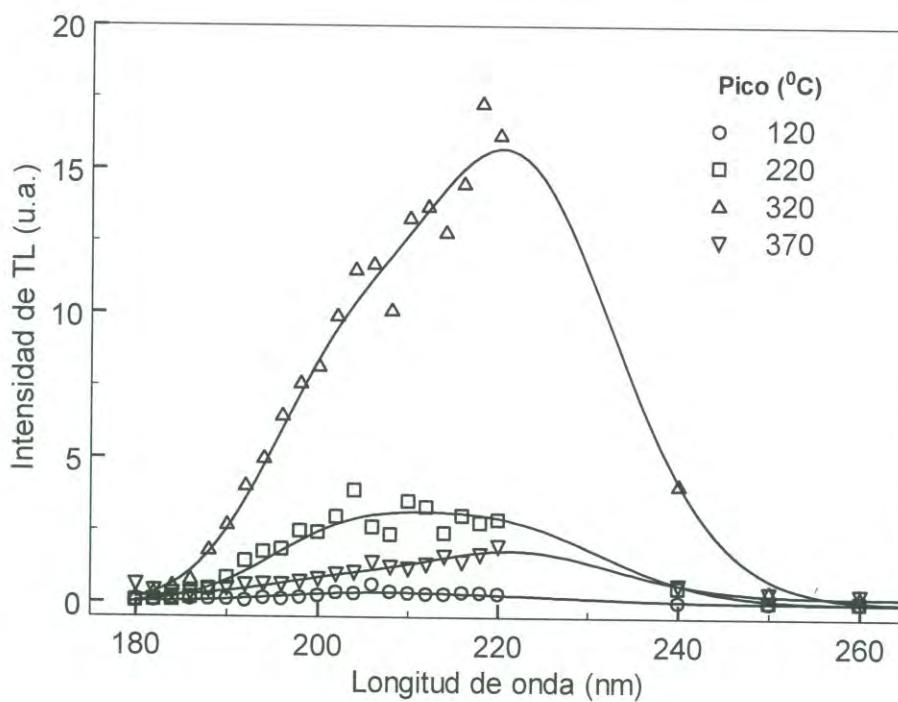


Figura 30. Espectro de creación de termoluminiscencia de películas de diamante CVD irradiados con luz UV monocromada por un minuto. Los picos 1-4 corresponden a los picos 120, 220, 320 y 370 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. (Barboza-Flores *et al*, 2002).

La figura 31 muestra la dependencia de la TL integrada para cada pico respecto a la dosis UV de irradiación a 240 nm. Los picos en 220 y 320 °C muestran una conducta lineal como función de la dosis de irradiación. Una investigación más detallada de la dependencia de la dosis con la longitud de onda de irradiación revela que el rango de 240 a 260 nm esta dependencia es mejor que el rango de longitudes de onda más cortas. Alrededor de 220 nm hay un decremento notable y continuo en la TL integrada conforme la dosis aumenta. De hecho, para irradiaciones con 218, 240 y 260 nm la dependencia con el tiempo de iluminación es lineal para tiempos de exposición cortos y sublineal para tiempos de exposición largos. A este respecto, es posible que el ritmo de llenado de las trampas disminuya en el tiempo durante la iluminación debido a que otras trampas actúan como trampas competitivas y cuya existencia y dependencia con la longitud de onda podría deducirse de la curva de TL y su deconvolución como se observó en la figura 29.

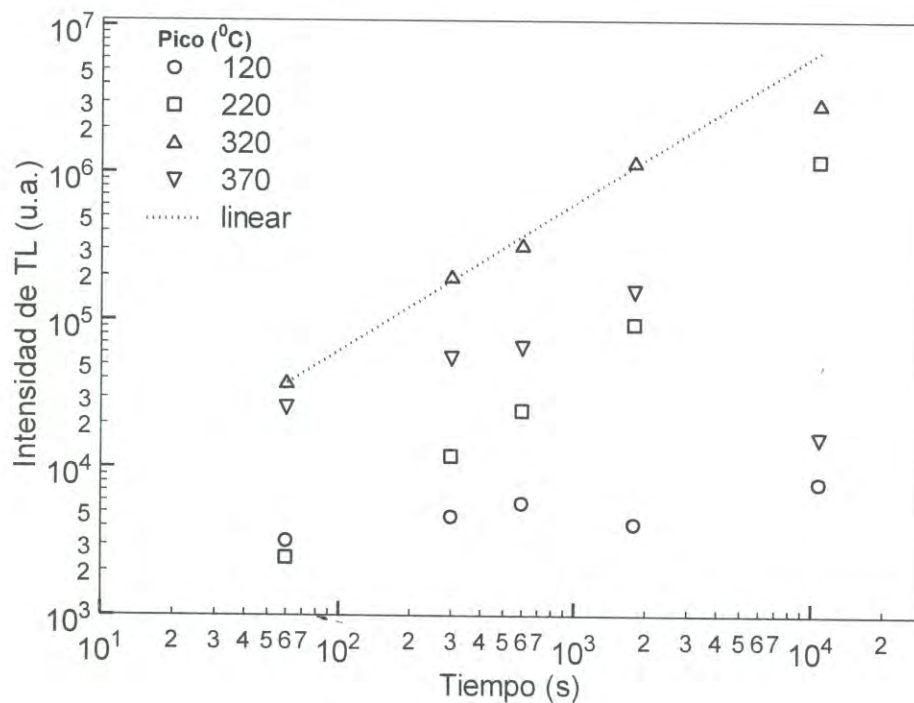


Figura 31. Curvas de termoluminiscencia integrada para películas de diamante CVD como función del tiempo de irradiación (240 nm). Los picos 1-4 corresponden a los picos 120, 220, 320 y 370 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. (Barboza-Flores *et al*, 2002).

III.4.2 Películas de diamante CVD asistida por filamento caliente (HFCVD) expuestas a radiación UV y β .

La figura 32 muestra el espectro de excitación de la termoluminiscencia para películas de diamante CVD con espesores de 3, 6, 12, 180 y 500 μm . La gráfica muestra la curva de TL integrada expuesta a cinco minutos de luz UV de una particular longitud de onda. Claramente se ve que el máximo de la TL ocurre dentro del rango de 210 a 215 nm lo cual concuerda con el corte en la fotosensitividad observada en los fotodetectores de diamante. La muestra con el espesor de 500 μm presenta una eficiencia diez veces mayor que la muestra de 180 μm . Por otro lado, la figura 32 indica que la muestra de 3 μm es mucho más eficiente para crear la emisión de TL comparada con las muestras de 6 y de 12 μm . Esto se debe a la formación de defectos cristalinos en forma de frontera de grano, defectos por enlaces sueltos e impurezas creadas durante el proceso de crecimiento.

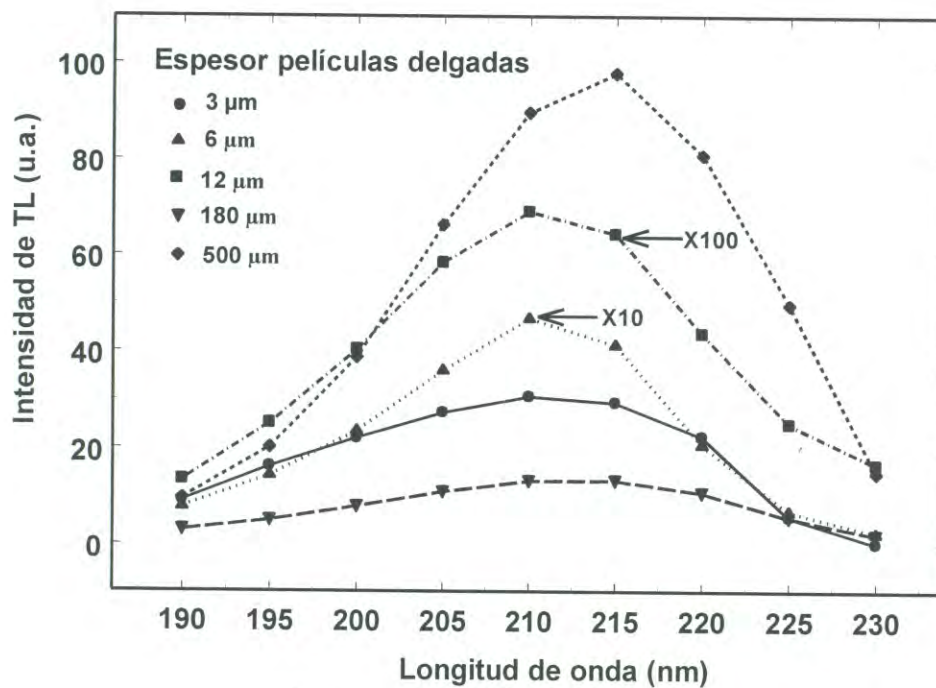


Figura 32. Espectro de excitación de la TL para diamante irradiado con UV de películas con espesores de 3, 6, 12, (MWCVD) y 180 y 500 μm (HFCVD). Las muestras fueron expuestas por cinco minutos a luz UV en el rango de 190 a 230 nm. (Barboza-Flores *et al*, 2003).

Desde luego, entre más gruesa es la película más grande es la eficiencia de la TL; sin embargo, en este caso particular se necesita un examen más profundo para llegar a una conclusión confiable, debido a que durante el proceso de crecimiento varios tipos de defectos e impurezas se pueden incluir intrínsecamente en la película de diamante, los cuales evidentemente afectan las características termoluminiscentes de la película policristalina. Este efecto claramente se muestra en la figura 33, que presenta las curvas de TL de las películas de diamante obtenidas mediante la exposición de la muestra por tres minutos a una luz ultravioleta con una longitud de onda en el rango de 200-215 nm (donde se produce la máxima eficiencia TL como se muestra en la figura 32). Conforme aumenta el tiempo de crecimiento de las películas las muestras producen picos TL más intensos alrededor de los 320 °C que aquellos obtenidos para tiempos más pequeños. De hecho, un ajuste computacional para los picos TL indica la existencia de picos a 148 y 178 °C para la muestra de 180 μm y picos en 295 y 327 °C para la muestra de 500 μm. Esto es contrario a los resultados de las películas de diamante crecidas por CVD asistido por microondas.

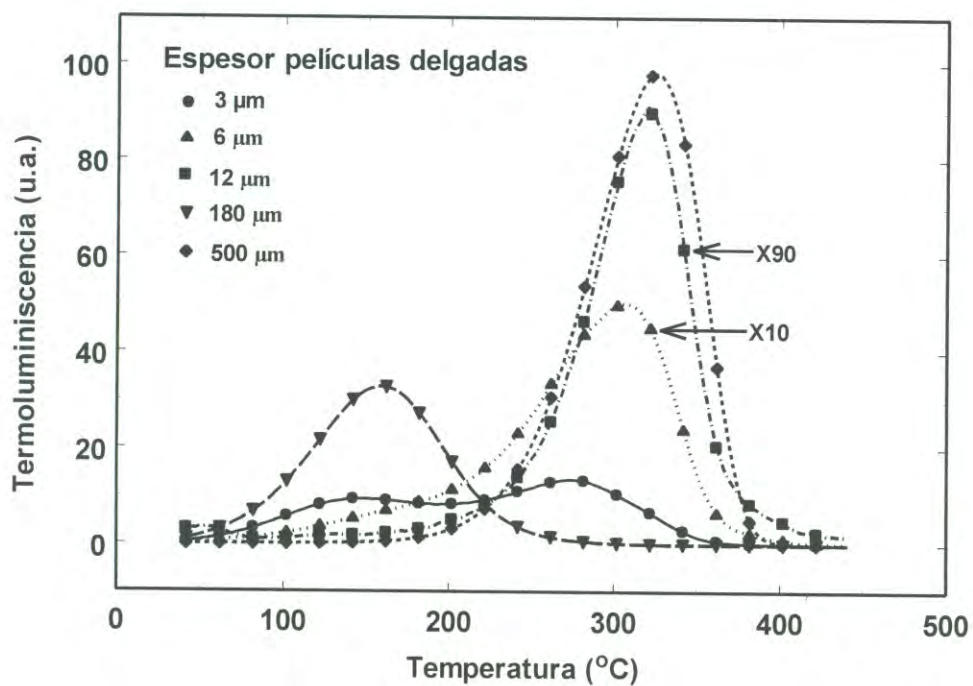


Figura 33. Curvas de termoluminiscência de películas de diamante irradiado com UV de películas com espesores de 3, 6, 12, 180 y 500 μm . Las muestras se irradiaron a temperatura ambiente con luz UV en el rango de 210 a 215 nm. (Barboza-Flores *et al.*, 2003).

Es importante mencionar que para la mayoría de las aplicaciones dosimétricas los picos de alta temperatura son más estables que aquellos localizados a baja temperatura debido a su desvanecimiento cercano a temperatura ambiente. Por lo tanto, los picos de baja intensidad alrededor de los 320 °C no necesariamente significan una conducta de TL deficiente sino lo contrario (Gan *et al*, 2002, Ahn *et al*, 2002, Barboza-Flores *et al*, 2002). El comportamiento dosimétrico, esto es la TL integrada como función de la dosis de irradiación UV se presenta en la figura 34.

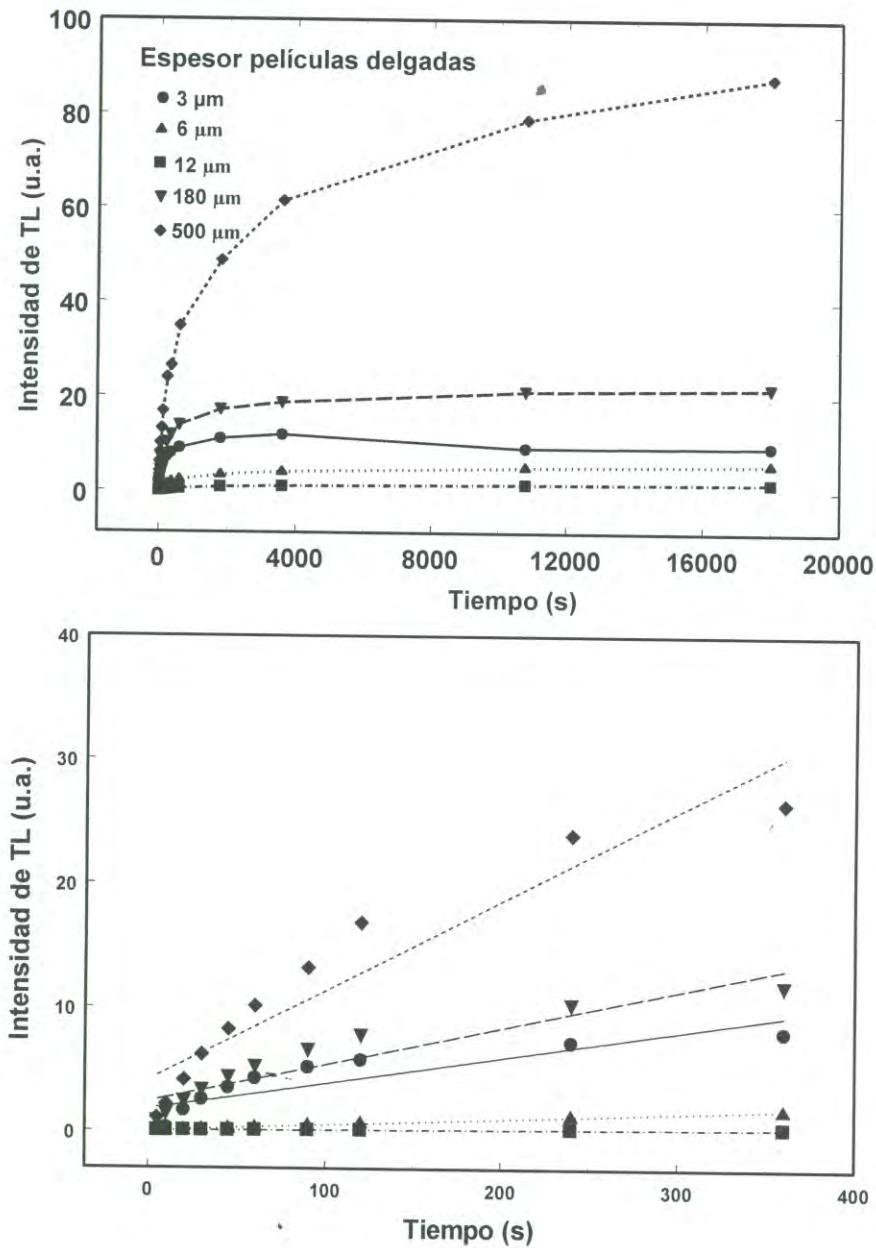


Figura 34. Arriba se muestra la termoluminiscencia integrada como función de la dosis UV. Las irradiaciones se efectuaron a temperatura ambiente. En la gráfica de abajo se muestra en detalle el comportamiento dosimétrico para tiempos menores a 400 s. (Barboza-Flores *et al*, 2003)

La respuesta a la dosis de las películas de 500 y 180 μm HFCVD es más intensa que la de las muestras MWCVD. Hay una respuesta significativa a la dosis en un rango de 4000 segundos de irradiación para la muestra de 3 μm respecto a las de 6 y 12 μm . En esta gráfica se observa también que existe una desviación de la conducta lineal cuando se alcanza un régimen de saturación en tiempos de exposición grandes para las muestras MWCVD. La muestra de 500 mm es la que tiene la mejor dependencia en la respuesta de TL a la dosis UV con dos regiones lineales y sin un aparente régimen de saturación.

Respecto a las muestras expuestas a la radiación β la figura 35 muestra las curvas de TL que presentan características similares respecto a las muestras irradiadas con luz UV. En esta figura se muestran las curvas TL para las muestras de 180 y 500 μm expuestas a 1500 Gy de una dosis de radiación β , la cual exhibe un pico en 191 (con una cinética de segundo orden) y otro en 343 $^{\circ}\text{C}$ (con una cinética de primer orden). Además la figura también presenta las curvas de las muestras de 6 y 12 μm . Los picos de alta temperatura en los especímenes β -irradiados están desplazados alrededor de unos 20 $^{\circ}\text{C}$ respecto a las muestras irradiadas con UV. La causa de este comportamiento podría asociarse a la existencia de una respuesta diferente a la radiación debido a las condiciones morfológicas o estructurales de la superficie de las películas de diamante.

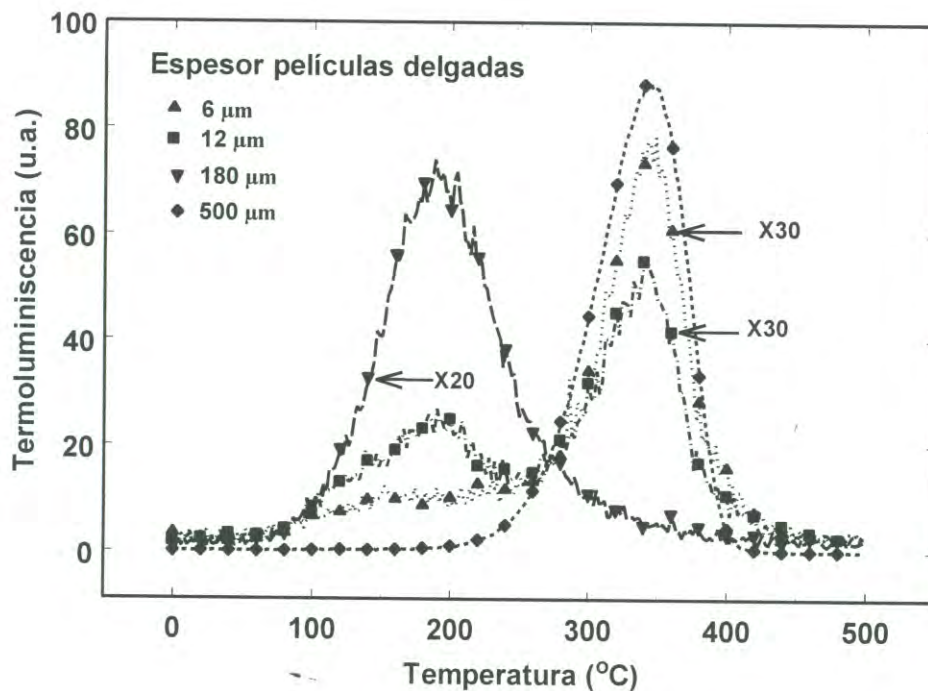


Figura 35. Curvas de termoluminiscência de películas de diamante com espessuras de 6, 12, 180 y 500 μm . Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente con rayos β en un rango de 0.8 a 1500 Gy (Barboza-Flores *et al*, 2003).

Quizás la característica más importante de estas muestras expuestas a rayos β se exhibe en la figura 36, en la cual se observa un comportamiento dosimétrico adecuado para todas las muestras resaltando un amplio rango de linealidad respecto a la dosis que va hasta los 300 Gy, que es una dosis que está más allá de cualquier aplicación de radioterapia o clínica.

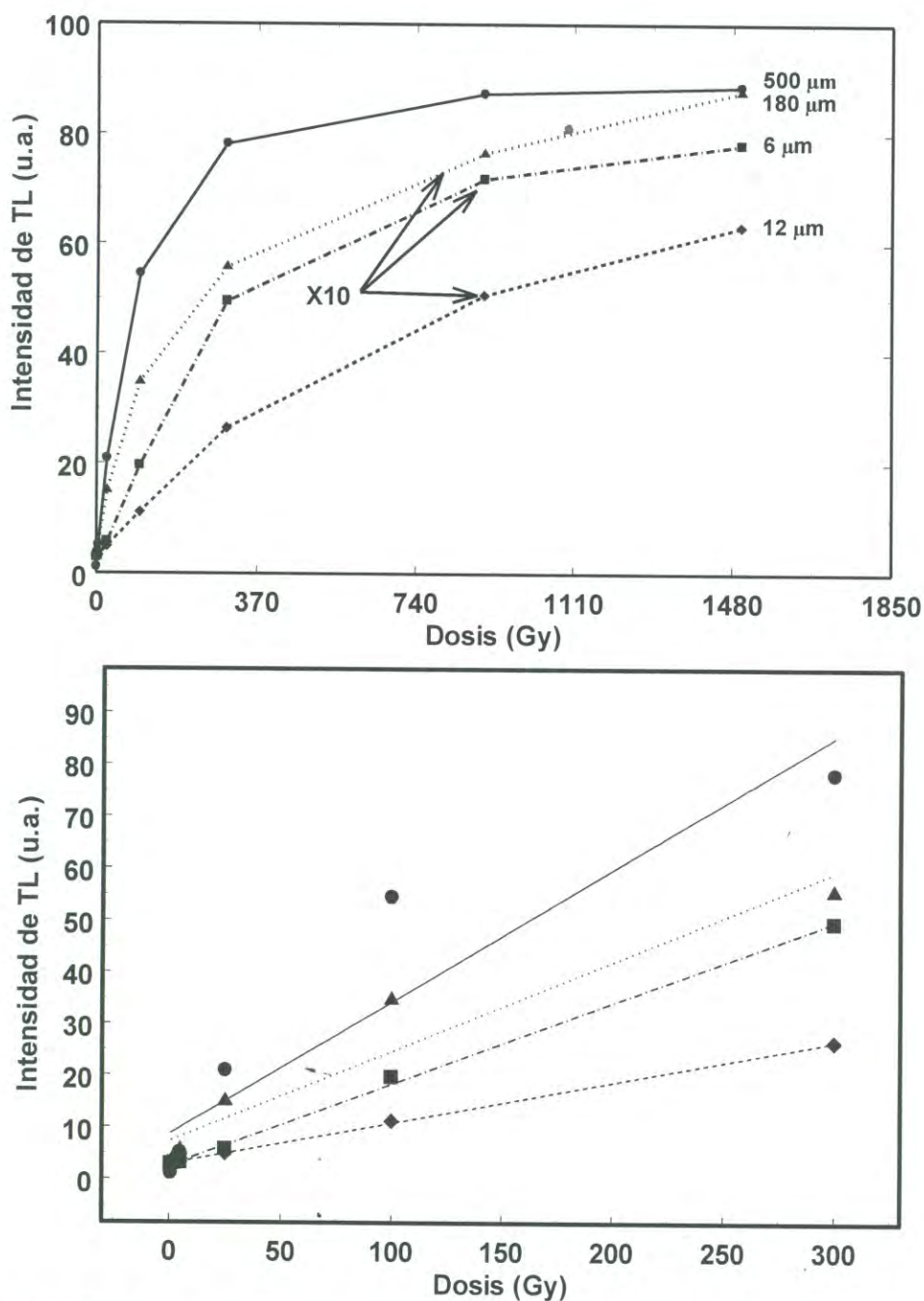


Figura 36. Arriba se muestra la termoluminiscencia integrada como función de la dosis β de irradiación. La irradiación se efectuó a temperatura ambiente. Abajo se presenta en detalle el comportamiento de la TL integrada para dosis β menores a 300 Gy. (Barboza-Flores *et al*, 2003).

IV CONCLUSIONES

Resulta pertinente el estudio de los mecanismos de relajación en cristales de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} y en películas de diamante crecidas por CVD, en donde se involucran procesos de atrapamiento y recombinación radiativas, así como el estudio sistemático de sus propiedades luminiscentes térmica y ópticamente estimuladas. Existe una gran cantidad de evidencia experimental que resalta a su vez la ausencia de un modelo de primeros principios que pueda explicar estos mecanismos, sobre todo, cuando la radiación con la que se excita carece de la energía suficiente para ionizar los materiales o mover los electrones a través de la brecha de energía prohibida.

Dentro de los trabajos más recientes sobre la caracterización dosimétrica termoluminiscente de los fósforos de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} destacan los estudios que utilizaron radiación ionizante del tipo β (Barboza-Flores *et al*, 1998) y no ionizante (UV) (Barboza-Flores *et al*, 1999, Castañeda *et al*, 1999). En todos los casos, la emisión térmicamente estimulada correspondió a la emisión característica de 427 nm adscrita a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} , lo cual indica claramente la participación de la impureza en el proceso de termoluminiscencia (Barboza-Flores *et al.*, 1999) y revela un mecanismo común de atrapamiento y recombinación termoluminiscente.

Aparentemente el proceso de atrapamiento de portadores de carga, generados por el proceso de irradiación, es esencialmente el mismo para radiación ionizante y no ionizante. A través del proceso de fotoestimulación de muestras previamente irradiadas, se logró determinar que la luz de recombinación contiene las principales características de la emisión de la impureza, es decir del Eu^{2+} , aunque la fotoestimulación produce el

blanqueo simultáneamente con el reatrapamiento de algunos de los picos de TL. En concreto, el pico de TL asociado a los centros F se blanquea con luz F (560 nm) al mismo tiempo que ocurre el reatrapamiento de éstos por el resto de las trampas existentes. La conclusión más importante que se deduce de los resultados experimentales es la participación directa de los centros F en el proceso de luminiscencia ópticamente estimulada. Adicionalmente, el estudio llevado a cabo con el fin de determinar la correlación entre los centros activados térmicamente y los activados ópticamente, a través de procesos de TL y LOE respectivamente (Pedroza-Montero *et al*, 2001, 2002), indicó que en ambos procesos existe la participación de los centros F y F_Z.

A pesar de la existencia de defectos comunes, producidos por radiación ionizante y no ionizante a temperatura ambiente, es imposible concebir un mecanismo común para los procesos que originan estos defectos. Esta conclusión se basa en que los defectos tipo Frenkel (pares F–H), cuyo origen se explica mediante la existencia de excitones auto atrapados (STE), ocurren para el caso de radiación ionizante y a temperaturas donde los centros como los V_K son susceptibles de existir, situación que no existe para el caso de radiación no ionizante con energías por debajo de la energía de la banda prohibida y a temperaturas como la ambiente donde no puede detectarse la presencia de los centros V_K.

Una conclusión que se deduce de nuestros resultados experimentales es que los mecanismos de recombinación de defectos responsables para la emisión termoluminiscente de cristales halogenuros alcalinos de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta a bajas temperaturas (20–35 K) están relacionados con centros F_Z y H, que al recombinarse transfieren su energía al ion Eu²⁺. La ulterior desexcitación de la impureza tiene como consecuencia una recombinación radiativa emitiendo luz

característica del Eu^{2+} . Debe señalarse que es necesario realizar trabajo adicional que apoye efectivamente la existencia de este mecanismo o de algún otro que explique satisfactoriamente el proceso de creación de defectos con radiación UV.

Algunos experimentos realizados recientemente indican que es posible la existencia de un proceso tipo excitónico en halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes. Por ejemplo, Aceves *et al* (2002) han llevado a cabo experimentos en cristales de KI:Eu^{2+} donde al parecer ocurre la emisión del excitón autoatrapado (STE) cuando el cristal se excita con luz en el rango de 205–260 nm. De comprobarse, tal situación indicaría entonces que se forman STE por radiación UV con energías por debajo de la energía de la banda prohibida en KI:Eu^{2+} . Por otro lado Babin *et al* (2002), presentaron resultados sobre los procesos de creación de defectos en cristales de KCl:Eu^{2+} expuestos a radiación UV a la temperatura de 4.2 K, donde experimentalmente demuestran la existencia de una banda de emisión en 539 nm, asociada al excitón autoatrapado, la cual es tres órdenes de magnitud menos intensa que la banda de emisión del Eu^{2+} -Vc. Este resultado es la primera evidencia de la existencia de emisiones características del STE en KCl:Eu^{2+} ; sin embargo, los mismos autores no aseguran completamente su origen excitónico, pero argumentan que la baja intensidad de la banda excitónica puede deberse a la baja eficiencia cuántica de la emisión STE en KCl la cual es dos órdenes de magnitud menor que en KI. Entonces, es de esperarse que técnicas experimentales consistentes en el uso de fuentes monocromáticas de alta intensidad en la región UV, así como también sistemas detectores rápidos y más sensibles permitan la detección de los posibles excitones autoatrapados (STE) producidos por radiación UV.

Las películas de diamante crecidas por CVD, por su parte, presentan propiedades que pueden abrirle las posibilidades como dosímetros UV (Barboza-Flores *et al.*, 2002), además de que su respuesta luminiscente para longitudes menores a 220 nm las califican como buenos materiales para la construcción de fotodetectores. Normalmente, la respuesta termoluminiscente de las películas de diamante CVD tiene un pico característico situado alrededor de 320 °C que se ha encontrado como el más adecuado para dosimetría UV (Barboza-Flores *et al.*, 2002). Además, estas películas no requieren de un tratamiento térmico u óptico previo para limpiar o blanquear los picos de baja temperatura. Por lo tanto, las películas de diamante CVD pueden considerarse también para la construcción de dosímetros que trabajen en la región actinométrica (UVB, 320-290 nm y UVC, 290-200 nm) que es dónde se producen daños biológicos por la adsorción fotoquímica de las moléculas y alteraciones importantes en el DNA. Esto pone de manifiesto que otra área importante de aplicación y de investigación de estos materiales puede situarlos en nichos tecnológicos de aplicaciones biomédicas y clínicas. Además su respuesta termo y ópticamente estimulada, (Barboza-Flores *et al.*, 2002 y Barboza-Flores *et al.*, 2003), aunados a su no-toxicidad y su equivalencia a tejido humano ($Z_{\text{eff}} = 6$), representan su principal ventaja para el diseño de nueva generación de dosímetros de radiación que permitirán en un futuro cercano obtener y supervisar las dosis de radiación *in vivo* dentro de sistemas biológicos o tejidos sometidos a un tratamiento de radioterapia para eliminar posibles crecimientos oncológicos.

V. TRABAJO FUTURO

Algunas líneas de investigación que quedaron inconclusas o requieren abordarse con más trabajo experimental, es el que involucra en los halogenuros alcalinos un modelo fenomenológico que explique que sucede en la interacción de la radiación no ionizante con estos cristales en un rango amplio de temperaturas que abarquen desde bajas temperaturas hasta la temperatura ambiente. Así como también, una descripción funcional del comportamiento de las secciones eficaces de las trampas que participan en los procesos luminiscentes relacionándolas principalmente con parámetros tales como la temperatura (T) y la longitud de onda (λ) tanto para los halogenuros alcalinos como para las películas de diamante.

Desde luego, lo anterior debe estar aparejado con el desarrollo tecnológico directo y la implementación de la infraestructura experimental. Por lo tanto, quedaría como un trabajo futuro de suma importancia el de patentar y construir el sistema médico para la medida de dosis recibidas en tiempo real y *in vivo* por pacientes sometidos a radioterapias. Todo este sistema aprovecharía las ventajas las respuestas TL y OSL de los halogenuros alcalinos y las películas de diamante presentadas en este trabajo. Además y como apoyo a este proyecto tecnológico, es menester implementar un sistema de crecimiento de películas por CVD que permita controlar en forma automática la incorporación de impurezas seleccionadas de antemano. Esto abriría las posibilidades para el desarrollo de ciencia básica que contribuya con un entendimiento profundo de los fenómenos luminiscentes estimulados y as vez, proporcionaría una vía directa para arribar a un proyecto de ciencia aplicada en dosimetría clínica.

LITERATURA CITADA

- Ahn, J., Gan, B., Zhang, Q., Rusli, Yoon, S.F., Ligatchev, V., Wang, S.G., Huang, Q.F., Chew, K., Melendrez, R., Barboza-Flores, M. 2002. *Application of CVD diamond films for UV thermoluminescence dosimeter*. International Journal of Physics Modern B. 16 (6-7), 1003-1007 p.
- Aboltin, D.E., Grabovskis, V.J., Kangro, A.R., Lushchik, Ch., O'Konnell-Bronin, A.A., Vitol, I.K., Zirap, V.E., 1978. *Thermally stimulated and tunnelling luminescence and Frenkel defect recombination in KCl at 4.2 to 77 K*. Physica Status Solidi. (a) 47, 667-675 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Barboza-Flores, M. 1994. *The role of F centres in the thermoluminescence of low-energy uv- and x-irradiated KCl:Eu²⁺*. Journal of Physics.: Condensed Matter 6, 10397-10405 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Meléndrez, R. y Barboza-Flores. 1998. *Evidence of STE emission in low temperature thermoluminescence of pure KCl UV-irradiated at 15 K*. Radiation Effects & Defects in Solids 146, 251-259 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Pal, U. 2001. *Cathodoluminescence and optically active regions of intrinsic and induced defects in Eu²⁺-doped KCl crystals*. Physica Status Solidi(b), 233(2), 364-372 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Barboza-Flores, M., Pal, U., Zaldívar, M. H., Piqueras, J. 2002. *Cathodoluminescence in europium doped KCl crystals*. Radiation effects and defects in solids, 154(3-4), 313-317 p.

- Aguirre de Cárcer, I., Cussó, F., Jaque, F., 1988. *Afterglow and photoconductivity in europium-doped alkali halides*. Physical Review, 38(15); 10812-10815 p.
- Aguirre de Cárcer, I., Lifante, G., Cussó, F., Jaque, F., Calderón, T. 1991. *Europium-doped alkali halides as a selective ultraviolet dosimeter material in the actinic region*. Appl. Phys. Lett. 58(17) 1825-1826 p.
- Aguirre de Cárcer, I. Rowlands, A.P. Jaque, F. y Townsend, P.D. 1998. *Thermoluminescence of $KCl:Eu^{2+}$ under ultraviolet irradiation at different temperatures*. Radiation Measurements 29(2) 203-208 p.
- Álvarez, S., Pitors, T.M., Barboza-Flores, M. 2001. *UV induced afterglow of $KCl:Eu$, $KBr:Eu$ and $NaCl:Eu$ at low temperature*. Radiation Measurements, 33, 813-817 p.
- Álvarez, S., Pitors, T. M. Comunicación privada, 2002.
- Ausín, V., Álvarez Rivas, J. L. 1972. *Thermoluminescence and annealing of F centres in KCl γ irradiated at room temperature*. J. Phys. C.: Solid State Phys. 5 82-96 p.
- Babin, V., Krasnikov, A., Zazubovich, S. 2002. *Charge-transfer processes in doped alkali halides*. Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Julio 1-5, 2002, Wroclaw, Polonia.
- Barboza-Flores, M. Meléndrez, R. Castañeda, B. Pitors, T.M., Pérez-Salas, R. Aceves, R. Muñoz, J.A., Aguirre de Cárcer, I. 1998. *β -ray irradiation thermoluminescence and dosimetric characterization of $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{+2}$ mixed crystals*. Radiation Measurements 29(5) 487-491 p.
- Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Pitors, T.M., Castañeda, B., Pérez-Salas, R., Aceves, R. 1999. *Europium-doped KCl , KBr and $\alpha-Al_2O_3:C$ crystals as luminescence*

detectors in the actinometric region. Proceedings 9th Cimtec-World Forum on New Materials, Simposium X- Innovative Light Emitting Materials. Techna.

Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Chernov, V., Castañeda, B., Pedroza-Montero, M., Gan, B., Ahn, J., Zhang, Q., Yoon, S. F. 2002. *Thermoluminescence in CVD Diamond Films: Application to Actinometric Dosimetry*. Radiation Protection Dosimetry. 100: 443-446 p.

Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Gastelum, S., Chernov, V., Bernal, R., Cruz-Vazquez, C., Brown, F., Pedroza-Montero, M., Gan, B., Ahn, J., Zhang, Q., Yoon, S. F. 2003. *Thermoluminescence characterization of CVD diamond films exposed to UV and beta radiation*. Physica Status Solidi (a), 199(1), 125-130 p.

Benabdesselam, M., Iacconi, P., Briand, D., Lapraz, D., Butler, J.E. 1999. *Selected Thermoluminescent Properties in CVD Diamond Film*. Radiation Protection Dosimetry. 84 (1-4), 257-260 p.

Benabdesselam, M., Iacconi, P., Briand, D., Butler, J. E. 2000a. *Performance of CVD diamond as a thermoluminescent dosemeter*. 9(3-6), 1013-1016 p.

Benabdesselam, M., Iacconi, P., Briand, Berkane-Krachai, A., Gheeraert, E., Kanda, H. 2000b. *Thermoluminescence of nickel-doped synthetic diamond crystals*. Journal of Applied Physics. 88 (8), 4648-4653 p.

Benabdesselam, M., Iacconi, P., Briand, Lapraz, D., Gheeraert, E., Daneuville, A. 2000c. *Characterization by thermoluminescence of boron doped polycrystalline diamond films*. Diamond and Related Materials. 9(1), 56-60 p.

- Béniere, F., Béniere, M., Hari Babu, V., Wiswanatha Reddy, K. 1994. *Self- and heterodiffusion in crystalline solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids 55(7) 595-604p.
- Bergonzo, P., Tromson, D., Mer, C., Guizard, B., Foulon, F., Brambilla, A. 2001. *Particle and Radiation Detectors Based on Diamond*. Physica Status Solidi (a). 185(1), 167-181 p.
- Buenfil, E., Brandan, M.E. 1992. *Dosimetric properties of europium-doped potassium bromide thermoluminescent crystals*. Health Physics 62(4) 341-343 p.
- Borchi, E., Furetta, C., Kitis, G., Leroy, C., Sussmann, R.S., Whitehead, A.J. 1996. *Assessment of CVD Diamond as a Thermoluminescence Dosemeter Material* Radiation Protection Dosimetry 65. 291-295 p.
- Borchi, E., Bruzzi, M., Bucciolini, M., Guasti, A., Mazzocchi, S., Pirollo, S., Sciortino, 1999. *TSC response of irradiated CVD diamond films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 426, 181-184 p.
- Bøtter-Jensen, L., Bulur, E., Duller, G.A.T., Murray, A.S. 2002. *Advances in luminescence instrument systems*. Radiation Measurements, 32 (5-6), 523-528 p.
- Briand, D., Iacconi, P., Benabdesselam, M., Lapraz, D., May P.W., Rego, C.A. 2000. *Thermally stimulated properties of CVD diamond films*. Diamond and Related Materials. 9(6-3), 1245-1248 p.
- Camacho Q., G. Muñoz H., Rubio J. 1988. *Dosimetric properties of KCl:Eu*. Journal of Materials Science Letters 7, 437-440 p.

- Castañeda, B., Aceves, R., Piters, T.M., Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Pérez-Salas, R. 1996. *Actinometric thermoluminescence response of $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ mixed crystals*. Appl. Phys. Lett. 69, 1388 p.
- Castañeda, B., Meléndrez, R., Piters, T.M., Pérez-Salas, R., Aceves, R., Barboza-Flores, M. 1999. *Thermostimulated light emission of $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ mixed crystals subjected to ultraviolet radiation*. Proceedings 9th Cimtec-World Forum on New Materials, Simposium X- Innovative Light Emitting Materials. Techna.
- Castañeda, B., Pedroza-Montero, M., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. 2000. *Potassium halide detectors : Novel results and applications*. Physica Status Solidi(b) 220, 663-669 p.
- Chernov, V., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. 2001. *Photo- Thermo- and optically stimulated emission spectra in $KCl:Eu^{2+}$* . Phys. Stat. Sol. (a) 187(2), 535-542 p.
- Clark B. A., Barboza F. M., Rodríguez M. R., Ruíz Mejía C. 1981. *The F band of a surface F center*. Rev. Mex. de Fís. 28, 29 p.
- Diffey, B. L. 1991. *Solar ultraviolet radiation effects on biological systems*. Phys. Med. Biol., 36, 299-328 p.
- Furetta, C., Kitis, G., Brambilla, A., Jany, C., Bergonzo, P., Foulon, F. 1999. *Thermoluminescence Characteristics of a New Production of Chemical Vapour Deposition Diamond*. Radiation Protection Dosimetry. 84: 201-205 p.
- Gan, B., Ahn, J., Zhang, Q., Yoon, S. F., Meléndrez R., Barboza-Flores, M. 2002. *Chemically vapor deposited diamond film ultraviolet thermoluminescence dosimeter*. Materials Letters.56, 80-84 p.

- Gonon, P., Praver, S., Jamienson, D. 1997. *Thermally stimulated currents in polycrystalline diamond films: Application to radiation dosimetry*. Applied Physics Letters. 70, 2996-2998 p.
- Itoh, F., Kitayama, K., Tamura, Y. 1990. *Optical outer-product learning in a neural network using optically stimuable phosphor*. Optics Letters, 15 (15), 860 p.
- Itoh, N. 1989. *Defect processes induced by electronic excitation in insulators*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. 280 p.
- Jaque, F. Cussó, F. Aguirre de Cárcer, I., Lifante, G. 1991. *Actinic region dosimetry*. Health Physics 60(4) 579-580 p.
- Jiménez de Castro, M., Alvarez Rivas, J.L. 1979. *Thermoluminescence in KCl x irradiated at 80 K*. Phys. Rev. B 19(12) 6484-6492 p.
- Jutamulia, S., Storti, G.M., Lindmayer, J., Seiderman, W. 1991. *Use of electron trapping materials in optical signal-processing .2.2-dimensional associative memory*. Apl. Opt., 30(20), 2879-2884 p.
- Kristianpoller, N., Israeli, M. 1970. *Excitonic processes and thermoluminescence*. Phys. Rev. B 2(6) 2175-2182 p.
- López, F.J., Colino, P., Pérez, M.M., Jaque, F. 1991. *Thermoluminescence induced by x-ray or ultraviolet irradiation at low temperatures in NaCl:Eu²⁺*. J. Phys.: Condens. Matter 3. 8127-8133 p.
- Marczewska, B., Bilski, P. Nesladek, M., Olko, P., Rębisz, M., Waligórski, M.P.R. 2002. *A Study of the Thermoluminescent Properties of CVD Diamond Detectors*. Physica Status Solidi (a), 193(3), 470-475 p.

- May, P. 2000. *Diamond thin films: a 21st-century material*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 358, 473-495 p.
- McKeever, S.W.S. 1988. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University. 392 p.
- McKeever, S.W.S., Chen, R. 1997. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific Pub. Co. 559 p.
- Meléndrez, R. Pérez-Salas, R. Pashchenko, L.P. Aceves, R. Piters, T.M., Barboza-Flores, M. 1996a. *Dosimetric properties of KCl:Eu²⁺ under α , β , γ , x ray and ultraviolet irradiation*. Appl. Phys. Lett. 68 (24) 3398-3400 p.
- Meléndrez R; Perez-Salas R; Aceves R; Piters T.M; Barboza-Flores M. 1996b. *Dosimetric characteristics of ultraviolet and x-ray-irradiated KBr:Eu²⁺ thermoluminescence crystals*. Applied Physics Letters, 69(8), 1068-1070 p.
- Meléndrez, R., Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Goncalves, J.A.N. Sandomato, G. M., Chernov, V., Cruz-Zaragoza, E., Preciado-Flores, S., Schreck, M., Ochoa-Nuño, J.D., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Brown, F., Barboza-Flores, M. 2004. *Dosimetría TL y OSL de Películas de Diamane CVD Puras e Impurificadas con Boro-Carbono*. Proceedings VII Conferencia Internacional XVII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido 73-80 p.
- Muñoz, J. A., di Paolo, R. Tocho, J. O., Cussó, F., Castañeda, B., Pérez-Salas, R., Aceves, R., Barboza-Flores, M. 1998. *Luminescent quantum efficiency of Eu²⁺ ions in mixed KCl_{1-x}Br_x crystals*. J. Phys.: Condens. Matter 10, 4113-4118 p.
- Nanto, H. Murayama, K. Usuda, T. Endo, F. Iría, Y. Taniguchi, S., Takeuchi, J. 1993. J. Appl. Phys. 74 1443 p.

- Opyrchal H., Nierzewski, K.D. 1979. *Photostimulated Low-Temperature recombination luminescence in γ -irradiated $KCl:Eu^{2+}$ crystals*. Physica Status Solidi(b) 95, 251-257 p.
- Opyrchal, H., Nierzewski, K.D. y Macalik, B. 1982. *Effect of γ -irradiation on Eu^{2+} ions in KCl crystals*. Physica Status Solidi(b) 112, 429-434 p.
- Parfianovich, I.A., Shuraleva, E.I., Ivakhnenko, P.S. 1970. *On Mechanism of recombination luminescence of alkali-halides doped by Eu^{2+}* . Journal of Luminescence 1,2 657-668 p.
- Pedroza-Montero, M., R. Meléndrez, R. Pérez-Salas, R., Aceves, R., Píters, T. M., Barboza-Flores, M. 1999. *Estudio comparativo de la termoluminiscencia, entre los materiales $\alpha-Al_2O_3:C$, $KCl:Eu^{2+}$, $KBr:Eu^{2+}$ y Vycor*. Proceedings de la II Conferencia Internacional y XII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, 101-106 p.
- Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Píters, T.M., Barboza-Flores, M. 2000. *Thermoluminescence, optical stimulated luminescence and defect creation in europium doped KCl and KBr crystals*. Physica Status Solidi (b) 220, 671-676 p.
- Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M. 2001. *Comparative investigations of TL and OSL in $KCl:Eu^{2+}$ crystals irradiated with UV and X-rays*. Radiation Effects & Defects in Solids, 154, 319-324 p.
- Pedroza-Montero, M., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M., Castañeda, B. 2002. *Study of the phototransferred thermoluminescence in $KCl:Eu^{2+}$ phosphors*. Radiation Protection Dosimetry. 100(1-4), 183-185 p.

- Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. 2004. *Procesos de formación de defectos en halogenuros alcalinos contaminados con Eu^{2+} inducidos por radiación no ionizante*. Proceedings VII Conferencia Internacional XVII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido 153-160 p.
- Pérez-Salas R; Meléndrez R; Aceves R; Rodríguez R; Barboza-Flores M. 1996. *Room-temperature effects of UV radiation in KBr:Eu^{2+} crystals*. J. Phys.: Condens. Matter, 8(27), 4983-4992 p.
- Purdy, A.E., Murray, R. B. 1975 *Studies of intrinsic luminescence in KCl*. Solid State Communications, 16, 1293-1296 p.
- Rascón, A., Alvarez Rivas, J.L. 1978. *Thermoluminescence and colour centre thermal stability in KCl:Ca and KCl:Sr irradiated at room temperature*. J. Phys. C.: Solid State Phys., 11, 1239-1251 p.
- Rodríguez E., Tocho J. O., Cussó F. 1993. *Simultaneous multiple-wavelength photoacoustic and luminescence experiments: A method for a fluorescent-quantum-efficiency determination*. Phys. Rev. B. 47, 14049 p.
- Rodríguez-Mijangos R., Barboza-Flores M., Clark-Bayón, A., Ruíz Mejía C. 1984. *Highly excited states of F center*. Rev. Mex. Fís. 30, 629 p.
- Rubio, J. 1991. *Doubly-valent rare earth ions in halide crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 52(1), 101-174 p.
- Rubio, J., Aguilar, M.G., López, F.J., Galan, M., García-Solé, J., Murrieta, H.S. 1982. *Effects of x-irradiation in europium-doped NaCl*. J. Phys. C: Solid State Phys., 15 6113-6128 p.

- Smoluchowski, R. Lazareth, O.W., Harcher, R.D., Dienes, G.J. 1971. *Mechanism of Point-Defect Formation in Ionic Crystals*. Phys. Rev. Letters 27(19), 1288-1290 p.
- Song, K.S., Williams, R.T. 1993. Self-Trapped excitons, ed. M. Caredona, Springer Berlin.
- Sonoda, M., Takano, M., Miyahara, J., Kato, H. 1993. *Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence*. Radiology, 148, 833-838 p.
- Tromson, D., Bergonzo, P., Brambilla, A., Mer, C., Foulon, F., Amosov, V.N. 1999. *Thermally Stimulated Investigations on Diamond Based Radiation Detectors*. Physica Status Solidi(a), 175(1), 155-164 p.
- Werner, M., Locher, R., 1998. Growth and application of undoped and doped diamond films, Reports on Progress in Physics, 61(12), 1665-1710 p.
- Yang, B. Luff, B.J. Townsend P.D. 1993a. *Comparison between thermoluminescence and cathodoluminescence spectra of KBr and KCl*. Physical Review B, 48(22); 16256-16260 p.
- Yang, B., Townsend, P.D. 1993b. *Intrinsic emissions in the catholuminescence spectra of KBr and KCl crystals*. Physica Status Solidi(b) 178; 533-541 p.

Lista de artículos internacionales y con arbitraje derivados del presente trabajo de investigación:

1. **OSL and TL dosimeter characterization of boron doped CVD diamond films.** J.A. N. Gonçalves, J.A.N.; Sandonato, G.M.; Melendrez, R.; Chernov, V.; Pedroza-Montero, M.; De la Rosa, E.; Rodríguez, R.A.; Salas, P.; Barboza-Flores, M. *Optical Materials* (2004) Aceptado para su publicación el 25 de Nov. 2004.
2. **Thermoluminescence characterization of CVD diamond film exposed to UV and beta radiation.** Barboza-Flores, M.; Melendrez, R.; Gastelum, S.; Chernov, V.; Bernal, R.; Cruz-Vazquez, C.; Brown, F.; Pedroza-Montero, M.; Gan, B.; Ahn, J.; Zhang, Q.; Yoon, S. F. *Physica Status Solidi A: Applied Research* (2003), 199(1), 125-130.
3. **Thermoluminescence in CVD diamond films: application to actinometric dosimetry.** Barboza-Flores, M.; Melendrez, R.; Chernov, V.; Castaneda, B.; Pedroza-Montero, M.; Gan, B.; Ahn, J.; Zhang, Q.; Yoon, S. F. *Radiation Protection Dosimetry* (2002), 100(1-4), 443-446
4. **Study of the phototransferred thermoluminescence in KCl:Eu²⁺ phosphors.** Pedroza-Montero, M.; Melendrez, R.; Chernov, V.; Barboza-Flores, M.; Castaneda, B. *Radiation Protection Dosimetry* (2002), 100(1-4), 183-185.
5. **Comparative investigations of TL and OSL in KCl:Eu²⁺ crystals irradiated with UV and X-rays.** Pedroza-Montero, M.; Castaneda, B.; Melendrez, R.; Chernov, V.; Barboza-Flores, M. *Radiation Effects and Defects in Solids* (2001), 154(3-4), 319-324.
6. **Phototransferred thermoluminescence of KCl:Eu²⁺ doseimeters.** Barboza-Flores, M.; Melendrez, R.; Chernov, V.; Bernal, R.; Pitors, T. M.; Perez-Salas, R.; Aceves, R.; Pedroza-Montero, M.; Castaneda, B. Editor(s): Yao, Yeong-Der. APC 2000, *Proceedings of the Asia-Pacific Physics Conference*, 8th, Taipei, Taiwan, Aug. 7-10, 2000 (2001), 638-640. World Scientific Publishing Co.
7. **Thermoluminescence, optical stimulated luminescence and defect creation in europium doped KCl and KBr crystals.** Pedroza-Montero, M.; Castaneda, B.; Melendrez, R.; Pitors, T. M.; Barboza-Flores, M. *Physica Status Solidi B: Basic Research* (2000), 220(1), 671-676.
8. **Potassium halide detectors: novel results and applications.** Castaneda, B.; Pedroza-Montero, M.; Melendrez, R.; Barboza-Flores, M. *Physica Status Solidi B: Basic Research* (2000), 220(1), 663-669.