

Universidad de Sonora
Departamento de Física

***Estudio de la recombinación estimulada de defectos
inducidos por radiación beta en RbBr:Eu²⁺***

**Tesis que para obtener el Título de
Licenciado en Física
Presenta:**

José Martín Pacheco Beltrán

Hermosillo, Sonora

Mayo del 2006

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

Agradecimientos

Al Dr. Raúl Pérez Salas por enseñarme una parte del mundo de la interacción radiación materia y su inmensa paciencia en la elaboración de este trabajo.

Al comité de tesis: Dr. Raúl Pérez Salas, Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, Dr. Ricardo Rodríguez Mijángos, Dr. José Alberto Duarte Moller

Al CONACyT, DIFUS y División de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Sonora por apoyar el presente trabajo.

A todas las personas que de alguna manera se involucraron en este trabajo

Dedicatorias

A mi esposa Adriana e hijos Daniel, Lizbeth y Ramses por su enorme apoyo y comprensión durante este tiempo.

A mis padres, hermanas y sobrinos.

Indice de Figuras

- Fig. 1.1 Diferentes estructuras cúbicas
- Fig. 1.2 Diagrama de energías permitidas (a) de un átomo, (b) en un cristal
- Fig. 1.3 Modelos bidimensionales de los diferentes centros F
- Fig. 1.4 Diagrama configuracional para un centro luminiscente
- Fig. 2.1 Modelo sencillo de 2 niveles para TL
- Fig. 2.2 curvas de TL para una cinética de primer orden variando n_0
- Fig. 2.3 curvas de TL para una cinética de primer orden variando E
- Fig. 2.4 curvas de TL para una cinética de primer orden variando β
- Fig. 2.5 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando n_0
- Fig. 2.6 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando E
- Fig. 2.7 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando β
- Fig. 3.1 Diagrama de los niveles del ión de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos
- Fig. 3.2 Espectro de emisión del KCl:Eu^{2+}
- Fig. 3.3 Mecanismo de decaimiento del nivel $4f^65d$
- Fig. 4.1 Diagrama secuencial para TL
- Fig. 4.2 Diagrama esquemático del Ris0
- Fig. 4.3 Diagrama Funcional del Espectrofotómetro
- Fig. 4.4 Diagrama funcional del Fluorolog
- Fig. 5.1 Curva de TL para una dosis de 4.16 Gy
- Fig. 5.2 Ajuste de la curva para una dosis de 4.16 Gy (50 s)
- Fig. 5.3 Curvas de TL para diferentes dosis
- Fig. 5.4 Intensidad integrada de TL para diferentes dosis
- Fig. 5.5 Decaimiento de la intensidad en función del tiempo
- Fig. 5.6 Decaimiento isotérmico de TL integrada
- Fig. 5.7 Evolución de la banda F, para diferentes tiempos
Posteriores a la irradiación
- Fig. 5.8 Decaimiento isotérmico de la intensidad integrada de los centros F
- Fig. 5.9 Espectro de TL para una dosis de 50Gy

Indice

Introducción	1
Capítulo I Conceptos generales	
1.1 Cristales.....	3
1.1.1 Cristales Iónicos.....	4
1.2 Energías de un electrón en el cristal.....	4
1.3 Niveles de Energía del Centro F.....	6
1.4 Clasificación de los Sistemas Luminiscentes.....	9
1.5 Tipos de Radiación.....	12
Capítulo II Termoluminiscencia	
2.1 Modelo del Fenómeno Termoluminiscente.....	15
2.2 Cinética de Primer Orden.....	18
2.3 Cinética de Segundo Orden.....	21
Capítulo III Propiedades generales del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos	
3.1 Halogenuros Alcalinos con Eu^{2+}	24
3.2 Cristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ expuestos a la radiación α , β , γ , rayos X y UV.....	27
3.3 Cristales de $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{RbBr}:\text{Tl}$ expuestos a rayos X.....	28
Capítulo IV Técnicas Experimentales	
4.1 Termoluminiscencia.....	29
4.1.1 Equipo de Dosimetría Termoluminiscente y Estimulación Óptica.....	31
4.2 Absorción Óptica.....	32
4.2.1 Equipo de Absorción Óptica.....	32
4.3 Fotoluminiscencia.....	33
4.3.1 Equipo de Fotoluminiscencia.....	34

4.4 Fotoestimulación.....	35
Capítulo V	
5.1 Resultados y Discusión.....	36
5.2 Conclusión.....	49
Referencias.....	50

Introducción

Durante mucho tiempo se han estudiado los halogenuros alcalinos por ser sistemas de estructuras cristalinas sencillas que a su vez son fáciles de obtener y muy útiles para la verificación de resultados de modelos teóricos. Para conocer su estructura se utilizó la técnica de difracción de rayos X en polvo. Esta muestra que su estructura es de tipo cúbica. Sin embargo, al ser expuestos a los rayos X, se observó en estos materiales un cambio de color, lo cual dio lugar a un estudio de los centros de color inducidos por radiación y por otros métodos, para lo cual se utilizaron diferentes fuentes de radiación y se han propuesto mecanismos de formación de centros de color. Posteriormente se vio la ventaja de utilizarlos como dosímetros de radiación o elementos para medir la cantidad de radiación absorbida por diferentes sustancias incluyendo las orgánicas. Para mejorar la respuesta de estos cristales a la dosimetría, estos fueron impurificados con diversos materiales. Uno de los dosímetros más populares en las aplicaciones ha sido el LiF impurificado de muy diversas formas. En la actualidad se han propuesto diferentes halogenuros alcalinos impurificados de alguna forma para hacer dosimetría dada la gran diversidad de aplicaciones que pueden hacerse en el uso de la radiación. La radiación se está aplicando con mayor frecuencia en medicina y en conservación de alimentos. La precisión en las dosis utilizadas requiere diferentes sistemas dosimétricos, lo cual ha de lograrse mediante el estudio de la interacción entre la radiación y las estructuras cristalinas. Se han estudiado diferentes sistemas halogenuros alcalinos con diferentes impurezas encontrando que aquellos con impurezas de Eu^{2+} son más sensibles a la radiación, permitiendo el almacenamiento de los daños por radiación y su posterior lectura. Hasta hace poco tiempo la lectura dosimétrica que se utilizaba era la termoluminiscencia, sin embargo, debido a su lentitud, se han implementado nuevas técnicas tales como la técnica de

luminiscencia persistente y la luminiscencia óptimamente estimulada. La última se está empleando cada vez con más frecuencia para hacer imágenes de radiografía. En este sentido los halogenuros alcalinos con trazas de iones de Eu^{2+} han resultado de gran utilidad. Los sistemas más estudiados son el KCl:Eu^{2+} y el KBr:Eu^{2+} . Consideramos que podemos extender el estudio de los efectos de la radiación a otros sistemas tales como los haluros de rubidio, uno de los cuales, el RbBr:Eu^{2+} se estudia en este trabajo de tesis. Este sistema tiene uno de los iones alcalinos de mayor radio iónico, lo cual se espera que modifique la respuesta de almacenamiento de defectos inducidos por radiación, sin embargo debido a la traza de iones de Eu^{2+} se puede retener la información.

En este trabajo se estudia la forma de la curva de termoluminiscencia y la respuesta dosimétrica del material. Además se tratará de determinar el tipo de defectos inducidos que se almacenan en el cristal y como se estimulan térmica y óptimamente. Para obtener este objetivo, el trabajo se ha dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se exponen diferentes conceptos que nos servirán para explicar las características y defectos del material. En el segundo capítulo se describe el fenómeno termoluminiscente y el mecanismo mediante el cual se genera luz. En el capítulo tres se presentan las propiedades ópticas del Eu^{2+} incorporado en halogenuros alcalinos y un resumen de la respuesta dosimétrica del KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a la radiación α , β , γ , rayos X y UV, así como, algunos antecedentes en bromuro de rubidio con diversas impurezas. En el capítulo cuatro se describen las técnicas y equipos utilizados. Finalmente en el capítulo cinco se incluyen los resultados experimentales obtenidos así como la discusión sobre dichos resultados. Se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo. También se incluye la bibliografía consultada para la elaboración de la presente tesis.

Capítulo I

Conceptos generales

En este capítulo se exponen diferentes conceptos básicos que nos servirán de base para explicar las características del material con que trabajamos y su interacción con la radiación ionizante

1.1 Cristales

El trabajo se realiza con un cristal por lo que consideramos necesario definir el término cristal. Un cristal es una estructura ordenada de largo alcance, se puede describir en términos de una red de puntos y en cada punto puede colocarse un átomo o un ión [Kittel, 1986]. Existen diferentes tipos de estructuras cristalinas, de las cuales las más simples son cúbicas: cúbica simple (CS), cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC). Las estructuras cúbicas mencionadas son mostradas en la figura 1.1. Cada estructura cuenta con un conjunto de características que las hace especiales y diferentes entre si, por ejemplo el volumen de la celda convencional, el número de primeros vecinos, etc.

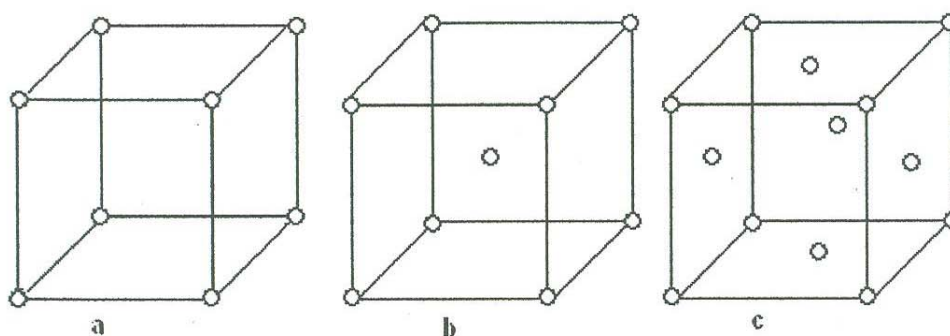


Fig. 1.1 Diferentes estructuras (a) CS, (b) BCC, (c) FCC

1.1.1 Cristales Iónicos

Un cristal iónico es aquel que está formado de iones positivos y negativos en forma alternada que están fuertemente ligados debido a la interacción coulombiana [Ashcroft, 1976]. Un ejemplo de ellos son los cristales halogenuros alcalinos. Los cristales halogenuros alcalinos están formados por enlace de un tipo de átomos del grupo I con otro del grupo VII de la tabla periódica. El ión positivo o catión es uno de los metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+) y el ión negativo o anión es uno de los halógenos (F^- , Cl^- , Br^- o I^-). Los halogenuros alcalinos se dividen de acuerdo a la estructura cristalina en dos grupos, los de estructura cúbica centrada en la cara (tipo NaCl) y los de estructura cúbica centrada en el cuerpo (tipo CsCl).

1.2 Energías de un electrón en el cristal

Si modelamos al cristal como un conjunto de pozos aislados por barreras impenetrables, las soluciones de la ecuación de Schrödinger serían precisamente las que corresponden a un pozo infinito. Los electrones del cristal tendrían entonces el espectro discreto de un pozo infinito, figura 1.2(a). Al interconectar N pozos bajando las barreras que los separan, cada nivel se descompone en N niveles infinitamente próximos, creándose una sucesión de bandas, cada una con un continuo de niveles alrededor de la solución para un pozo aislado, como se muestra en la figura 1.2(b).

Para los materiales aislantes la característica de estas bandas es que la región prohibida entre la banda llena más alta y la banda vacía más baja es muy amplia, aproximadamente entre 6-13.5 eV [Sirdahmukh *et al*, 2001]. Aún cuando se excite térmicamente a los electrones (con cualquier temperatura alcanzable menor a 1500 K) o se

les aplique un campo eléctrico, muy pocos de ellos en la banda llena se muevan a la banda vacía. Sin embargo, debido al principio de exclusión de Pauli, los electrones no pueden moverse dentro de la banda llena, por lo que no hay modo de obtener una corriente por electrones libres. Para los materiales semiconductores el gap es muy angosto y se encuentra entre 0.1 y 1 eV.

La característica para los materiales conductores es que la banda de valencia está parcialmente llena, o si está llena la siguiente banda permitida vacía se traslapa con la banda llena. En cualquier caso hay estados desocupados para los electrones de la banda más alta, de modo que estos electrones están disponibles para portar corriente.

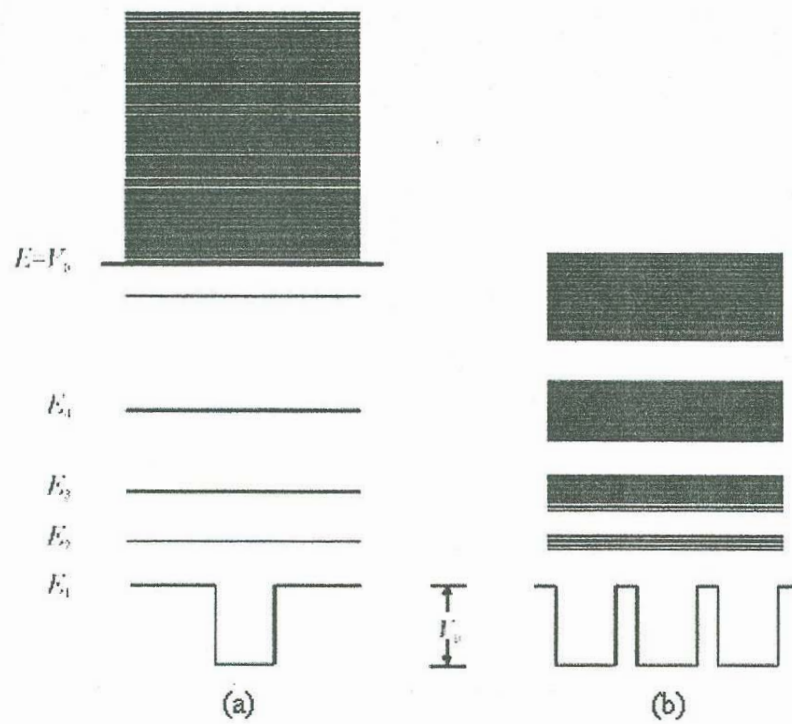


Fig. 1.2 Diagrama de energías permitidas (a) de un átomo, (b) en un cristal

1.3 Niveles de Energía del Centro F

Cualquier alteración en un cristal es considerada como un defecto del cristal. Algunos defectos pueden ser impurezas químicas, es decir átomos o iones de diferente naturaleza a los que forman el cristal, sitios vacantes en la red, átomos que se encuentran en lugares intersticiales del cristal, etc. Muchas propiedades físicas de los cristales son debidas a los defectos, como por ejemplo, el color y la luminiscencia de los cristales. Uno de los defectos mas comunes es una vacancia en un sitio de red, lo cual es un ión faltante.

Un centro de color es un defecto en la red que tiene la capacidad de absorber o emitir luz visible. Los cristales halogenuros alcalinos puros son transparentes a la región visible del espectro electromagnético, sin embargo, pueden ser coloreados de distintas maneras:

1. Por introducción de impurezas químicas
2. Por introducción en exceso de iones metálicos (podemos calentar el cristal en un vapor de un metal alcalino y entonces enfriar súbitamente, por ejemplo un cristal de NaCl calentado en presencia de vapor de sodio resulta amarillo, un cristal de KCl calentado en un vapor de potasio resulta púrpura). Esto se conoce como coloración aditiva.
3. Por exposición a la radiación ionizante (beta, gama y rayos X). En este caso los cristales toman los mismos colores que se producen por coloración aditiva.

Hoy se sabe que la coloración en los dos últimos casos se debe a la formación del centro F. El nombre viene de la palabra alemana para color, Farbe. El centro F consiste de un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo (vacancia de catión), y es eléctricamente neutro debido a que el electrón en la vacancia sustituye a la carga del ión negativo faltante.

Una vacancia de ión negativo sin electrón tiene una carga positiva respecto a la red y por esta razón se nombra también como centro F^+ . En condiciones adecuadas, una vacancia

de ión negativo también puede atrapar dos electrones y así el centro tiene carga negativa respecto a la red y se llama centro F^- . Otros defectos de la red que también se pueden formar son los centros F_2 , F_3 y F_4 los cuales son modelados como la unión de centros F localizados a corta distancia entre sí, por ejemplo, un centro F_2 es un arreglo de 2 centros F localizados a primeros vecinos en la subred de aniones y el par es orientado en la dirección (110) o equivalente. Un centro F_A es un centro F junto a un catión impureza monovalente. El centro F_Z resulta cuando uno de los cationes vecinos más cercanos es un catión divalente y otro vecino es una vacante de catión, los modelos descritos anteriormente para diferentes centros son esquematizados con la figura 1.3. [Sirdahmukh, *et al* 2001].

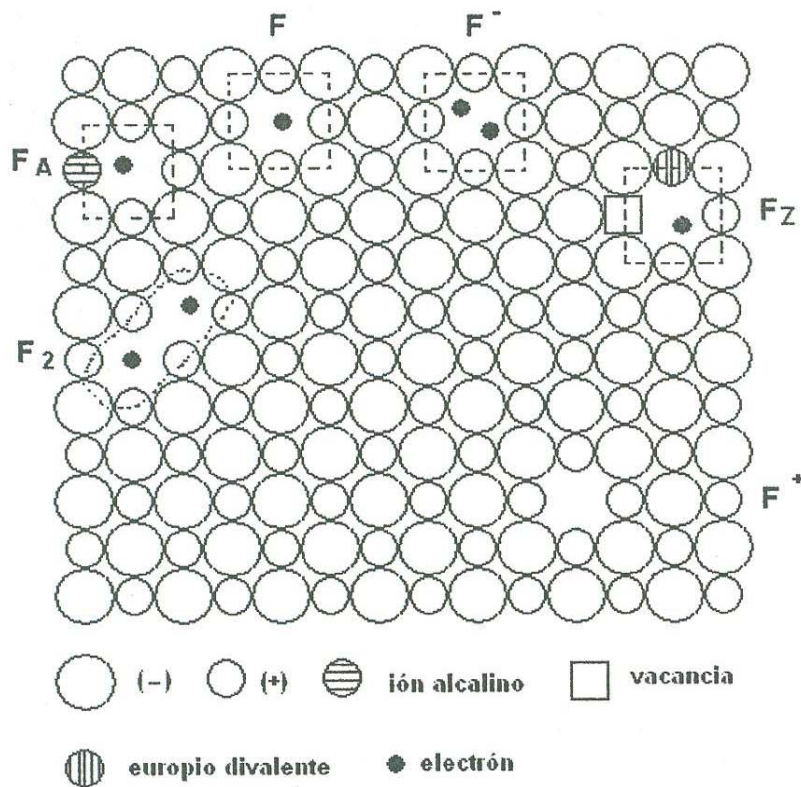


Figura 1.3 Modelos bidimensionales de los diferentes centros F

La descripción de un centro F en cristales halogenuros alcalinos consiste en un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo, aunque el volumen vacío disponible para el electrón no está definido en el cristal, como una primera aproximación se supone cúbico con dimensión $L = 2(R_+ + R_-)$, donde R_+ y R_- son los radios de los iones positivos y negativos respectivamente. En una primera aproximación el centro F se modelaría como una partícula encerrada en un cubo de paredes con potencial infinito [Beall, 1968] por lo tanto el cálculo de los niveles de energía del centro F se reducen a encontrar los valores propios del Hamiltoniano (ecuación de Schrodinger independiente del tiempo con potencial cero):

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + E \right) \Psi = 0 \quad (1.1)$$

Aplicando las condiciones a la frontera y normalizando las funciones llegamos a que la solución de la ecuación (2.1) [De la Peña, 1991] es de la forma

$$\Psi_{lmn} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{1/2} \text{sen} \left(\frac{l\pi x}{L} \right) \text{sen} \left(\frac{m\pi y}{L} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi z}{L} \right) \quad (1.2)$$

Donde l , m y n son los números cuánticos principales, estos números toman valores enteros positivos, es decir $1, 2, 3, \dots, \infty$. Por otra parte tenemos que los autovalores son:

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (l^2 + m^2 + n^2) \quad (1.3)$$

Para transiciones dipolares eléctricas permitidas debe de satisfacer que, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$, $\Delta n = \pm 1$. La primera transición dipolar permitida es del estado Ψ_{111} a los estados Ψ_{211} , Ψ_{121} y Ψ_{112} . La energía requerida para una transición del estado base al primer estado

excitado es $E_F = E_{211} - E_{111} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2\varepsilon_0 m_e L^2}$, donde E_F debería ser la energía del máximo de la

banda de absorción del centro F y ϵ_0 es la constante dieléctrica del material a temperatura ambiente ($\epsilon_0 = 4.87$).

Es interesante verificar los resultados que se pueden obtener con este modelo como una primera aproximación, por ejemplo, en nuestro caso trabajamos con un cristal de RbBr el cual cuenta con un parámetro de red a temperatura ambiente igual a, $L = 0.6889$ nm, al sustituir los valores correspondientes obtenemos un valor de $E_F = 0.48$ eV, a esta energía se le asocia una $\lambda = 2589$ nm, y la obtenida experimentalmente es de $\lambda = 695$ nm. Por otra parte, el valor de L que se necesitaría para que este modelo arroje una longitud de onda de 695 nm para una transición del estado base al primer estado excitado sería 0.3601 nm.

Otra posible aproximación que podría darse para un centro F, sería la del átomo de hidrógeno [Beall, 1968], del cual los niveles de energía están dados por la siguiente relación:

$$E_n = \frac{m_e e^4}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

Donde la energía del estado base ($n=1$) es $E_1 = -2.8$ eV y la energía del primer estado excitado ($n=2$) es, $E_2 = -0.7$ eV. Por lo tanto, la energía necesaria para producir una transición del estado base al primer estado excitado es de 2.1 eV, a dicha energía le corresponde una longitud de onda de 592 nm.

1.4 Clasificación de los Sistemas Luminiscentes

El entendimiento de los procesos luminiscentes que ocurren en los diferentes tipos de materiales como los gases, líquidos y sólidos, es uno de los principales retos en este campo de la investigación debido a que tiene una gran aplicación tecnológica y comercial. Los

materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en lámparas electroluminiscentes y convirtiendo radiación invisible en visible (ultravioleta al visible o infrarrojo al visible).

La luminiscencia producida por un sólido consiste en la emisión de radiación electromagnética, como consecuencia de una absorción previa de energía. Dependiendo de la fuente de estimulación que se utilice el proceso se designa como:

1. FOTOLUMINISCENCIA, cuando la excitación es por una absorción de luz (fotones).
2. CATODOLUMINISCENCIA, cuando la estimulación se hace por medio de rayos catódicos o electrones energéticos.
3. ELECTROLUMINISCENCIA, cuando se estimula al material por medio de un voltaje aplicado.
4. TRIBOLUMINISCENCIA, cuando la estimulación ocurre por medio de energía mecánica (trituration).
5. QUIMIOLUMINISCENCIA, cuando la energía de estimulación proviene de una reacción química.
6. TERMOLUMINISCENCIA, cuando la estimulación es realiza por medio de un calentamiento del material.

El fenómeno luminiscente también se ha clasificado de acuerdo con la duración de la emisión después de producirse la excitación. Cuando la excitación se suspende, existe siempre un decaimiento exponencial de la luz emitida, si el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga a $1/e$ de su valor inicial es del orden de 10^{-3} segundos o menor, el proceso luminiscente se denomina FLUORESCENCIA. Cuando este tiempo es mayor, entonces el fenómeno luminiscente recibe el nombre de FOSFORESCENCIA.

Los sistemas luminiscentes pueden ser divididos en tres grandes categorías: I) sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurre en un mismo centro; II)

sistemas en los cuales la absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión en otro centro; III) sistemas en los cuales el proceso anterior (categoría II) ocurre mediante el movimiento de portadores de carga.

Para entender la luminiscencia de categoría tipo I, es conveniente usar el esquema propuesto por Von Hippel llamado comúnmente diagrama de coordenada configuracional. Con este diagrama se pueden describir cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes. En la figura 1.4 se muestra un diagrama de coordenada configuracional para el estado base y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. Donde la ordenada representa la energía del sistema y la abscisa representa la coordenada configuracional en la cual se describe la posición de los iones alrededor del centro luminiscente. Una suposición básica en la construcción de un diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke.

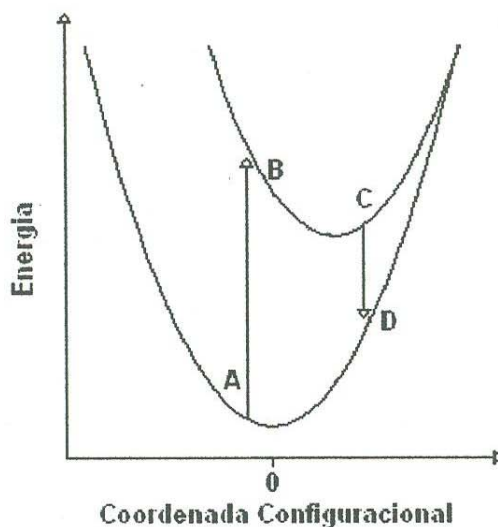


Fig. 1.4 Diagrama configuracional para un centro luminiscente

Sea A la posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente. Si el centro absorbe luz, pasara al estado excitado en la posición B. Teniendo en cuenta el principio de Franck-Condon, en el diagrama configuracional se traza la transición del punto A al punto B como una recta vertical. Después que el centro ha alcanzado el estado B, se relaja hacia la posición de equilibrio representada por el punto C y cede su excedente de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio C en el estado excitado entonces puede regresar al estado base en la posición D por medio de la emisión de energía electromagnética. Una vez en D el centro se relaja hacia la posición de equilibrio A donde nuevamente cede energía en forma de fonones a la red.

Como se puede observar en la figura 1.4 la energía en forma de fotones absorbida por el centro siempre es mayor que la energía emitida, debido a la cesión de energía a la red cristalina en forma vibracional tanto en el estado base como en el estado excitado. Esta diferencia de energía se conoce comúnmente como el corrimiento de Stokes.

1.5 Tipos de Radiación

Al interaccionar la radiación con la materia, ciertas radiaciones producen ionizaciones, por eso se les denomina radiaciones ionizantes. La ionización es el resultado de la expulsión de un electrón fuera de algún átomo, ión o molécula. Al irradiar un material aislante con radiación ionizante se producen pares electrón-hueco, donde un hueco es el lugar que ocupaba el electrón antes de la irradiación y a este se le asocia una carga positiva.

Los materiales constituidos por átomos pesados inestables, se convierten en fuentes de radiación porque emiten partículas o alguna forma de energía electromagnética de muy

alta energía desde el núcleo de los átomos. A continuación se presentan, brevemente, algunas de las radiaciones más importantes y las interacciones que se dan con la materia.

1. Las **partículas alfas** son núcleos de helio es decir están constituidas por dos protones y dos neutrones, son partículas más bien pesadas, cargadas positivamente, que emiten algunos átomos comúnmente radiactivos y tiene una energía entre 0 y 5 MeV, la radiación alfa es absorbida fácilmente por una hoja de papel de unos pocos centímetros de espesor, el poder de penetración de la radiación alfa es menor que la radiación beta o gama.
2. Una **partícula beta** es un electrón expulsado del núcleo de un átomo inestable. Puesto que las consideraciones teóricas impiden la existencia independiente de electrones en el núcleo, se postula que una partícula beta se forma al instante de la emisión por el decaimiento de un neutrón en un protón y un electrón, este decaimiento ocurre principalmente en aquellos isótopos que tienen un exceso de neutrones. la radiación beta puede estar formada por electrones o positrones, al igual que las partículas alfas, si la energía anda entre 0 y 5 MeV un haz de radiación beta con energía de 5 MeV se detiene en 1 centímetro de material con densidad superior a 2.8 g/cm^3 .
3. La **radiación gamma** es una radiación electromagnética formada por cuantos de energía llamados fotones. Estos ionizan indirectamente por medio de los primeros electrones expulsados a gran velocidad desde los átomos con los que entran en acción y estos electrones producen entonces la mayor parte de la ionización que depende de la radiación primaria, es decir la absorción de la radiación gama, es causada por tres procesos físicos independientes los cuales son: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares, según sea la cantidad de energía de la radiación

gamma prevalecerá un efecto sobre otros, de manera que a energías bajas (menores a 0.5 MeV) predominará el efecto fotoeléctrico, con energías del orden de 1 MeV, el efecto Compton y con energías mayores a 4 MeV, la producción de pares.

4. La emisión de rayos-X es consecuencia de las interacciones entre electrones previamente acelerados y las partículas del metal del ánodo, tal que al frenarse bruscamente los electrones, se produce la radiación electromagnética. El espectro clásico de los rayos-X muestra una energía que puede alcanzar los 200 keV, mientras que los rayos-X de alta energía, pueden llegar hasta los 40 MeV.

Capítulo II

Termoluminiscencia

En este capítulo se describe el fenómeno termoluminiscente y el mecanismo mediante el cual se genera luz.

2.1 Modelo del Fenómeno Termoluminiscente

Si un material previamente irradiado es calentado y en el transcurso de este calentamiento emite fotones (luz) a este fenómeno se le llama luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL). La emisión de luz es descrita por una gráfica de intensidad de luz contra temperatura denominada curva de termoluminiscencia, en la cual pueden presentarse varios máximos relativos relacionados con diferentes tipos de trampa. Algunas de estas trampas son defectos en el cristal causados por la exposición a la radiación, otras son defectos intrínsecos del cristal. Por ejemplo, un defecto puede ser la falta de un ión negativo en un sitio de red, esta falta de ión negativo puede actuar como una trampa de electrones. Una vez atrapado el electrón este puede recombinarse con un hueco debido a las vibraciones en el material, es decir, si se aumenta la temperatura en el material estas vibraciones se harán mas grandes, por lo tanto pueden generarse recombinaciones entre electrones y huecos, dando como resultado la emisión de luz.

Para describir el fenómeno termoluminiscente y el mecanismo mediante el cual se genera luz se han propuesto diferentes modelos. El mas sencillo es el de Randall y Willkins que se basa en el diagrama de bandas del sólido donde se ubican los niveles de energía introducidos por los defectos en el cristal (conocidos como trampas) [Chen, R. (1997)], lo cual se esquematiza en la figura 2.1.

El modelo parte de las bandas de energía del sólido aislante, la banda de valencia que está totalmente ocupada por electrones antes de ser excitados, y la banda de conducción que está totalmente desocupada donde los electrones pueden moverse libremente hasta que son atrapados en una trampa localizada en una banda prohibida.

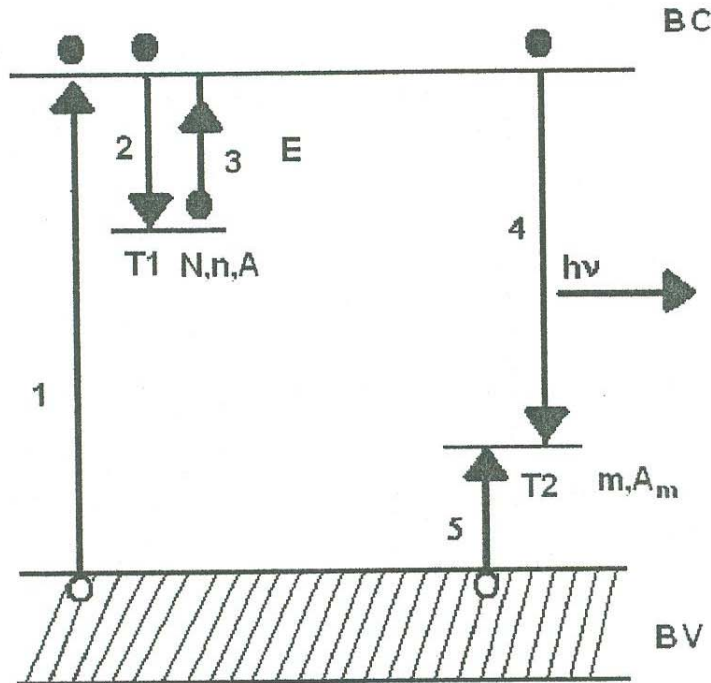


Fig. 2.1 Modelo sencillo de 2 niveles para TL. Transiciones permitidas: (1) ionización, (2) y (5) atrapamiento, (3) liberación térmica y (4) recombinación radiativa.

La interacción de la radiación ionizante con el sólido proporciona la energía necesaria para efectuar una transición de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción creando agujeros (huecos) en la banda de valencia. El electrón y el agujero producido pueden viajar por el cristal hasta recombinarse o pueden ser atrapados en niveles metaestable (niveles T1 y T2 de la figura 2.1). Por otra parte, si se produce una transición electrónica entre los niveles T1 y BC (Figura 2.1) a una temperatura T (escala absoluta), donde la energía E de separación entre estos niveles es tal que $E \geq kT$ (k es la constante de

Boltzman), entonces es posible que un electrón quede atrapado en el nivel T1 por un tiempo considerable. En este caso, se propone una distribución de energías en forma maxwelliana [Chen, 1997], con una probabilidad por unidad de tiempo para una excitación térmica de la trampa de la forma $p = s \exp\{-E/kT\}$, donde s es una constante con dimensiones recíprocas de tiempo. Por ejemplo, para valores típicos si $E = 1.5 \text{ eV}$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y $T = 298 \text{ K}$, entonces $p^{-1} = 7.3 \times 10^5$ años. Por el tiempo de vida tan grande que puede vivir el electrón atrapado se le llama estado metaestable.

Es importante introducir la condición de que durante la estimulación térmica nunca exista una concentración de electrones en la banda de conducción, es decir, se cumple la siguiente ecuación de proporcionalidad:

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (2.1)$$

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\{-E/kT\} m \sigma_{mn}}{[(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}]} \quad (2.2)$$

Donde $(N-n)\sigma_n$ es la probabilidad de reatrapamiento, $m\sigma_{mn}$ es la probabilidad de recombinación, n es la concentración de trampas de electrón ocupadas, N es la concentración de trampas de electrón desocupadas, m es la concentración de trampas de huecos y s es el factor de frecuencia.

2.2 Cinética de Primer Orden

Randall y Wilkins consideran un despreciable reatrapamiento durante la estimulación térmica es decir $m\sigma_{mm} \gg (N-n)\sigma_n$. Aplicando esta condición en la ecuación (2.2) obtenemos que

$$I_{TL} = -ns \exp\{-E/kT\} \quad (2.3)$$

De la ecuación (2.3) se puede apreciar que la intensidad de TL es proporcional a n , es decir,

$-\frac{dn}{dt} \propto n$. Pero n depende del tiempo y de la temperatura por lo tanto

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2.4)$$

Se define la razón de calentamiento como, $\beta = \frac{dT}{dt}$, sustituyendo en la ecuación (2.3),

separando variables e integrando nos queda

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\{-E/kT\} dT \quad (2.5)$$

Donde n_0 corresponde la concentración de trampas ocupadas a una temperatura T_0 ,

aplicando la exponencial nos queda

$$n = n_0 \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\{-E/kT\} dT\right\} \quad (2.6)$$

Sustituyendo n en la ecuación (2.4), da como resultado la ecuación (2.8) que describe el fenómeno termoluminiscente para una cinética de primer orden.

$$I = n_0 s \exp\{-E/kT\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\{-E/kT\} dT\right\} \quad (2.7)$$

De la ecuación (2.8) podemos obtener información de cómo la intensidad de TL depende de la temperatura para diferentes casos, por ejemplo, si $E = 1 \text{ eV}$, $\beta = 1 \text{ K/s}$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y variamos n_0 , observamos que al aumentar n_0 se incrementa la intensidad del máximo, las curvas son mostradas en la figura 2.2, si $n_0 = 1$, $\beta = 1 \text{ K/s}$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y variamos E , en las curvas de TL se presenta un corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores al incrementar la energía, figura 2.3, si $E = 1 \text{ eV}$, $n_0 = 1$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y variamos β , se aprecia un corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores y un ensanchamiento en las bandas si aumenta β , figura 2.4.

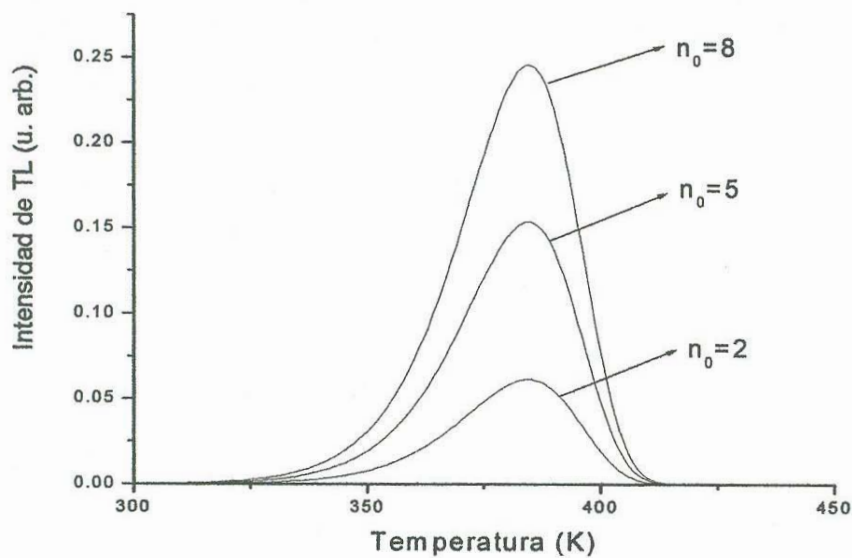


Fig. 2.2 curvas de TL para una cinética de primer orden variando n_0

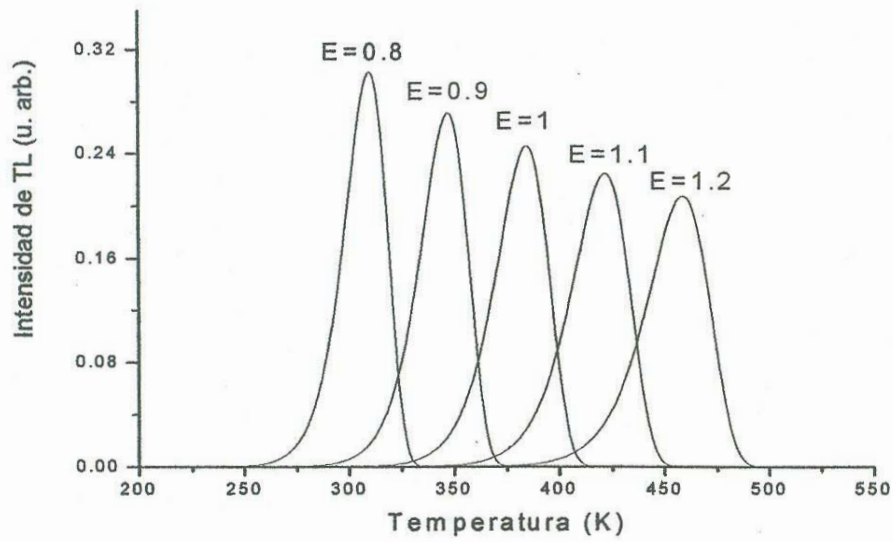


Fig. 2.3 curvas de TL para una cinética de primer orden variando E

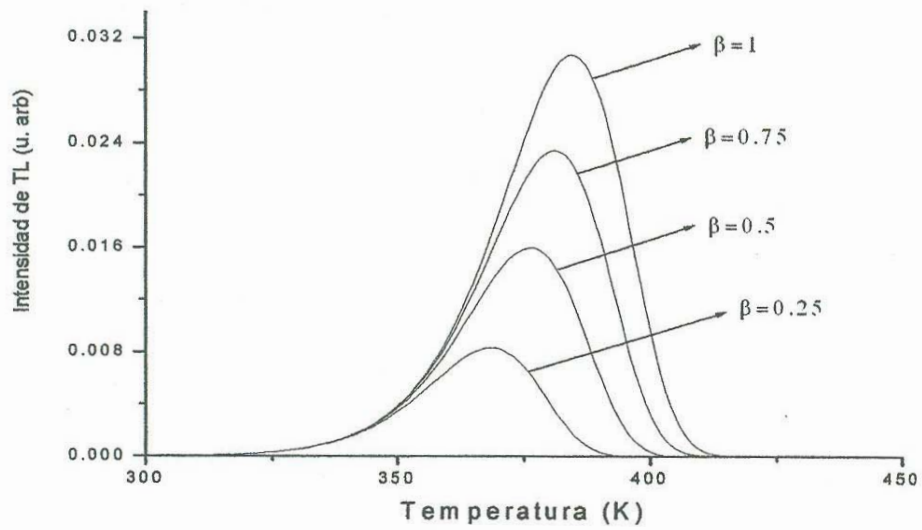


Fig. 2.4 curvas de TL para una cinética de primer orden variando β

2.3 Cinética de Segundo Orden

Garlick y Gibson consideran la posibilidad que domine el reatrapamiento es decir, si además consideramos que $N \gg n$ y $n = m$, aplicando estas consideraciones a la ecuación (2.2) obtenemos que:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_{mn}}{N\sigma_n} \right) n^2 \exp\{-E/kT\} \quad (2.8)$$

De esta última ecuación se puede apreciar que $\frac{dn}{dt} \propto n^2$, si además consideramos que $\sigma_n = \sigma_{mn}$, es decir existe la misma probabilidad de reatrapamiento que de recombinación la ecuación (2.9) se transforma en:

$$I_{TL} = (s/N) n^2 \exp\{-E/kT\} \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta que n depende del tiempo y de la temperatura la ecuación (2.10) se convierte en la ecuación (2.11), que describe el fenómeno termoluminiscente para una cinética de segundo orden.

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N} \right) s \exp\{-E/kT\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N} \right) \int_{T_0}^T \exp\{-E/kT\} dT \right]^{-2} \quad (2.10)$$

De esta última ecuación también podemos obtener información de cómo pueden variar las curvas de TL en una cinética de segundo orden, para diferentes casos, por ejemplo, si $E = 1$ eV, $N = 1$, $\beta = 1$ K/s, $s = 10^{12}$ s⁻¹ y variamos n_0 , observamos que al aumentar n_0 el máximo de la curva aumenta y presenta un corrimiento hacia temperaturas menores las curvas son mostradas en la figura 2.5, si $n_0 = N = 1$, $\beta = 1$ K/s, $s = 10^{12}$ s⁻¹ y variamos E , en las curvas de TL se presenta un corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores al incrementar la energía, figura 2.6, si $E = 1$ eV, $n_0 = N = 1$, $s = 10^{12}$ s⁻¹ y variamos β , se

aprecia un corrimiento del máximo hacia temperaturas mayores y un ensanchamiento en las bandas si aumenta β , figura 2.7.

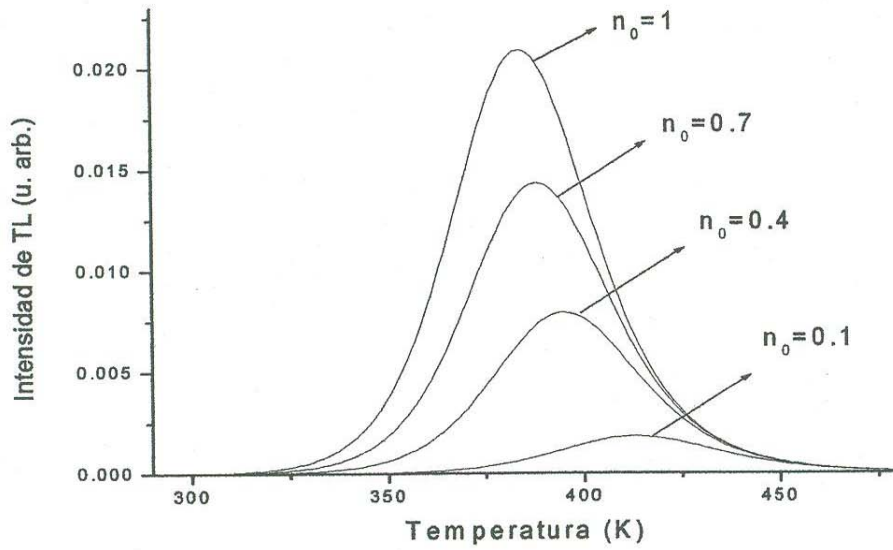


Fig. 2.5 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando n_0

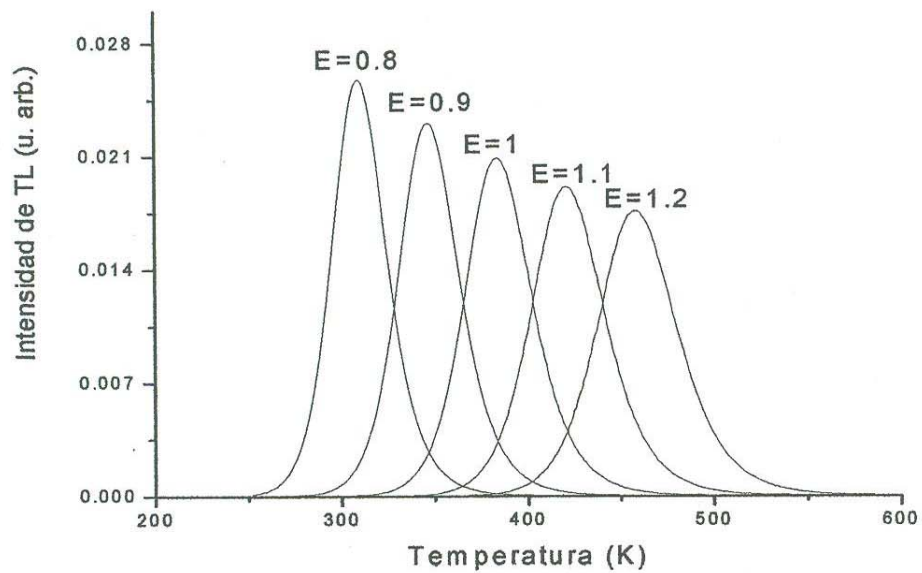


Fig. 2.6 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando E

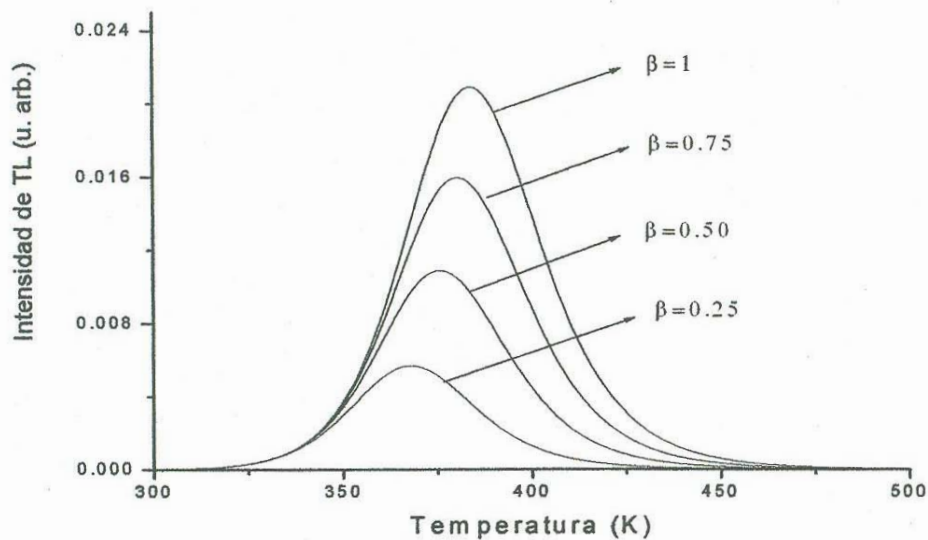


Fig. 2.7 curvas de TL para una cinética de segundo orden variando β

Una de las características de las curvas de TL para una cinética de segundo orden es que estas presentan un corrimiento del máximo hacia bajas temperaturas al incrementar el número de defectos, otra característica, es que son más anchas y simétricas que las curvas de TL para una cinética de primer orden. Estas últimas puede entenderse, considerando el hecho de que en una cinética de segundo orden, la gran parte de electrones liberados de las trampas son reatrapados por las mismas antes de que estos se recombinen, de esta manera dan lugar a un retraso en la emisión luminiscente y al ensanchamiento.

Capítulo III

Propiedades generales del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos

Desde hace una década se vienen estudiando las propiedades ópticas, eléctricas y termoluminiscentes de cristales halogenuros alcalinos con impurezas de europio divalente (Eu^{2+}). Existen varias razones para que esto haya ocurrido. En primer lugar, no cuentan con una estructura muy compleja y esto permite desarrollar modelos teóricos sencillos y por lo tanto es posible comparar las predicciones teóricas con los resultados experimentales. En segundo lugar, los cristales halogenuros alcalinos se pueden fabricar con gran facilidad y con un alto grado de pureza, este hecho hace muy atractivo su estudio, puesto que permite caracterizar con precisión la influencia de la impureza en sus propiedades ópticas.

3.1 Halogenuros Alcalinos con Eu^{2+}

Al dopar a los halogenuros alcalinos con europio divalente, los espectros de absorción óptica obtenidos a temperatura ambiente, presentan dos bandas anchas en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Estas bandas son debidas a transiciones del estado base de la configuración $4f^7$ al estado excitado de configuración electrónica $4f^65d$. Para justificar el origen de estas dos bandas hay que tener en cuenta que al introducir el ión de Eu^{2+} en la matriz cristalina de un halogenuro alcalino, este sustituye a uno de los iones alcalinos de la red, y se crea una vacante de catión para poder mantener la neutralidad eléctrica del cristal. Esta vacancia de catión puede ocupar diferentes posiciones a primeros vecinos de la impureza divalente en la subred de cationes, por lo tanto, el ión de Eu^{2+} ocupa en los halogenuros alcalinos un sitio de naturaleza fundamentalmente cúbica con una

pequeña distorsión ortorrómbica. Tomando en cuenta la distorsión ortorrómbica, el nivel de energía $4f^65d$ se rompe en un doblete (E_g) y un triplete (T_{2g}), tal como se ilustra en la figura 3.1.

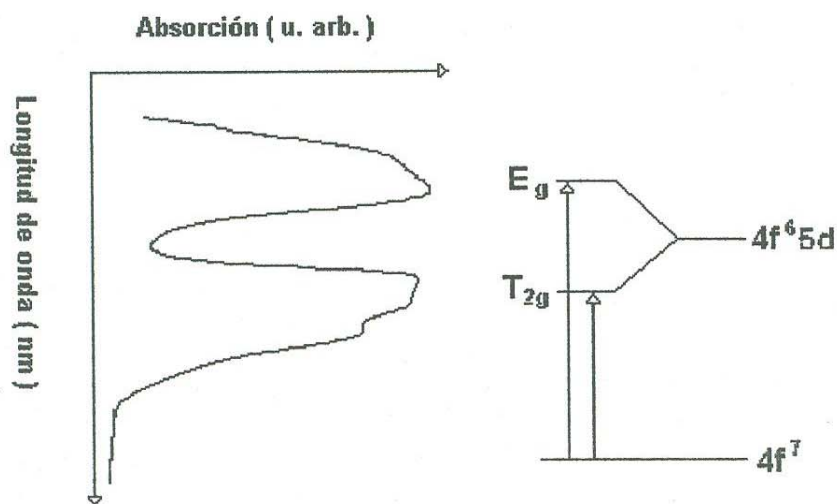


Fig. 3.1 Diagrama de los niveles del ión de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos.

Cuando el sistema halogenuro alcalino dopado con europio divalente es excitado con radiación electromagnética con una longitud de onda de cualquiera de las dos bandas de absorción, se produce una luminiscencia cuyo espectro consiste en una banda ancha en la región azul, por ejemplo, el espectro mostrado en la figura 3.2 es del KCl:Eu^{2+} . Esta banda corresponde a la transición del estado excitado $4f^65d$ (T_{2g}) al estado base $4f^7$.

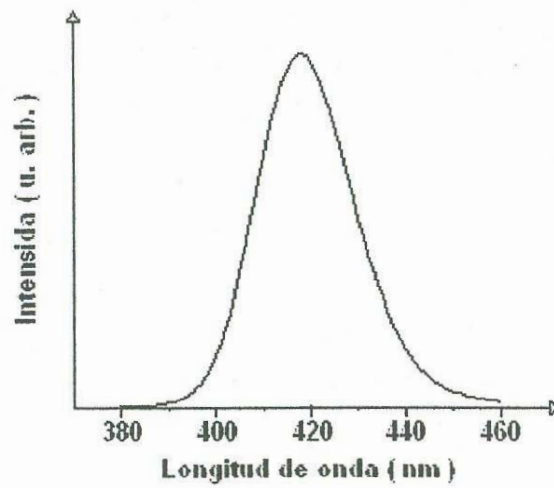


Fig. 3.2 Espectro de emisión del KCl:Eu²⁺

Es importante mencionar que, si la longitud de onda de la radiación de excitación está en la región de longitud de onda corta del espectro de absorción (E_g) o en la región de mayor longitud de onda (T_{2g}) del mismo espectro, el espectro de emisión es el mismo. Esto llevó a Merkle y Powell [Rubio, 1986] a proponer que la desexcitación del nivel E_g al T_{2g} se lleva a cabo de forma no radiativa, tal como se muestra en la figura 3.3.

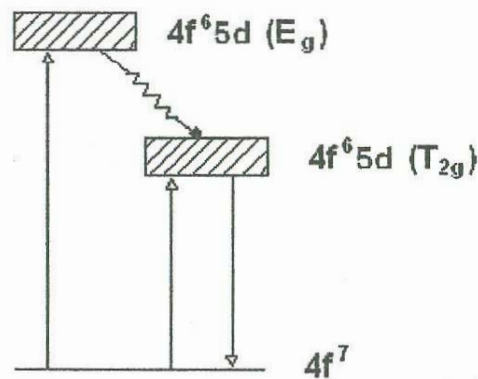


Fig. 3.3 Mecanismo de decaimiento del nivel $4f^65d$

3.2 Cristales de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a la radiación α , β , γ , rayos X y UV

Se ha encontrado que algunos halogenuros alcalinos dopados con europio pueden utilizarse como dosímetros, observándose que el KCl:Eu^{2+} expuesto a las radiaciones alfa, beta, gama, rayos-X y ultravioleta, las curvas de TL son muy similares para los tipos de radiación antes mencionadas solo varían las intensidades de los máximos y son bastante reproducibles, además muestran una dependencia lineal entre la intensidad del pico de TL y la dosis de radiación, hay que tener presente que el comportamiento lineal del pico de TL contra la dosis depende del intervalo de la dosis para las diferentes radiaciones, es decir, si la irradiación es con partículas alfas el rango de linealidad esta comprendido entre 0 y 0.7 Gy, para exposiciones a la radiación beta el rango es entre 0 y 0.8 Gy, para la radiación gamma y rayos X el rango se encuentra entre 0 y 0.6 y 0 y 150 mGy [Meléndrez *et al*, 1996].

Por otro lado, para el KCl:Eu^{2+} bajo irradiación X las curvas de TL presentan dos picos, uno se localiza en la región comprendida entre 320 K y 425 K, el segundo pico entre 425 K y 530 K, estos destellos de luz son emisiones generadas por el Eu^{2+} en la vecindad de los centros F_z y F respectivamente [Aceves *et al*, 1994]. Lo anterior se concluye al analizar los resultados del siguiente procedimiento. Después de irradiar al cristal se realiza un blanqueo térmico para desaparecer el pico de baja temperatura (320 – 425 K), posteriormente el cristal es fotoestimulado con luz de longitud de onda entre 500 y 560 nm (luz F), finalmente se obtiene una curva de TL donde se observan los mismos destellos de luz pero de menor intensidad.

De manera similar al caso del KCl:Eu^{2+} , los picos de TL para el KBr:Eu^{2+} irradiados con UV [Pérez-Salas *et al*, 1996] están relacionados con la emisión de los iones de europio

divalente. Es importante enfatizar el hecho de que en KBr:Eu^{2+} se realizaron espectros de absorción a 10 K, en estos espectros no se pudieron detectar centros F_z .

3.3 Cristales de RbBr:Eu^{2+} y RbBr:Tl expuestos a rayos X

También se ha reportado que en los sistemas RbBr:Eu^{2+} [Schweizer *et al*, 2001] y RbBr:Tl [von Seggern *et al*, 1989] expuestos a rayos X, presentan la formación de centros F, estos han sido detectados por medio de los espectros de absorción los cuales muestran una banda con un máximo alrededor de los 695 nm. Por otra parte, posterior a la irradiación con rayos X los sistemas son fotoestimulados con luz F (695 nm) dando como resultados una emisión con un máximo alrededor de 428 nm para el RbBr:Eu^{2+} y de 370 nm en el caso del RbBr:Tl . La emisión de 428 nm es asociada a agregados del tipo EuBr_2 [Medrano *et al*, 1984] y la emisión de 370 nm es atribuida al Tl^+ .

Es importante hacer la siguiente observación, si un halogenuro alcalino es dopado con algún ión monovalente, en este sistema nunca se podrán formar centros F_z debido a la definición de estos centros.

Capítulo IV

Técnicas Experimentales

El cristal de RbBr:Eu^{+2} fue crecido en el laboratorio de crecimiento de cristales del Instituto de Física de la UNAM. Su crecimiento se hizo usando la técnica Czochralski la cual consiste en crecer el cristal a partir del fundente por medio del jalón de la semilla. El crecimiento se hizo en atmósfera inerte de argón para evitar la oxidación. Las impurezas de Eu^{2+} se introdujeron en el cristal agregando EuBr_2 en el fundente en una concentración de 2% molar. El EuBr_2 se obtiene mediante un proceso de reducción del EuBr_3 con hidrógeno gaseoso formando un residuo de HBr gaseoso que se escapa del sólido. Dentro del fundente los iones de Eu^{2+} son distribuidos homogéneamente sin embargo durante el crecimiento existen regiones del cristal con una mayor concentración de europio. Del ingote se cortaron placas de $1 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$.

Antes de obtener los espectros de absorción, emisión y de TL, el cristal recibe un tratamiento térmico, el cual consiste en dejar el cristal en un horno a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por un lapso de 24 horas y posteriormente, enfriarlo rápidamente a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico se da al material con la finalidad de destruir los posibles agregados formados por almacenamiento a temperatura ambiente o cualquier otra causa y generar una distribución homogénea de iones de europio divalente en el cristal, tomando en cuenta la caracterización de la disolución de agregados reportada en la tesis de Medrano [1983].

4.1 Termoluminiscencia

Es bien sabido que las curvas de TL están asociadas a una recombinación de pares electrón-hueco, por lo tanto, la técnica utilizada para obtener estas curvas, consiste en medir la

intensidad de luz emitida de un cristal previamente irradiado con respecto a la temperatura. La secuencia de pasos a seguir es la siguiente:

1. Crear pares electrón-hueco, estos pueden ser formados por algún tipo de radiación.
2. Seleccionar una rapidez β de calentamiento de tal forma que la temperatura varíe linealmente como $T(t) = T_0 + \beta t$.
3. Medir la intensidad de luz emitida durante el calentamiento.

En la figura 4.1 se presenta un diagrama con la secuencia de pasos antes descritos.

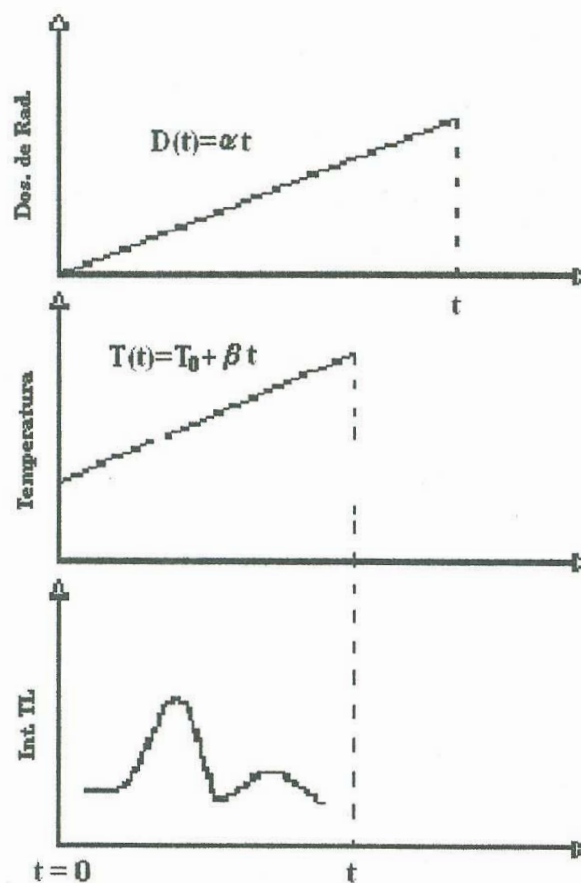


Fig. 4.1 Diagrama secuencial para TL

4.1.1 Equipo de Dosimetría Termoluminiscente y Estimulación Óptica

El equipo que se utilizó para irradiar y obtener las curvas de TL es un sistema integrado RIS0 TL/OSL-DA-15 que se presenta esquematizado en la figura 4.2. Este sistema cuenta con una fuente de radiación beta, ^{90}Sr - ^{90}Y 40mCi, dicha fuente proporciona una dosis de aproximadamente 5 Gy/min. El irradiador queda ligeramente por encima de la muestra de tal forma que la luz secundaria emitida no alcanza al fotomultiplicador durante la medida de intensidad de luz emitida por la muestra. Posterior a la irradiación se tiene la posibilidad de obtener la curva de TL para diferentes procedimientos, es decir, se puede variar el intervalo de temperatura para cada medida de TL ó se puede seleccionar la velocidad de calentamiento la cual se puede reducir hasta 0.01 °C/s. El fotomultiplicador tiene un rango de respuesta espectral el cual se encuentra entre 100-700 nm, es decir, si el espectro termoluminiscente se encuentra fuera de este rango el fotomultiplicador no lo detectará, por otro lado su óptimo funcionamiento se encuentra alrededor de los 400 nm. El sistema proporciona los datos de intensidad de la curva de TL y la temperatura.

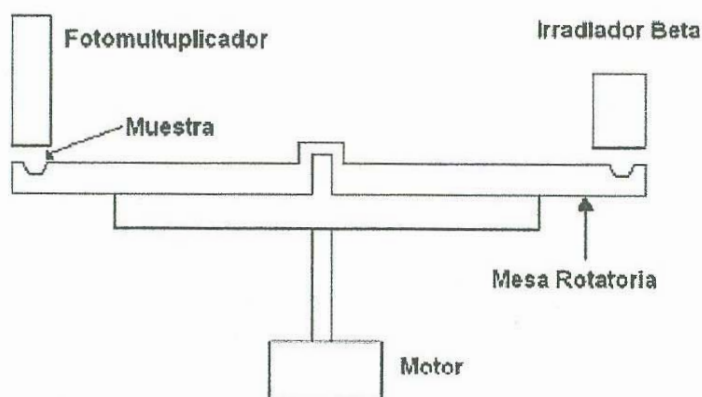


Fig. 4.2 Diagrama esquemático del Ris0

4.2 Absorción Óptica.

La técnica utilizada para obtener el espectro de absorción del material, consiste en medir directamente lo que se conoce como densidad óptica (D.O.) definida por la relación:

$$D.O. = \text{Log}_{10}(I_0 / I) \quad (4.1)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente e I es la intensidad transmitida del haz que pasa a través de la muestra absorbente, de esta forma, se grafica densidad óptica contra longitud de onda. Además si suponemos que la intensidad del haz transmitido varía de la forma:

$$I = I_0 \exp\{-\alpha x\} \quad (4.2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda, y x es el espesor de la muestra, por lo tanto, utilizando las propiedades de los logaritmos y las ecuaciones 4.1 y 4.2 obtenemos la expresión para el coeficiente de absorción, la cual es:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.3 * D.O.}{x} \quad (4.3)$$

4.2.1 Equipo de Absorción Óptica

Para obtener los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer, modelo Lambda-19 UV/VIS/NIR (ultravioleta/visible/infrarrojo cercano), el cual trabaja en los siguientes rangos: UV - (180 - 300 nm), Visible - (300 - 850 nm), NIR - (850- 3200 nm). El equipo emplea una lámpara de deuterio para el intervalo comprendido de 180 nm a 350 nm y una de halógeno para el intervalo de 350 nm a 3200 nm. Además cuenta con dos detectores, uno opera en el intervalo de 180 nm a 850 nm y el otro en el intervalo de 850 nm a 3200 nm. Para una obtención rápida de datos, éstos pueden obtenerse hasta cada 10 nm, el rango más pequeño para la obtención de datos es de 0.1 nm.

La figura 4.3 muestra un diagrama operacional del espectrofotómetro, la luz emitida por la lámpara pasa a un doble monocromador, el haz monocromado pasa a un sistema de espejos separadores que envían una parte del haz a través de la muestra y otra parte a través de una referencia, ambos llegan al detector para posteriormente comparar las intensidades de luz transmitida por la muestra y la referencia y finalmente el equipo registra los valores digitales de la intensidad de luz absorbida para cada longitud de onda respecto a la referencia utilizada. En los espectros de absorción se grafica, Densidad Óptica contra longitud de onda.

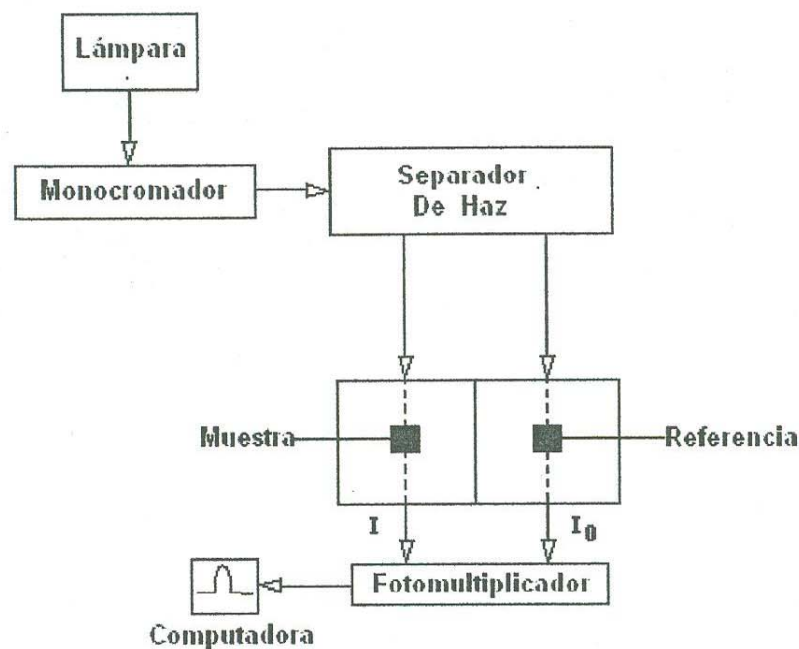


Fig. 4.3 Diagrama Funcional del Espectrofotómetro

4.3 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia consiste en enviar un haz monocromático a la muestra donde es absorbido (luz de excitación) y medir la intensidad de luz emitida (luz de emisión). La técnica que hemos empleado en este trabajo es colocar las caras planas del cristal normales a

la dirección de la luz de excitación y detectar la luz emitida a un ángulo de 90° respecto a la dirección de la luz de excitación. Esto se hizo para no recibir en el detector las componentes de luz reflejada que se pudieran presentar.

4.3.1 Equipo de Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin- Elmer modelo Fluorolog que consiste básicamente en:

1. Una lámpara de xenón de 450 watts.
2. Un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de excitación (monocromador de excitación), este actúa en un rango de 200-850 nm.
3. Un monocromador que analiza la luz emitida por la muestra (monocromador de emisión), este actúa en un rango de 200 nm-850nm.
4. Un fotomultiplicador
5. Una computadora.

El diagrama funcional del fluorolog es mostrado en la figura 4.4

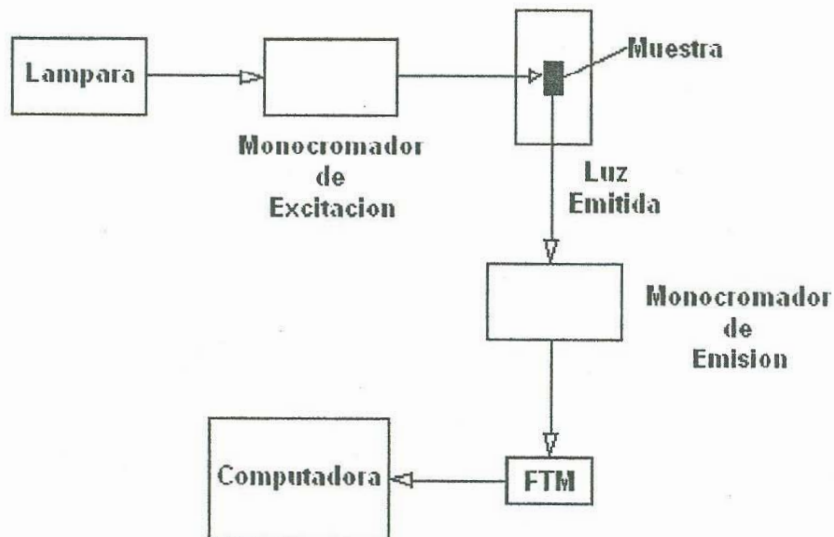


Fig. 4.4 Diagrama funcional del Fluorolog.

El haz de luz de la lámpara de xenón, pasa a través del monocromador donde se selecciona la longitud de onda que se requiere para excitar la muestra, este haz de excitación se hace incidir sobre la muestra. La luz emitida por la muestra, después de pasar a través del monocromador de emisión es detectada por el fotomultiplicador, para posteriormente mandar una señal a la computadora donde son almacenados los datos de intensidad y longitud de onda.

4.4 Fotoestimulación

El arreglo experimental utilizado para obtener el espectro de fotoestimulación básicamente es el mismo arreglo que el de la fotoluminiscencia (figura 4.4). Por otro lado, la única diferencia que existe entre la técnica de fotoluminiscencia y la de fotoestimulación, es que, para la fotoluminiscencia se busca emisiones de menor energía que con la que se excita al material, y para la fotoestimulación se buscan emisiones de mayor energía.

Capítulo V

5.1 Resultados y Discusión

En la figura 5.1 se presenta la curva de termoluminiscencia para una dosis de 4.16 Gy (50 s) de radiación beta, en esta se observa una curva de intensidad de emisión de luz como función de la temperatura en el intervalo de 30 a 400 °C calentando a razón de 5 °C/s. La curva muestra un máximo relativo de intensidad en aproximadamente 92 °C (365 K) que parece ser la única emisión estimulada térmicamente ya que este proceso se repitió varias veces dando siempre el mismo resultado. La energía térmica absorbida por el cristal al momento de la emisión máxima de luz es del orden de 0.033 eV.

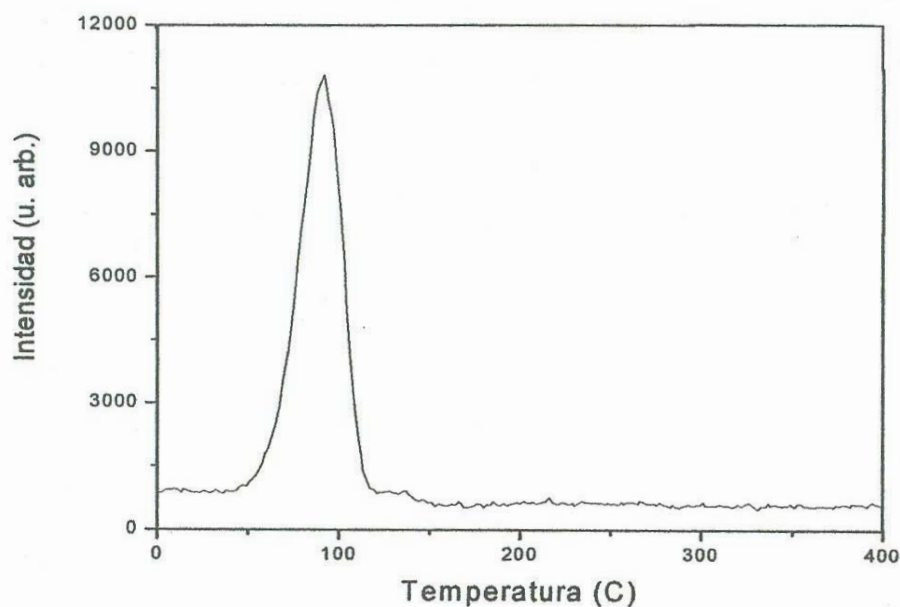


Fig. 5.1 Curva de TL para una dosis de 4.16 Gy

Sabemos que el fenómeno termoluminiscente esta asociado a una recombinación de electrones con huecos, estos huecos son provenientes de diferentes trampas [Alvarez Rivas 1972]. Y la liberación de electrones y huecos para cada tipo de trampa se estimula a diferentes temperaturas. De acuerdo a la forma de la curva (figura 5.5) pareciera que este material tiene dos tipos de trampas, una que es liberada a 92 °C y otra que se libera a 130 °C. Intentamos descomponer la emisión de 92 °C mediante calentamientos parciales que consisten en calentamientos desde temperatura ambiente hasta una temperatura menor a 100 °C y la obtención de la curva de TL completa después de cada calentamiento parcial. La temperatura alcanzada en cada calentamiento se iba aumentando. El efecto observado solo fue una disminución de la intensidad porque no logramos identificar componentes de máximos diferentes a 92 °C. Esto confirmó que la emisión de 92 °C corresponde a un mismo tipo de trampas. También se aplicó este método para analizar la emisión de 130 °C pero el resultado no fue muy claro porque el máximo cambiaba pero no en forma sistemática. Por otra parte sabemos que existen varias cinéticas de recombinación, por lo tanto, si logramos ajustar la curva de TL obtenida experimentalmente mediante un tipo de cinética, podremos entonces conocer algunos parámetros asociados al proceso de recombinación como por ejemplo la energía de activación de la trampa. En la figura 5.2 se presenta un ajuste de cinética de primer orden para una curva de TL donde el cristal estuvo expuesto a la radiación β por un tiempo de 50 segundos (4.16Gy), de este ajuste encontramos que la energía de activación es de 0.9 eV y el factor de frecuencia es de $1.02 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Debido a que la energía de activación resulta ser mucho mayor que la energía térmica kT a 92 °C. Hace Suponer que el ente móvil durante el proceso de recombinación no es el electrón como afirma el modelo de Randall y Wilkins.

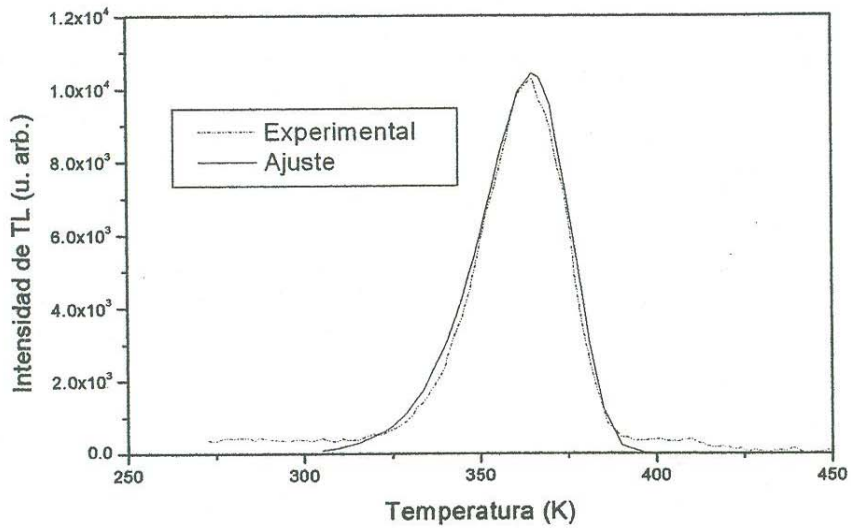


Fig. 5.2 Ajuste de la curva para una dosis de 4.16 Gy (50 s)

Con el fin de conocer el efecto de la dosis sobre la forma de la curva y de la intensidad para la misma rapidez de calentamiento, se obtuvieron las curvas de termoluminiscencia para diferentes dosis de radiación beta. Estos resultados son mostrados en las figuras 5.3 y 5.4 respectivamente.

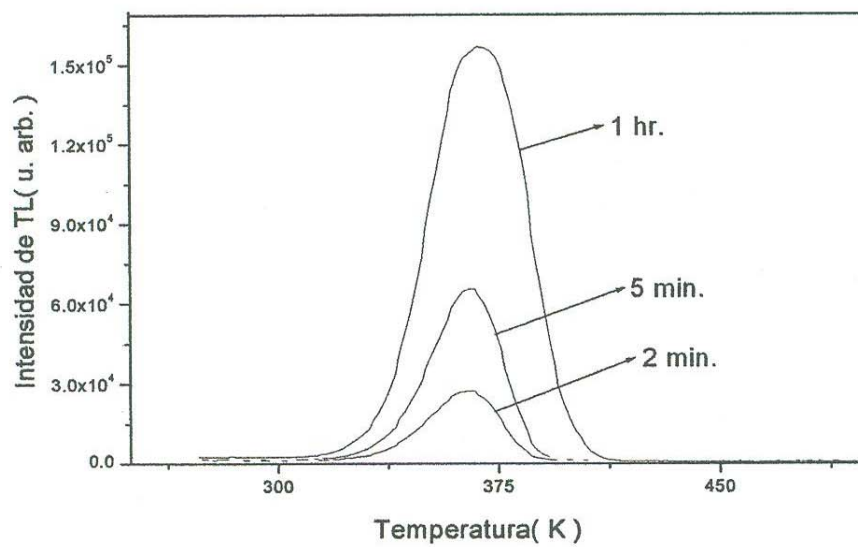


Fig. 5.3 Curvas de TL para diferentes dosis

En la figura 5.3 se presentan algunas de las curvas obtenidas. Al incrementar la dosis de radiación aumenta la intensidad de la luz emitida, permaneciendo fija la temperatura del máximo, por lo tanto, esto induce a pensar que la cinética de recombinación que le corresponde a estas curvas de TL es de primer orden ya que en el caso de una cinética de segundo orden el máximo presenta un corrimiento hacia temperaturas menores conforme aumenta la dosis de radiación. Esto confirma el resultado encontrado anteriormente ya que una curva de cinética de primer orden se obtiene para un solo tipo de trampas. La figura 5.4 presenta el efecto de la dosis en la intensidad de TL. Aquí se observa un aumento en dos etapas lineales, el primero en el intervalo de 0 a 100 Gy y el segundo de 200 a 1600 Gy. Son dos etapas que se asocian a la dificultad para formar pares e-h. En la primera el llenado es rápido, mientras que en la segunda etapa el llenado de trampas es más lento porque hay un efecto de saturación a más de 100 Gy. Esta saturación puede ocurrir debido a varias causas:

1. Que se llene un tipo de trampas y se inicie el llenado con menos probabilidad de otro tipo de trampa.
2. Que el número de trampas disponibles sea muy reducido.
3. Que la radiación llene trampas pero también las vacíe.
4. Que disminuya la eficiencia de formación de pares e-h.

Sin embargo, no se observa que se formen nuevos destellos en la curva de TL. Los resultados de la primera etapa indican que este material podría ser un candidato para medir dosis de radiación menores a 100 Gy. Para tener una mejor caracterización como dosímetro es necesario conocer la capacidad que tiene el material para retener los pares e-h en sus respectivas trampas.

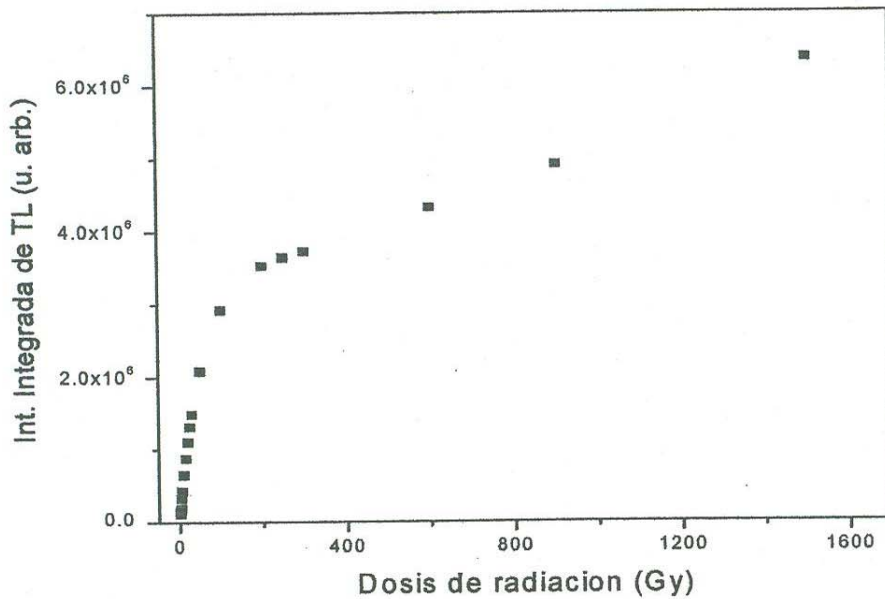


Fig. 5.4 Intensidad integrada de TL para diferentes dosis

Para ver el efecto del desvanecimiento de la señal de TL se obtuvieron las curvas de TL para diferentes tiempos de relajación posteriores a la irradiación, permaneciendo fija la dosis. El cristal se expuso a la radiación beta suministrándole a éste una dosis de 0.16 Gy. En la figura 5.5 se presentan cuatro de las curvas obtenidas. En estas curvas se pueden ver tres destellos; el primero es detectado a 365 K (92 °C), este destello se puede observar únicamente cuando ha transcurrido un tiempo de relajación entre 0 y 2400 s. El segundo destello se presenta a 403 K (130 °C) y fue observado en todas las curvas de termoluminiscencia, es decir en un rango de relajación que esta comprendido entre 1 y 18000 s. El último destello se presenta a 463 K (190 °C), pero este solo puede ser observado al transcurrir un tiempo de relajación mínimo de aproximadamente una hora ya que decae muy rápido. Para 2400 s o 40 min, la dosis de radiación es de 200 Gy, correspondiendo al punto de saturación de la muestra cuando es expuesta continuamente a la irradiación. El

resultado sugiere que la saturación respecto a la dosis que se observó antes también podría ser debida al efecto de desvanecimiento de la TL, es decir, que las trampas que se llenan después de 200 Gy de radiación son las mismas que se vaciaron a temperatura ambiente alcanzándose casi un equilibrio entre las que se llenan y las que se vacían.

Los pares electrón-hueco que se recombinan a 92 °C poseen un tiempo de vida media más corto comparado con los que se recombinan a 130 °C, esto se puede deber a que los defectos que dan lugar a esta emisión tienen una mayor probabilidad de recombinación, probablemente porque están a una temperatura muy cercana a la ambiente.

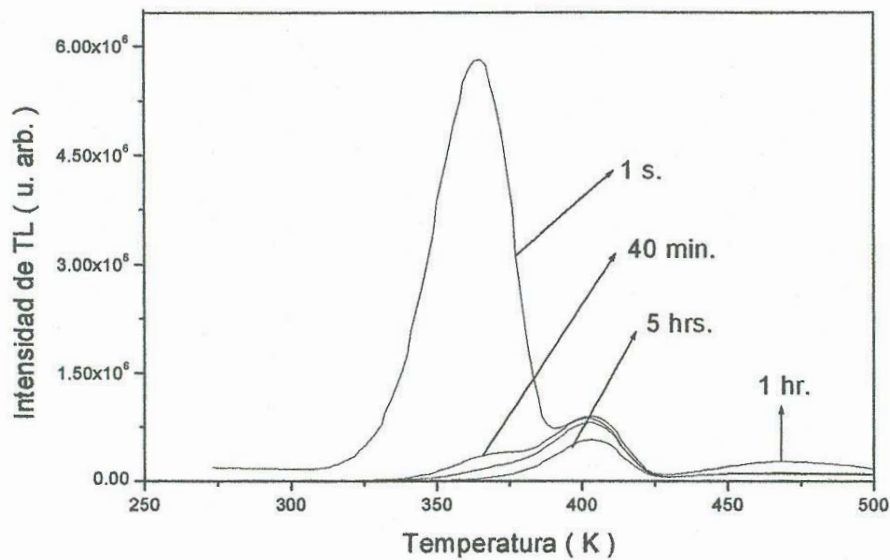


Fig. 5.5 Decaimiento de la intensidad en función del tiempo

Las curvas de TL del desvanecimiento también muestran que la emisión de 130 °C tiene una mayor estabilidad, manteniéndose estable hasta por 5 horas y crece linealmente con la dosis, por lo que esta emisión podría ser utilizada como memoria óptica del cristal o para hacer dosimetría de la radiación beta, por su despreciable desvanecimiento.

De las curvas de TL donde se varió el tiempo posterior a la irradiación para una dosis fija, se construyó la curva experimental del decaimiento isotérmico de la intensidad integrada de la termoluminiscencia, la cual ajustamos con una suma de exponenciales decrecientes. El ajuste arroja un tiempo medio del decaimiento de 10 minutos para el primer decaimiento y 88 minutos para el segundo. Dicho ajuste es mostrado en la figura 5.6. De los casi 40 min que tarda en desaparecer la emisión de 92 °C, 10 son requeridos para que su intensidad disminuya un 66%, aproximadamente, y el resto para que la intensidad caiga casi completamente.

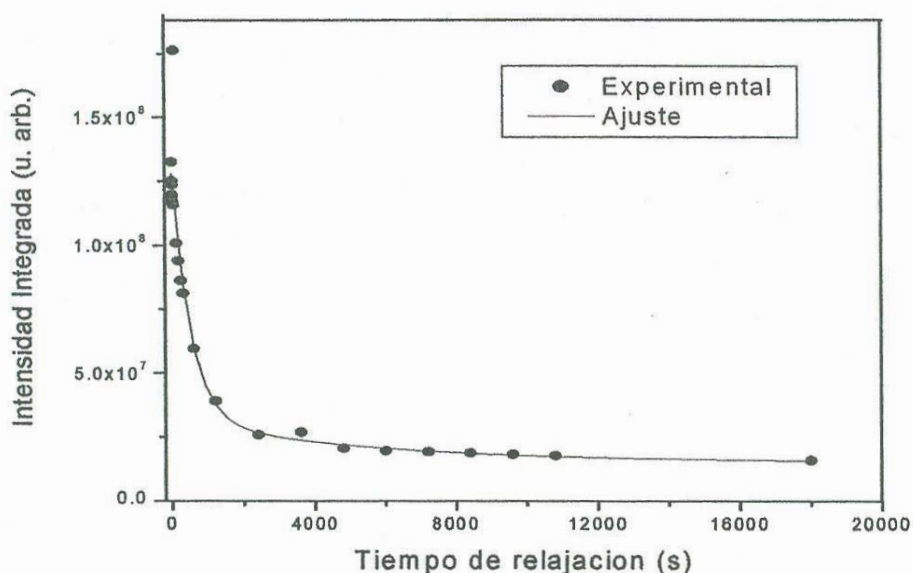


Fig. 5.6 Decaimiento isotérmico de TL integrada

Cuando el electrón es liberado de alguna parte dentro del cristal y se mueve a otra región del mismo, es de esperarse que los niveles de energía de ese electrón den lugar a las transiciones electrónicas con energías dentro de la región UV-VIS-IR. Por lo tanto, una de las formas de caracterizarlos es por medio de absorción óptica. Primero se realizaron medidas de absorción a temperatura ambiente en un rango de 200 a 1300 nm, de un cristal sin irradiar.

En estos espectros de absorción son detectadas 2 bandas, que tienen su máximo alrededor de 251 nm y 327 nm y son debidas a transiciones electrónicas del estado base de configuración $4f^7$ al estado excitado $4f^65d$ del europio divalente [rubio, 1986]. Después de irradiar el cristal con una dosis de 2400 Gy, el espectro de absorción medido muestra 3 bandas, dos de estas corresponden al Eu^{2+} y no sufren cambios por la radiación. La tercera banda, figura 5.7, mantiene su máximo alrededor de 695 nm. Por su posición y ancho medio, esta banda es muy parecida a la banda F reportada por von Seggern *et al* [1989] para un cristal de RbBr irradiado con rayos X. Esto muestra que al igual que en otros cristales con Eu^{2+} [Aceves *et al*, 1994, Pérez *et al*, 1996], los electrones son atrapados en vacancias de anión. Formando centros F. El espectro medido a temperatura ambiente no muestra indicios de otras bandas de absorción que pudieran identificarse en relación a agregados de centros F o a centros F_z . Como no se detectó la formación de bandas asociadas a complejos de centros F, en que participe el dipolo $\text{Eu}^{2+}-V_C$, significa que el centro F se forma relativamente lejos del dipolo. En las medidas de absorción la banda F aparece desplazada hacia arriba por un fondo que se asocia a la dispersión de luz del cristal.

El decaimiento de los centros F a temperatura ambiente indica la participación de éstos en una recombinación isotérmica. Por cada banda de absorción del centro F, tenemos una intensidad integrada. Realizando un ajuste a estos datos obtuvimos la curva de decaimiento isotérmico de estos centros (figura 5.8), de este ajuste se encuentra que la banda F decae en un tiempo medio de 33 min. Cuando un electrón es atrapado en una vacancia de anión, su estado base y su primer estado excitado presentan una diferencia de energía de 1.78 eV, la cual es mucho mayor que la energía térmica absorbida a temperatura ambiente. Para que el electrón pueda escapar de la trampa requiere una energía mayor a 1.78 eV. Por esto

consideramos que mediante energía térmica es muy improbable que el electrón pueda escapar de la trampa.

La explicación al desvanecimiento de la absorción del centro F es que los centros F desaparecen porque el hueco los alcanza y el electrón es capturado por el hueco convirtiéndose de Br^0 a Br^- , de tal forma que el Br^- pasaría a ocupar un sitio de red del cristal.

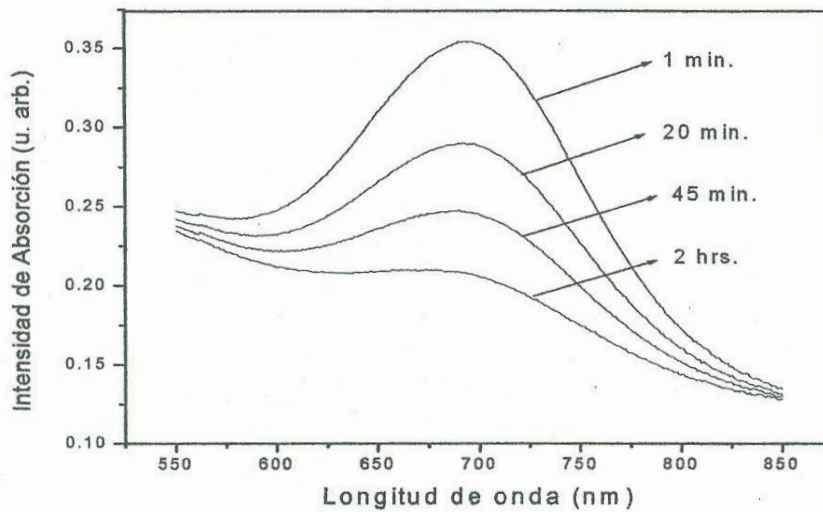


Fig. 5.7 Evolución de la banda F, para diferentes tiempos Posteriores a la irradiación

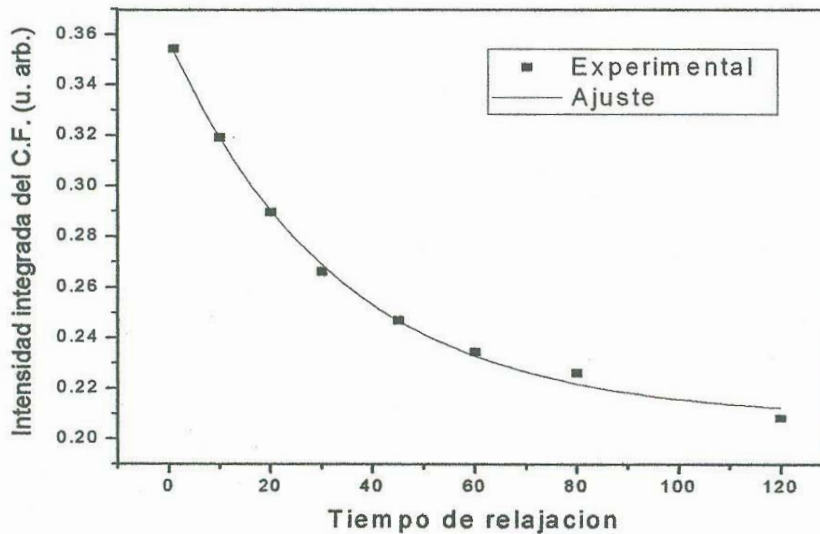
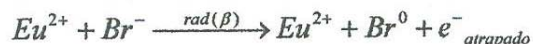


Fig. 5.8 Decaimiento isotérmico de la intensidad integrada de los centros F

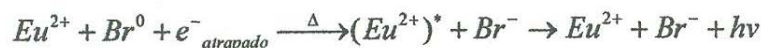
Una vez expuesto el cristal a la radiación beta por un tiempo de 10 minutos (50 Gy), este es termoestimulado, utilizando una rapidez de calentamiento de 0.25 °C/s la cual es menor que la utilizada para obtener las curvas de TL dando como resultado el espectro mostrado en la figura 5.9. Este espectro tiene su máximo alrededor de 428 nm y coincide con la emisión de un agregado de europio divalente encontrado por Medrano [1984] en RbBr:Eu²⁺. Al calentar el cristal estimulando la recombinación e-h, uno espera que se dé una transición electrónica desde el fondo de la banda de conducción hasta el tope de la banda de valencia con la consecuente emisión de fotones con energía de ese orden, o bien, si nos basamos en el modelo de Randall y Wilkins, se dé una transición del nivel de la trampa de electrón al nivel de la trampa de hueco cuya energía es un poco menor que la del gap del material. Sin embargo, lo que se observa es una emisión de menor energía que la esperada, lo cual es evidencia de que el proceso desde la recombinación hasta la emisión de fotones es más complejo que el de la simple recombinación e-h.

La emisión observada cae en una región del espectro donde se presenta la emisión de los iones de Eu²⁺ por lo que a la emisión observada durante la TL se le relaciona con la emisión de iones de Eu²⁺. Si esta emisión proviene del Eu²⁺ no puede ser explicada por una excitación externa directa al ión Eu²⁺. Debe corresponder a una excitación interna producida durante la estimulación térmica y solo se presenta cuando hay recombinación e-h. El único fenómeno viable para que se presente la emisión del Eu²⁺ es el de transferencia de energía desde el par e-h hasta el Eu²⁺.

Los procesos de transferencia de energía que se presentan en la termoluminiscencia se pueden interpretar con las siguientes reacciones. Primero, debido a la interacción de la radiación β con el cristal se forman pares electrón-hueco, esto se puede representar con la siguiente reacción



Posteriormente, durante el proceso de calentamiento (Δ) se realiza la recombinación del Br^0 con el $e^{-}_{atrapado}$ dando como resultado una liberación de energía, dicha energía produce una transición electrónica del Eu^{2+} en agregados, para finalmente observar una emisión de luz, este proceso puede representarse con la siguiente reacción



Donde $(Eu^{2+})^*$ es un estado excitado del Eu^{2+} .

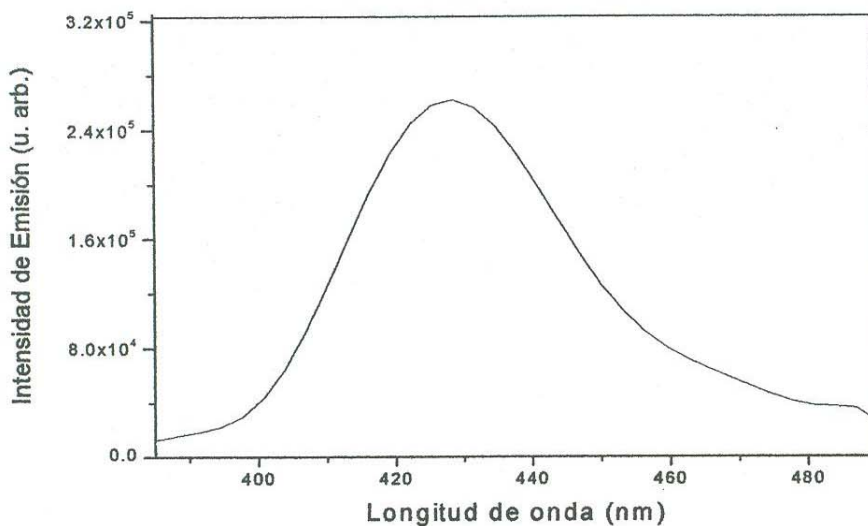


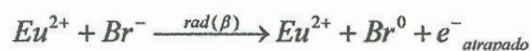
Fig. 5.9 Espectro de TL para una dosis de 50Gy

Una forma alternativa de saber algo de la movilidad de los pares e-h, del centro de recombinación y de la energía para liberar electrones de las trampas es explorando el espectro de la luz emitida cuando el cristal es expuesto a fotones de energía de la región de la banda F.

El siguiente aspecto que hemos medido es el espectro de emisión de un cristal irradiado con β por un tiempo de 10 minutos (50 Gy), esta vez la estimulación se realiza con luz de longitud de onda igual a 690 nm (1.79 eV), la cual se escogió por corresponder al máximo de absorción de los centros F, es decir, el cristal liberando electrones de los centros F. El resultado obtenido en este espectro de emisión es muy similar al mostrado en la figura 5.9. La única diferencia que se encontró entre el espectro de termoluminiscencia y el espectro de fotoestimulación para un cristal expuesto a la misma dosis, es que la intensidad es mayor cuando se termoestimula. Una posible explicación a esta diferencia de intensidad, es que la eficiencia del proceso de recombinación de pares electrón-hueco es mejor cuando es termoestimulado.

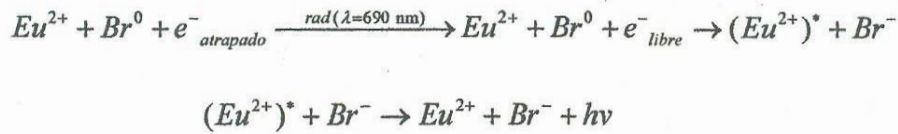
Al liberar el electrón, este alcanza al hueco en algún sitio forzando la recombinación e-h. Este proceso se produce a temperatura ambiente. Como la emisión nuevamente corresponde a una transición del Eu^{2+} , ésta debe tener su origen en una transferencia de energía.

De manera similar a los procesos de transferencia de energía presentados para la termoluminiscencia se pueden interpretar los procesos de transferencia para la fotoestimulación con las siguientes reacciones. Primero, debido a la interacción de la radiación β con el cristal se forman pares electrón-hueco, esto se puede representar con la siguiente reacción



Posteriormente, durante el proceso de fotoestimulación ($\lambda = 690 \text{ nm}$) se libera al electrón para posteriormente darse la recombinación del Br^0 con el e^- liberado dando como resultado una liberación de energía, dicha energía es absorbida durante la transición electrónica del

Eu^{2+} en agregados, para finalmente observar la emisión de luz, este proceso puede representarse con la siguiente reacción



Un estudio similar se ha llevado a cabo por Rogulis *et al* [1995] en $\text{KBr}:\text{In}^+$ irradiado con rayos X. Además de las técnicas usadas en este trabajo de tesis, utilizaron la técnica de absorción óptica con dicroísmo circular magnético (mcda) de donde obtuvieron la resonancia paramagnética electrónica para identificar los defectos paramagnéticos inducidos por radiación. En estos materiales el In^+ podría ser ionizado durante la irradiación y convertirse en In^{2+} , que son estados fácilmente identificables. En cristales a temperatura ambiente se observaron In^{2+} y centros F pero no se detectó In^{2+} después de la irradiación a baja temperatura, a pesar de haber generado centros F. Se dieron cuenta que la formación de In^{2+} a temperatura ambiente provenía de un proceso térmicamente estimulado posterior a la formación de los defectos primarios. Esto les indicó que no se forman pares In^{2+} -F como productos primarios de la irradiación. La luminiscencia detectada durante la recombinación fue identificada como emisión proveniente de iones de In^+ . La luminiscencia de In^+ no es un decaimiento radiativo de un proceso de recombinación $\text{F} - e - \text{In}^{2+}$. Así que concluyen que la recombinación e-h involucra otro centro de agujero. Se cree que al recombinarse el centro de agujero con el electrón fotoestimulado del centro F, la energía de recombinación es transferida a un centro de In^+ cercano, el cual es excitado y subsecuentemente emite la luminiscencia característica de In^+ . La recombinación entre el electrón F excitado y el agujero toma lugar vía tunelaje cuántico dentro del agregado formado entre el centro F, la impureza Eu^{2+} y el centro de agujero.

5.2 Conclusión

En conclusión podemos decir que la radiación beta genera pares e-h, donde el electrón es atrapado en vacancias de anión formando centros F, sobre los huecos no encontramos evidencia de su atrapamiento, sin embargo, los centros de recombinación durante la TL pueden ser los centros F. Los electrones de los centros F pueden ser desalojados por medio de luz F produciendo la recombinación de electrones y huecos en lugares diferentes a los centros F. La luminiscencia debida a la recombinación durante la fotoestimulación es similar a la observada en la TL lo cuál indica que hay un proceso de transferencia de energía y que los canales de transferencia de energía prefieren iones de Eu^{2+} en agregados que en dipolos libres. La diferencia en los tiempos promedios de recombinación asociada al desvanecimiento de la TL y la pérdida de centros F indican que los mecanismos asociados a estos dos procesos son diferentes, sin embargo eso requiere una mayor investigación.

Referencias

- Aceves R., Pérez-salaz R., Barboza-Flores M., (1994), The role of F centres in the thermoluminescence of low-energy uv- and x-irradiated KCl:Eu^{2+} , J. Phys. Condens. Matter 6, 10397-10405.
- Ashcroft, Neil W. and Mermin, N. David. (1976) Solid State Physics. 1ª Edition.
- Beall Fowler W. (1968) Physics of color centers. Academic Press New York.
- Chen, R. and McKeever, S.W.S. (1997) Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific.
- De la peña, Luís. (1991) Introducción a la mecanica cuantica. 2ª. Edicion. Ed. FCA- UNAM
- Eisberg R. y Resnick R. (1989) Fisica cuantica de Atomos, moléculas, Solidos, núcleos y particulas. 1ª. Edicion. Ed. Limusa
- Kittel, Charles. (1986) Introduction to solid state physics. 6ª Edition.
- McKeever, S.W.S (1985) Thermoluminescence of Solid. Cambridge Solid State Science Series.
- Medrano C. P., (1983), tesis: Estudio de las fases precipitadas de Eu^{2+} en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia.
- Medrano C. P., Murrieta H. S., Rubio J. O., (1984), Europium precipitation in monocrystalline RbCl and RbBr monitored by optical techniques, J. of Luminescence vol. 29, 223-233.
- Meléndrez R., Pérez-salaz R., Pashchenko L. P., Aceves R., Piters T. M., Barboza-Flores M., (1996), Dosimetric properties of KCl:Eu^{2+} under α , β , γ , x ray, and ultraviolet irradiation, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 24.

Peres-Salas R., Meléndrez R., Aceves R., Rodríguez R., Barboza-Flores M. (1996), Room-temperature effects of UV radiation in KBr:Eu²⁺ crystals, *J. Phys. Condens. Matter* Vol. 8, 4983-4992.

Rogulis U., Tale I., Hangleiter Th and Spaeth J-M, (1995), *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. 7 3129-3137.

Rubio O., (1986), *J. Procesos Luminiscentes en Sólidos*, *Ciencia* 37, 169-184.

Schweizer S., Rogulis U., Assmann S., Spaeth J. M., (2001), RbBr and CsBr doped with Eu²⁺ as new competitive X-ray storage phosphors, *Radiation Measurements* Vol. 33, 483-486.

von Seggern H., Meijerink A. Voigt T., Winnacker A., (1989) Photostimulation mechanisms of x-ray-irradiated RbBr:Tl, *J. Appl.*, Vol. 66, No. 9.

Sirdahmukh D.B., Sirdahmukh L, Subhadra K.G. (2001), *Alkali Halides, A Handbook of Physical Properties*, Springer berlin.