

# 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,  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  (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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$ , que da como resultado la existencia del  $\text{Eu}^{3+}$  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.

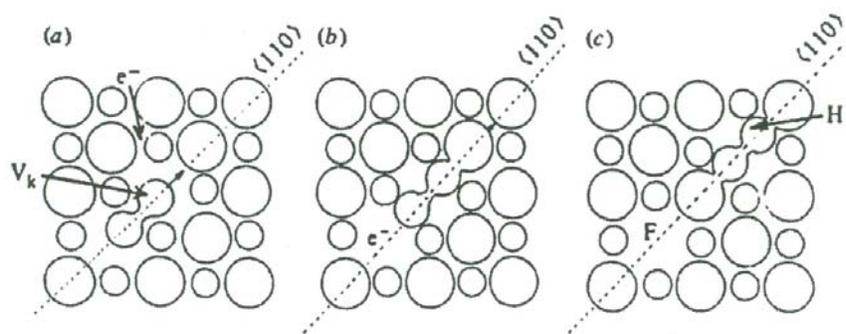


Figura 1. (a) Un hueco autoatrapado (centro  $V_k$ ) y un electrón libre después de la irradiación. (b) Disociación del excitón autoatrapado. La molécula  $X_2$  viaja en la dirección  $[110]$  siguiendo un decaimiento no radiativo del sistema  $e^-$  y  $V_k$ . (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, 1985).

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:Eu<sup>2+</sup> y KBr:Eu<sup>2+</sup> (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 cuasi-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,  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ , 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  $\text{Eu}^{2+}$  se observa una señal de TL después de exponerlos a diferentes tipos de radiación ionizante ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 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<sub>2</sub>, 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:Eu<sup>2+</sup> presenta una banda a 420 nm debida a los dipolos libres (Eu<sup>2+</sup>- Vc), 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 aquella 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:

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

y

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

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  $\sigma_n$  y  $\sigma_{mn}$  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  $\eta$  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  $\beta$ ). 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:

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

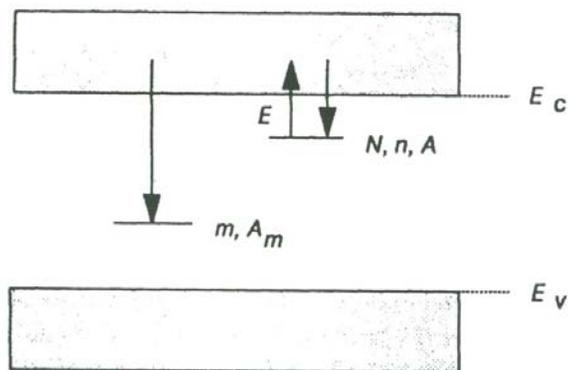


Figura 2. Las transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y recombinación) para el modelo simple de una trampa/un centro de TL. Este modelo también se puede utilizar en el caso de LOE (McKeever *et al*, 1998).

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

pudiera 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  $I_{TL}(T)$ :

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

donde  $n_0$  es el valor inicial de  $n$  a  $t=0$ , y  $\theta$  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  $\beta$  constantes, (b) variaciones con  $E_t$  para  $n_0$  y  $\beta$  constantes; y (c) variaciones con  $\beta$  para  $n_0$  y  $E_t$  constantes. En la figura 3(a) la razón de calentamiento  $\beta$  es de 1.0 K/s,  $s$  es  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  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.

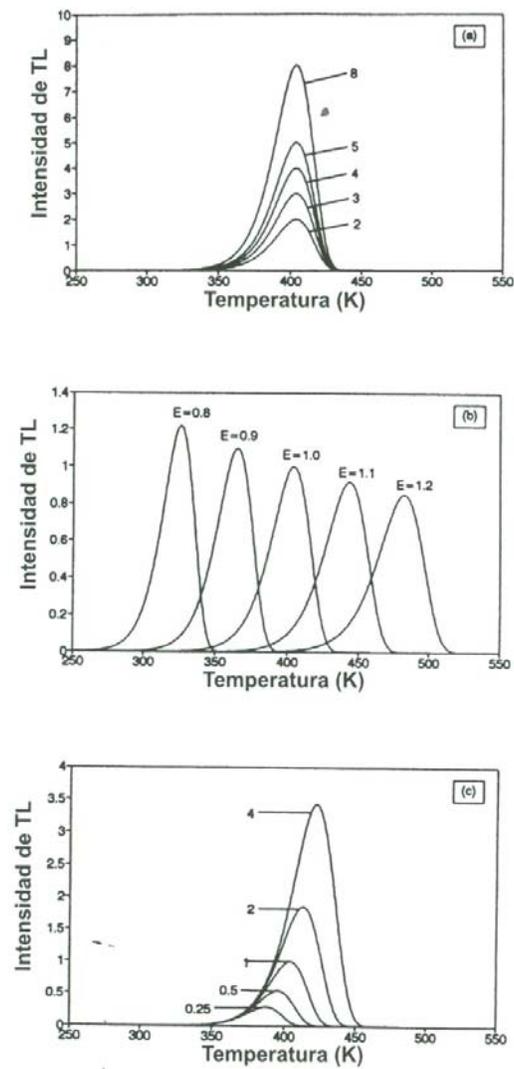


Figura 3. Propiedades de la ecuación de TL de primer orden de Randall-Wilkins, (a) la variación con  $n_0$  (b) la variación con  $E_t$  y (c) la variación con  $\beta$ . (McKeever *et al*, 1998).

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  $\beta$ . Cuando  $\beta$  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  $\beta$ ; 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 reatrapamiento, 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  $E_i$  y  $\beta$  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

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

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  $E_i$  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.

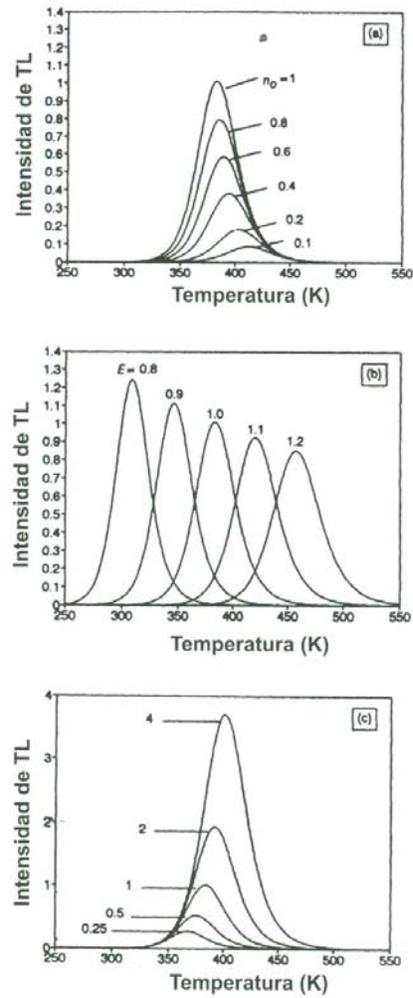


Figura 4. Características de la ecuación de TL de segundo orden de Garlick-Gibson, (a) la variación con  $n_0$  (b) la variación con  $E_t$  y (c) la variación con  $\beta$ . Las figuras se normalizaron para dar una intensidad de 1 para una concentración  $n_0=N=1$  a  $b=1$  K/s y  $E_t=1$  eV. (McKeever *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  $\alpha \exp\{-E_i/kT\}$  mientras que sobre el lado de altas temperaturas el decaimiento de la TL con la temperatura es de la forma

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

$\left[ c + (d/\beta) \int_{T_0}^T \exp\{-E_i/k\theta\} d\theta \right]^{-2}$  para un pico de segundo orden (donde  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $c$  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  $E_i$  y  $\beta$ , respectivamente. Aquí se observa que para valores grandes de  $E_i$  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  $\beta$  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

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

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

$$I_{LOE} = n_{10} f_1 \exp\{-tf_1\} + n_{20} f_2 \exp\{-tf_2\} = I_{10} \exp\left\{\frac{-t}{\tau_1}\right\} + I_{20} \exp\left\{\frac{-t}{\tau_2}\right\} \quad (28)$$

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

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

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  $F_2$  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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  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 (Áceves *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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{2+}$ , del estado excitado  $4f^6 5d$  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  $\beta$ ; 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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  (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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}\text{-}V_c$ . La curva de TL característica de cristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  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  $\gamma$ ,  $\beta$  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 $\text{KCl:Eu}^{2+}$ y $\text{KBr:Eu}^{2+}$ expuestos a rayos $\beta$**

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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , expuestas a radiación  $\beta$ , que son las componentes extremas de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Eu}^{2+}$  con  $x=0$  y  $x=1$ , respectivamente.

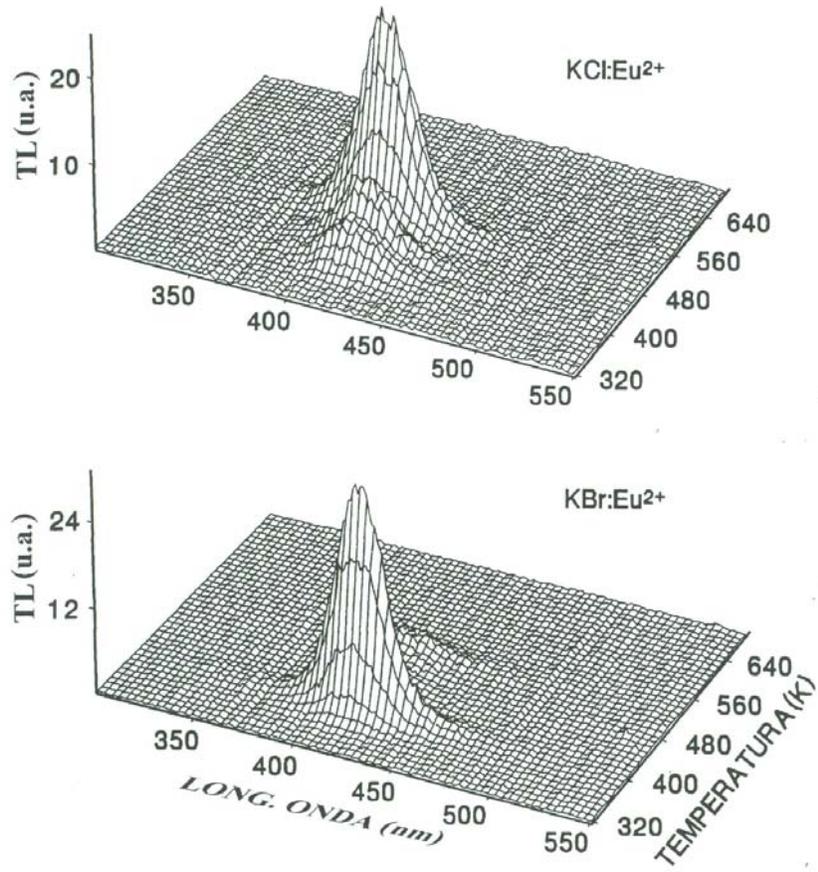


Figura 5. Curvas de emisión de TL de cristales KCl:Eu<sup>2+</sup> y KBr:Eu<sup>2+</sup> expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación  $\beta$  a temperatura ambiente (Castañeda *et al*, 2000).

El comportamiento de la respuesta TL para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\beta$  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).

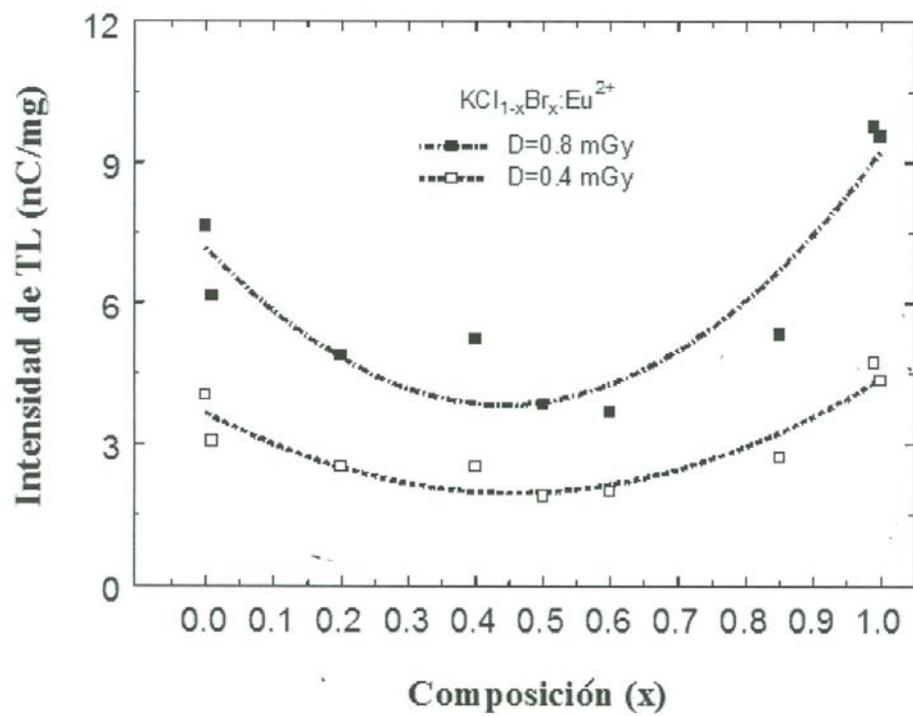


Figura 6. Termoluminiscencia de  $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$  expuesto a 0.4 y 0.8 mGy de radiación  $\beta$  como función de la composición x. La irradiación se realizó a temperatura ambiente (Barboza-Flores *et al*, 1998).

Además, se debe considerar que la eficiencia cuántica del ion de  $\text{Eu}^{2+}$  en estos mismos cristales muestra también un mínimo precisamente para composiciones intermedias. La disminución de la eficiencia cuántica luminiscente del  $\text{Eu}^{2+}$  observada en  $x=0.60$  puede ayudar a explicar la disminución de TL para composiciones intermedias en el caso de radiación  $\beta$ . 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  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . 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  $\text{Br}^-$  que es suficiente para estabilizar el desvanecimiento de TL al mismo tiempo que aumenta la eficiencia de TL respecto de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . Esto significa que los iones de  $\text{Br}^-$  podrían actuar como trampas más eficientes que los iones de  $\text{Cl}^-$  en los cristales mixtos. Estas trampas de  $\text{Br}^-$  serían más eficientes para estabilizar a los defectos provocados por la radiación.

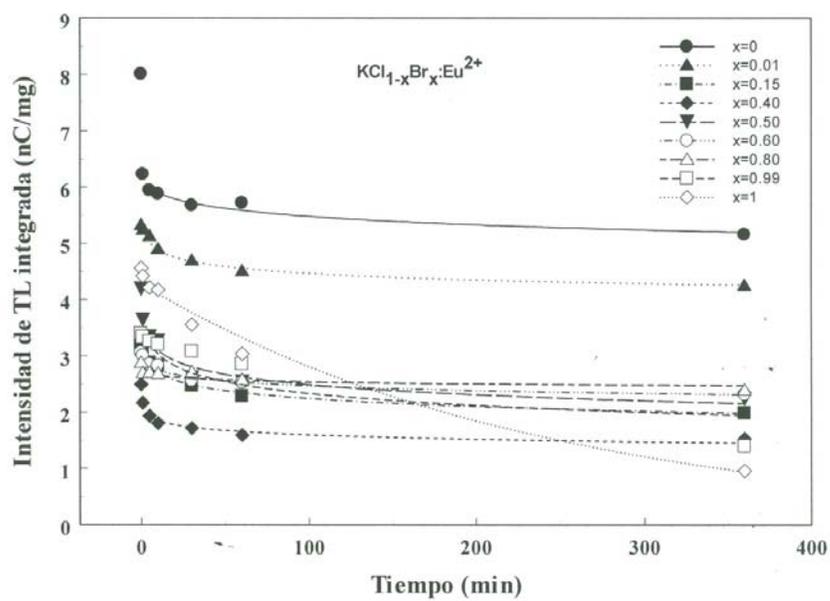


Figura. 7. Desvanecimiento de la señal de TL (desvanecimiento) de cristales de composición tipo  $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$  expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación  $\beta$  (Barboza-Flores *et al*, 1998).

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  $\beta$  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<sup>2+</sup> y KBr:Eu<sup>2+</sup> 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  $\beta$  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  $\text{Eu}^{2+}$ . El análisis de las emisiones termoluminiscentes muestra la existencia de al menos otro centro de recombinación distinta a la de  $\text{Eu}^{2+}$ -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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . 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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y entre 200 nm y 232 nm para  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . 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  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales de KBr y KCl (Aguirre de Cárcer *et al*, 1991, Aceves *et al*, 1994, Castañeda *et al*, 1996).

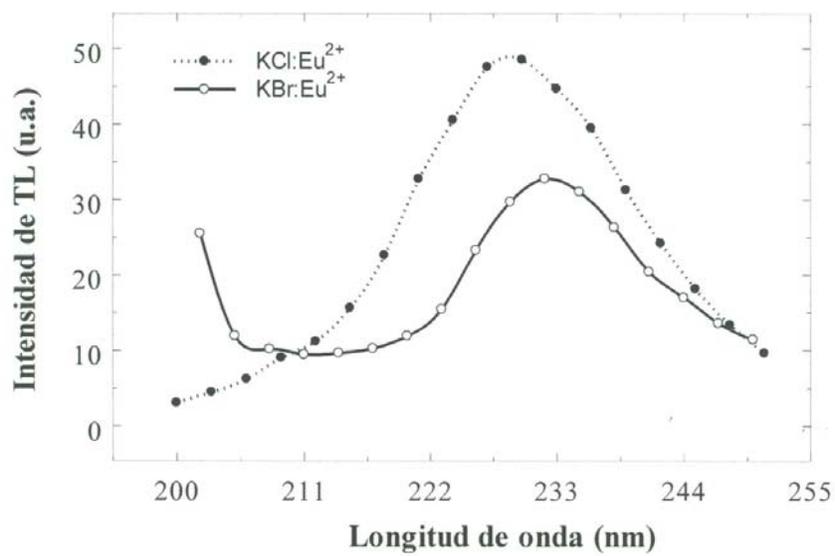


Figura 8. Espectro de excitación de TL de KCl:Eu<sup>2+</sup> y KBr:Eu<sup>2+</sup> (Pedroza-Montero *et al*, 1999).

La figura 9 muestra la respuesta espectral de la luz de TL emitida para muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  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  $4f^6 5d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$  del ion  $\text{Eu}^{2+}$ , 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  $\beta$  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.

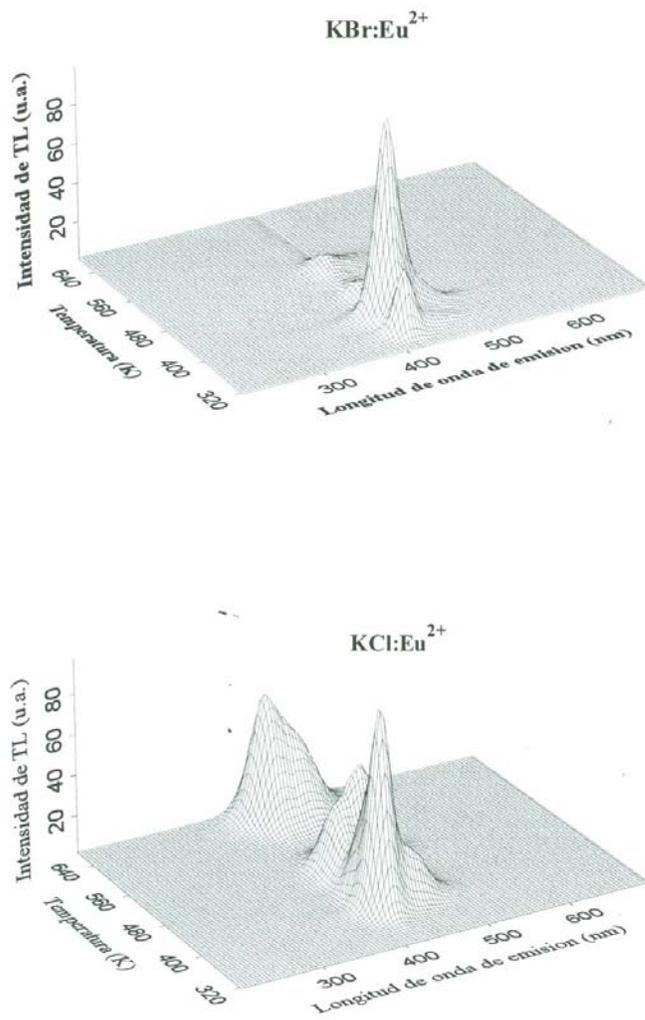


Figura 9. Composición espectral de la emisión de TL de KCl:Eu<sup>2+</sup> y KBr:Eu<sup>2+</sup> irradiados con luz ultravioleta a temperatura ambiente. (Pedroza-Montero *et al*, 1999).

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  $\text{Eu}^{2+}$  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).

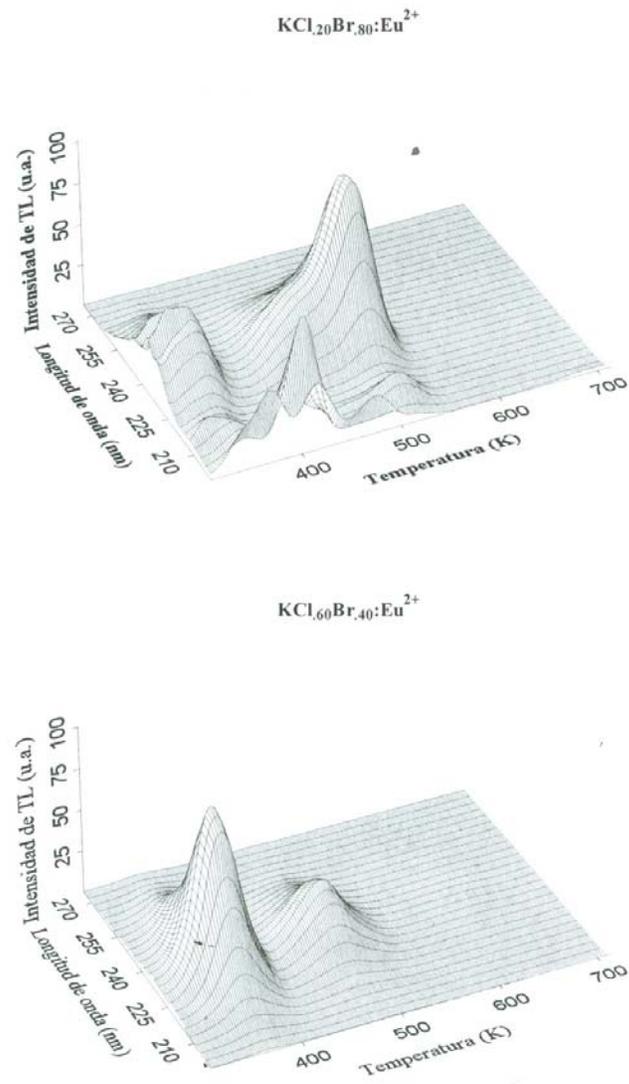


Figura 10. Espectros de excitación para las composiciones  $\text{KCl}_{20}\text{Br}_{80}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl}_{60}\text{Br}_{40}:\text{Eu}^{2+}$ . (Castañeda *et al*, 1999).

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  $\beta$ . 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  $\text{Eu}^{2+}$ .

Es importante destacar que de los experimentos realizados en cristales mixtos, con radiación  $\beta$  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  $\beta$  y lo contrario con luz UV para la misma composición.

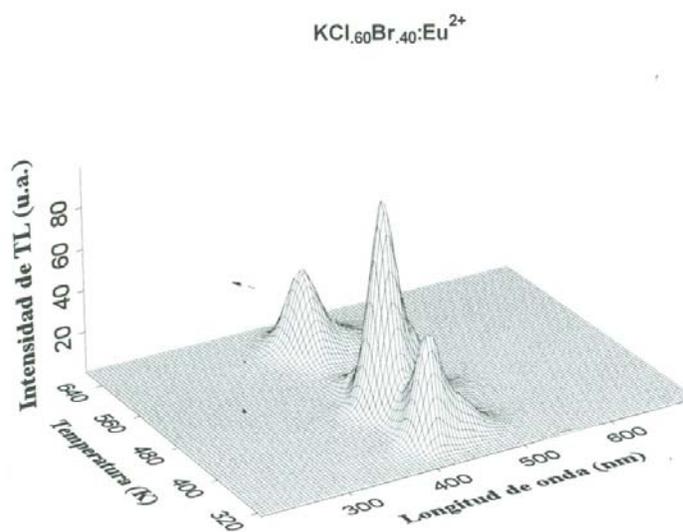
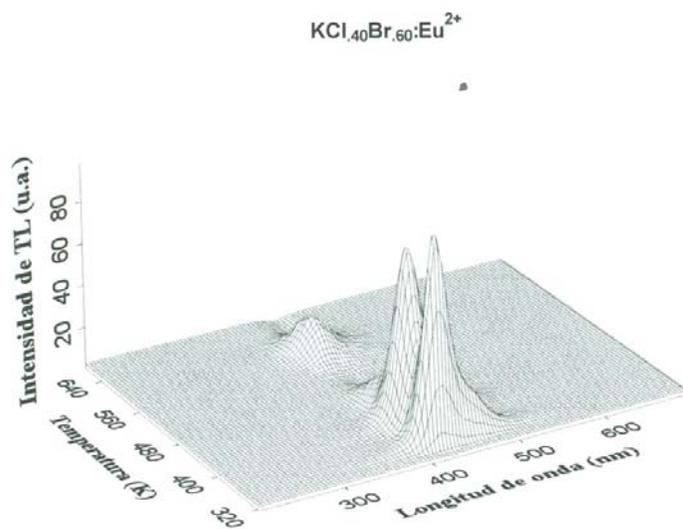


Figura 11. Espectro de emisión para las composiciones  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$ . (Castañeda *et al*, 1999).

## 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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ ,  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  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  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ ,  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  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.