

1347
C. A. N.
C. A. N.
C. A. N.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
TERMOLUMINISCENTES Y OPTICAS DE LOS
PRINCIPALES MATERIALES DOSIMETRICOS**

TESIS QUE PRESENTA

JUAN AZORIN NIETO

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

MEXICO, D.F.

AGOSTO, 1993.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mi agradecimiento al Dr. Julio Rubio Oca por la dirección de esta tesis y por brindarme su apoyo y amistad durante el desarrollo de la misma.

Así mismo, agradezco la ayuda de: Fis. Alicia Gutiérrez Calvillo, Dr. Antonio Muñoz Flores y Quim. Pedro González Martínez en la parte experimental, y el apoyo técnico de: Ignacio Camarillo, Miguel Vázquez, David Flores y Angela Trevilla.

INTRODUCCION

Es muy probable que desde épocas prehistóricas, el hombre de las cavernas ya haya observado la emisión de luz al calentar ciertos cristales naturales en la oscuridad, efecto que seguramente conocieron también los alquimistas de la Edad Media. Este fenómeno de **Luminiscencia Térmicamente Estimulada**, al que ahora llamamos erróneamente **Termoluminiscencia (TL)**, es la base de uno de los más importantes métodos modernos de dosimetría de la radiación ionizante.

Uno de los fundadores de la química moderna, Sir Robert Boyle, describió este fenómeno en 1663 cuando informó ante la *Royal Society of London* que había observado una extraña luminosidad al calentar un diamante en la oscuridad de su recámara. Oldenberg, en 1705, también observó la emisión luminosa de minerales de fluorita. Becquerel, en sus trabajos sobre espectrometría del infrarrojo, en 1883, habla también sobre el fenómeno de TL (Scharmann, 1987).

La primera vez que la TL se usó para medir radiación ionizante fue en 1895, por Wiedemann y Schmidt (Wiedemann and Schmidt, 1895), tan solo unos meses después de que Roentgen descubriera los rayos-X. Sin embargo, las primeras mediciones, en el sentido moderno, fueron llevadas a cabo por primera vez en Viena, en 1930 por Urbach (Urbach, 1930), quien describió la TL en halogenuros alcalinos, tanto teórica como experimentalmente.

Las teoría sobre la curva TL que actualmente se usa para la estimación de los parámetros de las trampas fue establecida, para cinética de primer orden, por Randall y Wilkins (Randall and Wilkins, 1945) y por Garlick y Gibson, para cinética de segundo orden (Garlick and Gibson, 1948). Recientemente, Chen amplió esta teoría para una cinética de orden general (Chen, 1984).

Las aplicaciones prácticas de la TL se iniciaron después de la II Guerra Mundial, en la Universidad de Wisconsin, donde Daniels comienza a estudiar el LiF (Daniels, 1953); sin embargo, tuvo que suspender su trabajo en 1956, debido a las características poco adecuadas de este material para dosimetría. Fue en 1960, cuando Cameron, en la misma universidad, reanudó las investigaciones sobre la TL del LiF introduciendo a éste impurezas de Mg y Ti (Cameron, 1982), llegando a desarrollar el famoso TLD-100 (LiF:Mg,Ti) el cual,

no obstante que tiene algunas características desfavorables, es todavía el dosímetro termoluminiscente (DTL) más popular y, para mucha gente que conoce sólo superficialmente el campo, resulta sinónimo del término DTL.

En México, la investigación acerca del fenómeno de TL y sus aplicaciones se inició en 1968. Desde entonces existen diversos grupos que la aplican en radioterapia, radiodiagnóstico, protección radiológica, radiobiología, fitomejoramiento, etc. La investigación ha estado enfocada principalmente hacia el estudio de la cinética de recombinación entre los electrones y los agujeros y al desarrollo de nuevos materiales para dosimetría.

En la actualidad, científicos de más de 50 países trabajan tanto en la investigación como en las aplicaciones del fenómeno. Es tal la importancia que ha adquirido el estudio de la TL y sus aplicaciones, que desde 1965 se lleva a cabo una Conferencia Internacional Sobre Dosimetría de estado Sólido, en la que la TL tiene un papel preponderante. Así mismo, en México se realiza cada año, a partir de 1988, un Congreso Nacional Sobre Dosimetría Termoluminiscente.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio exhaustivo de las propiedades TL y ópticas de nuevas preparaciones de los principales materiales TL usados en la dosimetría de la radiación ionizante, preparar y estudiar algunos nuevos y proponer mecanismos que ayuden a explicar el fenómeno en dichos materiales.

La tesis se divide en dos partes. La primera está dedicada a repasar los aspectos teóricos relacionados con el fenómeno de TL y su aplicación a la dosimetría de la radiación. Esta parte consta de cuatro capítulos. En el capítulo I se explica el fenómeno de luminiscencia, haciendo la distinción entre fluorescencia y fosforescencia; después, se describe en forma particular el fenómeno en sólidos, para hacer referencia más específicamente al fenómeno de radioluminiscencia térmicamente estimulada, mejor conocido como termoluminiscencia (TL). Se explica éste último tanto por medio del modelo de bandas de energía, como mediante un diagrama configuracional de coordenadas. Se describe la curva TL y los espectros de emisión, absorción y excitación ópticos. Así mismo, se explica la cinética de recombinación de los entes móviles durante el proceso TL y se hace referencia a la aplicación de la TL en la dosimetría.

El capítulo II trata sobre los materiales TL más comunes, refiriéndose en forma específica a los métodos de preparación de los mismos, así como a algunas de sus características.

En el capítulo III se analizan las características generales que debe tener un material TL para que resulte útil en dosimetría.

Para finalizar la primera parte, se discuten en el capítulo IV los diferentes métodos empleados para determinar los parámetros TL; a saber: la energía de activación (E), el factor de frecuencia (s) y el orden de la cinética (b).

La segunda parte se refiere al trabajo experimental; consta de tres capítulos. En el capítulo V se describe los materiales y métodos así como las fuentes de radiación y los equipos de lectura usados en este estudio y los procedimientos seguidos para caracterizar a los materiales en forma general. Más adelante, se describen en forma detallada los experimentos realizados y los resultados obtenidos para cada material en particular.

El capítulo VI contiene las conclusiones del estudio y el capítulo VII las referencias necesarias para el trabajo.

P A R T E I

ASPECTOS TEORICOS

CAPITULO I. LUMINISCENCIA

Introducción

Fluorescencia y fosforescencia

Luminiscencia en sólidos cristalinos

Radioluminiscencia

Termoluminiscencia

Modelo de bandas de energía

Diagrama configuracional de coordenadas

Curva termoluminiscente

Espectro de emisión

Cinética del fenómeno de termoluminiscencia

Teoría de la curva termoluminiscente

Espectros de emisión, excitación y absorción fluorescentes

Dosimetría termoluminiscente

Introducción

La luminiscencia se presenta en una gran variedad de materiales tales como: cristales inorgánicos, vidrios, cerámicas y compuestos orgánicos, así como en ciertos materiales bioquímicos y biológicos. Los materiales que presentan este fenómeno pueden dividirse en dos grandes grupos: materiales inorgánicos y materiales orgánicos. En los primeros, la luminiscencia se debe principalmente a la formación de electrones libres y agujeros, mientras que en los orgánicos a la formación de radicales libres.

En algunos casos se emite luz solamente mientras se mantiene la excitación, fenómeno que se conoce como fluorescencia, con una duración aproximada de 10^{-8} segundos; y en otros, la luz persiste cuando se elimina la excitación, fenómeno al que se le da el nombre de fosforescencia, con una duración mucho mayor de 10^{-8} segundos.

En vista de la similitud de estos dos fenómenos con el de termoluminiscencia (TL); ya que los tres tienen el mismo origen y solo difieren en la manera en que se liberan de la energía que les fue impartida, en seguida se explican con mayor detalle.

Fluorescencia y fosforescencia

Durante la fluorescencia, los electrones de un átomo o molécula excitados pueden permanecer un promedio de 10^{-8} s en su estado excitado, volviendo a su estado fundamental con la emisión de un fotón de longitud de onda más larga que la de la radiación incidente.

En el proceso de fosforescencia, se presenta excitación electrónica en la misma forma que en la fluorescencia, solamente que el regreso al estado fundamental no es tan rápido como en el primer caso. El regreso del átomo o molécula a su estado base puede llevarse a cabo en un tiempo comprendido entre 10^{-2} y 10^2 s.

La explicación a este retraso es la existencia de estados excitados metaestables, cuyo retorno al estado base se ve impedido por algunas causas como: la temperatura a la cual el material es examinado, la naturaleza del agente excitante y las características de saturación del material. La transición del estado metaestable al fundamental se puede llevar a cabo mediante la aplicación de una excitación complementaria que puede ser, por ejemplo, térmica

La figura 1.1a representa el esquema de niveles de energía usado en luminiscencia. El sistema emisor es producido por la excitación del nivel fundamental (f) al nivel excitado (e). El regreso al nivel fundamental se efectúa espontáneamente con emisión de luz en un tiempo aproximado de 10^{-10} a 10^{-8} s, dando lugar a la fluorescencia.

La figura 1.1b representa un esquema similar al anterior. En este caso, interviene un estado metaestable (m). El sistema queda en un estado excitado (e) para caer después al nivel metaestable (m), que juega el papel de trampa, del cual no puede ser extraído; por lo que permanece en ese nivel hasta que se le proporcione la energía suficiente (energía de activación) para sacarlo de ese estado. Si el sistema no regresa al estado metaestable; es decir, no es recapturado por la trampa, entonces pasa al estado fundamental (f) emitiendo un fotón de luz, con lo que se produce el fenómeno de fosforescencia (Curie, 1963.)

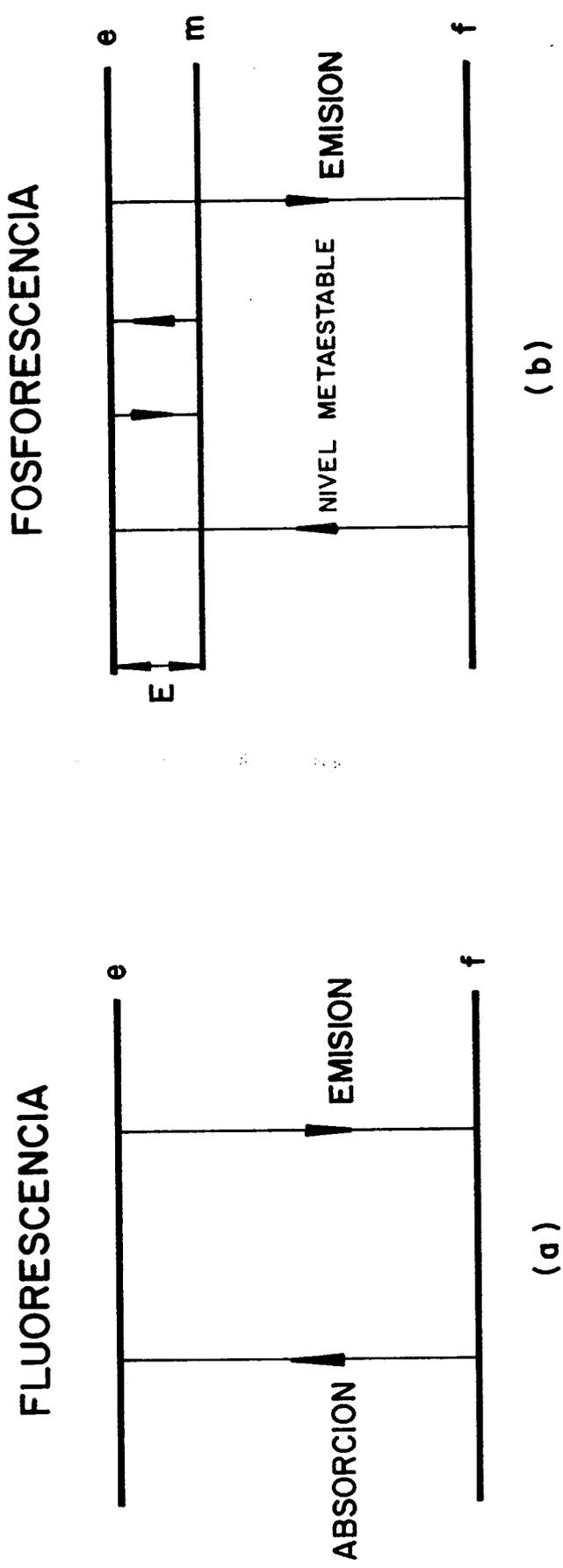


FIG. I.1 ESQUEMA DE NIVELES DE ENERGIA USADO PARA EXPLICAR EL FENOMENO DE LUMINISCENCIA
 a) FLUORESCENCIA
 b) FOSFORESCENCIA

Luminiscencia en sólidos cristalinos

En un sólido cristalino aislante, se consideran tres espacios continuos de energía a los que se llama bandas. Se denomina banda de valencia (BV) a la que está constituida por el grupo de estados de energía que contiene a los electrones de la capa externa del átomo (electrones de valencia); la que contiene los estados de energía que no pueden ser ocupados por los electrones se llama banda prohibida, y la que corresponde a los primeros estados excitados, es decir, estados electrónicos con exceso de energía, se llama banda de conducción (BC) y normalmente se encuentra vacía. La figura 1.2 muestra este diagrama de niveles de energía.

Antes de la irradiación, los átomos que constituyen un cristal están en su estado fundamental. Los niveles energéticos de sus electrones están situados en la banda de valencia. Si el sólido se somete a la radiación ionizante, ciertos electrones adquieren la energía suficiente para ser sacados de sus estados y transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes agujeros en la banda de valencia.

En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica (ver figura 1.3); por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto.

En la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos o de átomos de impurezas que perturban el diagrama de energía. Los defectos o imperfecciones pueden estar constituidos por la ausencia de iones de uno u otro signo, llamada vacancia, o por iones intersticiales; es decir, iones de uno u otro signo, que por razones diversas han sido desplazados de su posición normal en la red cristalina dejando la correspondiente vacancia y quedando inmovilizados; si están en la superficie del cristal, se les llama defectos Schottky y si están en posiciones intersticiales dentro de la red cristalina se les llama defectos Frenkel (ver figura 1.4). La figura 1.5, es una representación esquemática de un halogenuro alcalino en dos dimensiones mostrando los principales tipos de imperfecciones de la red. Estas imperfecciones pueden ser creadas durante el crecimiento del cristal (defectos de estructura, dislocaciones) o por medio de irradiación con radiación ionizante.

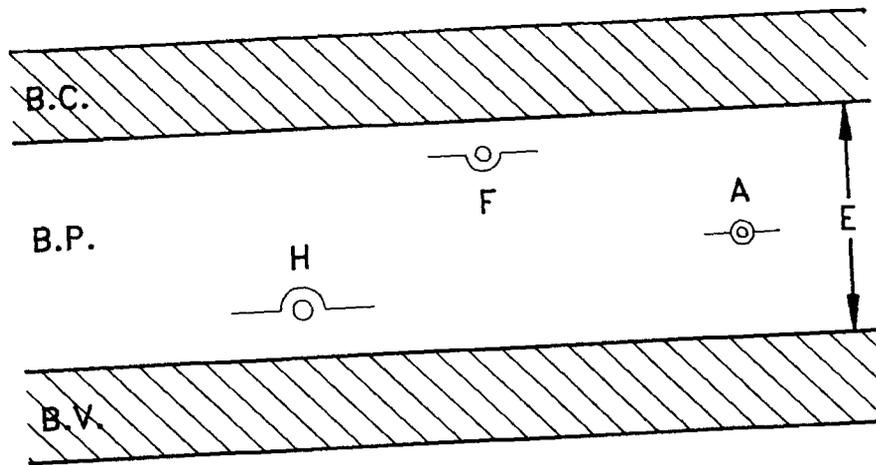


FIG. 1.2 MODELO DE BANDAS DE ENERGIA EN UN SOLIDO DIELECTRICO

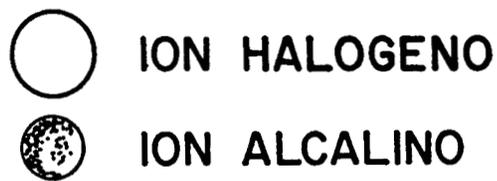
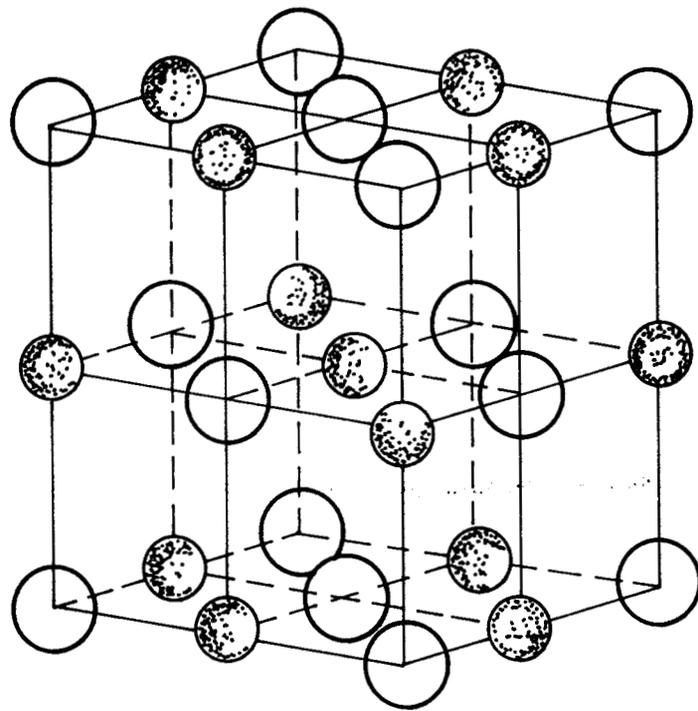


FIG. 1.3 REPRESENTACION ESQUEMATICA TRIDIMENSIONAL PARA UN HALOGENURO ALCALINO PERFECTO.

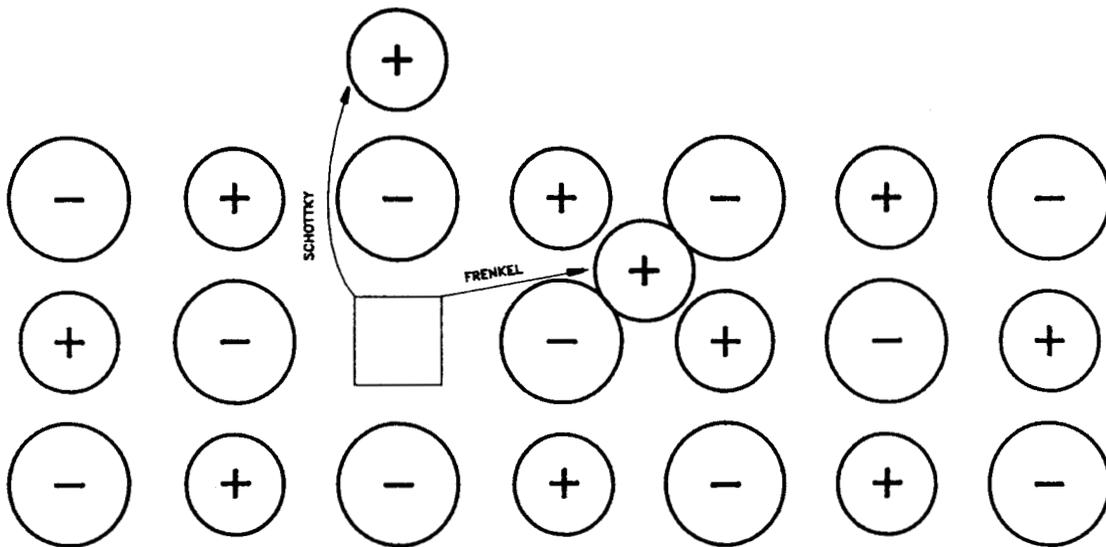
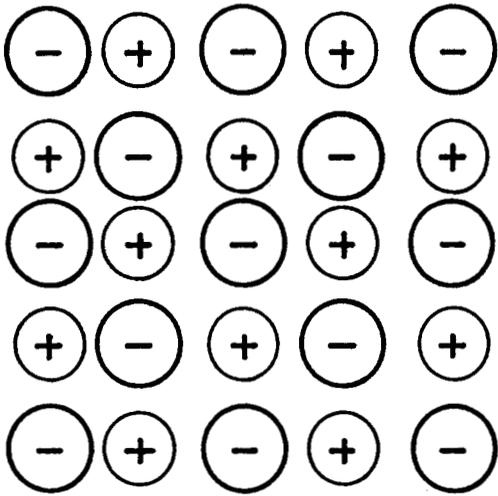
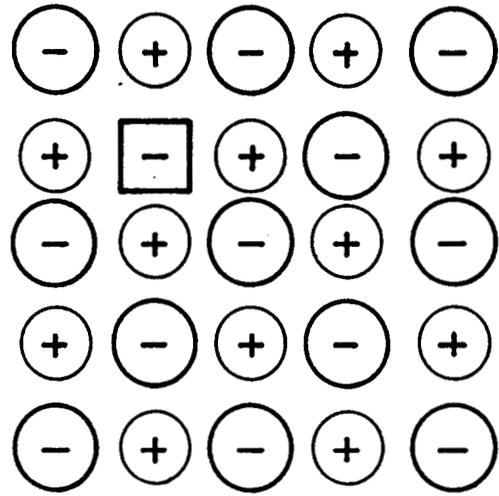


FIG. 1.4 DEFECTOS SCHOTTKY Y FRENKEL EN UN SOLIDO CRISTALINO

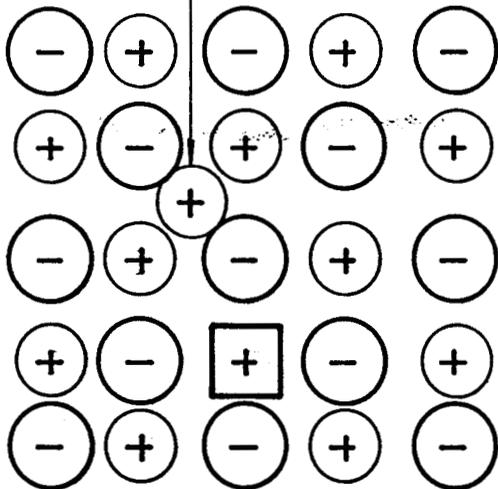


(a)



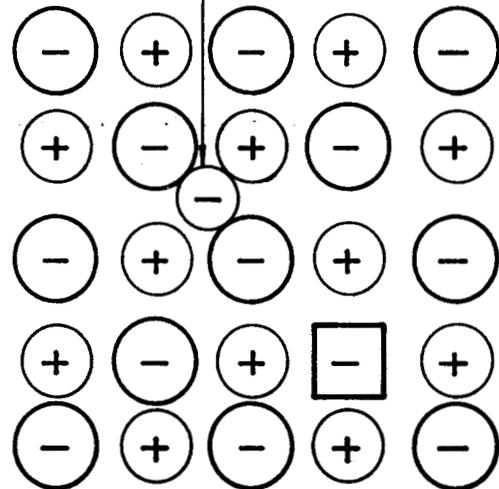
(b)

ION ALCALINO
INTERSTICIAL



(c)

ION HALOGENO
INTERSTICIAL



(d)

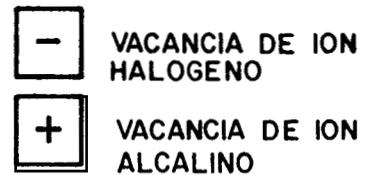
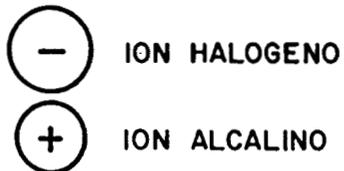


FIG. 1.5 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN HALOGENURO ALCALINO EN DOS DIMENSIONES MOSTRANDO LOS PRINCIPALES TIPOS DE IMPERFECCIONES DE LA RED.

La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia cuando el cristal es expuesto a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes.

El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del cristal, hace que se creen localmente niveles de energía metaestables "permitidos" en la banda prohibida.

Radioluminiscencia

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la acción de un agente excitante, como las radiaciones ionizantes, se producen electrones libres y consecuentemente agujeros. Estos portadores de carga o entes móviles, migran por la red y pueden ser capturados por las imperfecciones antes mencionadas; entonces decimos que están retenidos dentro de las trampas.

En el caso, por ejemplo, de un electrón que se mueve en la banda de conducción, al pasar por la proximidad de una vacancia de ion negativo o de un ion positivo intersticial, sufrirá la atracción coulombiana de las cargas positivas correspondientes y podrá así ser inmovilizado en una trampa, como se muestra en la figura 1.6, dando lugar a la formación de centros de color.

Se da el nombre de centros de color a determinadas configuraciones electrónicas originadas por defectos de la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción óptica en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente (Fowler, 1968). La posibilidad de absorber luz hace que el cristal se colorea, por lo que a estas configuraciones se les llama centros de color.

Al centro constituido por un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo se le llama centro F (Klick, et al., 1977). Se puede evidenciar la presencia de este tipo de centros, estudiando el espectro de absorción óptica (mediante la presencia de la banda de absorción F). Si el centro ha capturado dos electrones, se le llama centro F'; Por analogía con el centro F, se le llama centro V_F , a aquel constituido por un agujero situado en el lugar de una vacancia de ion positivo (ver figura 1.7).

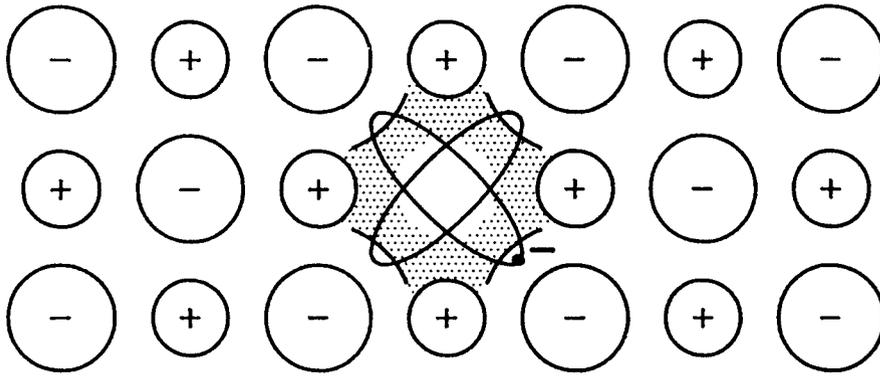
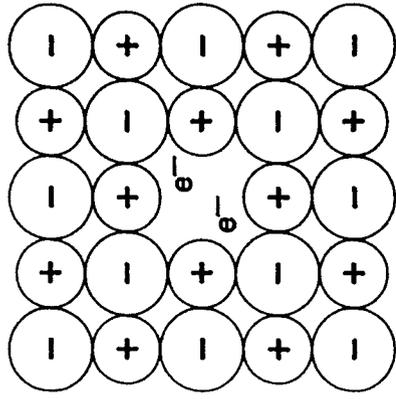
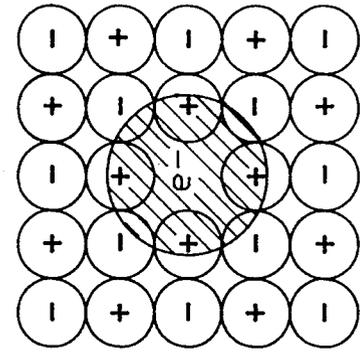
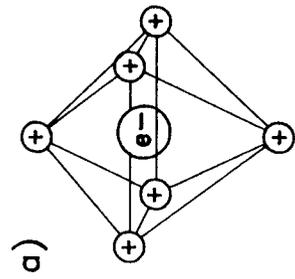
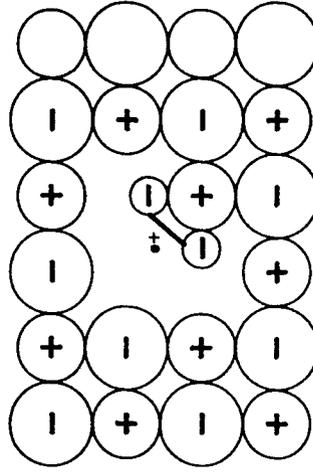
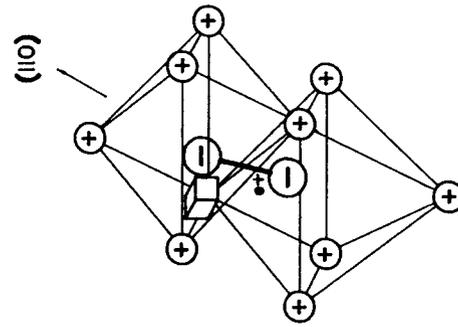


FIG. 1.6 ELECTRON ATRAPADO EN UNA CONCENTRACION DE CARGA POSITIVA.



CENTRO F

CENTRO F



CENTRO V_F

FIG. 1.7 REPRESENTACION DE CENTROS F Y V_F

Estos centros se pueden agrupar para formar agregados de dos, tres o cuatro centros, dando origen a un centro M, R o N, respectivamente. La figura I.8 muestra algunos centros derivados del centro F.

El fenómeno de creación de centros de color se puede provocar también induciendo estados metaestables, mediante la introducción de impurezas a la red cristalina, con lo que se crean estados de energía suplementarios en la banda prohibida, los cuales son susceptibles de jugar el papel de trampas.

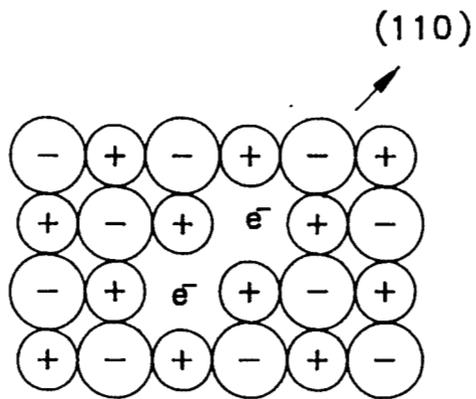
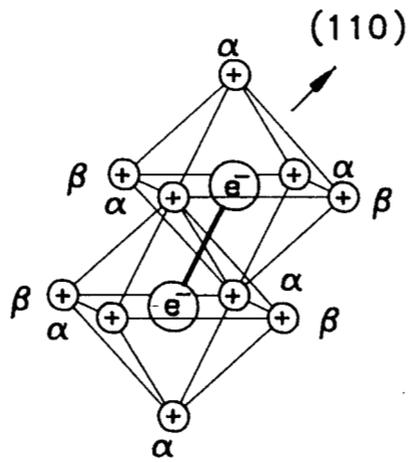
Este método es el más comúnmente utilizado para la creación de trampas porque permite efectuar experimentos reproducibles. Por ejemplo, un cristal de LiF al que se le ha introducido una pequeña cantidad (ppm) de MgF_2 se dice que está activado con magnesio. El exceso local de carga positiva se compensa por la creación de una vacancia de ion alcalino (Horowitz, 1984), que puede jugar el papel de trampa para agujeros (ver figura I.9).

Los cristales fosforescentes por lo general no son luminiscentes en estado puro; sino que la luminiscencia se debe a la presencia de trazas de alguna impureza que crea los centros de recombinación radiativa. Estas impurezas reciben el nombre de activadores y dan lugar a estados metaestables de energía en la banda prohibida, los que actúan como trampas o centros de recombinación (ver figura I.10a).

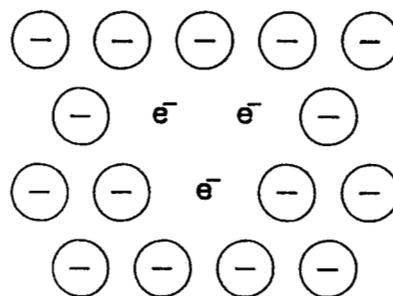
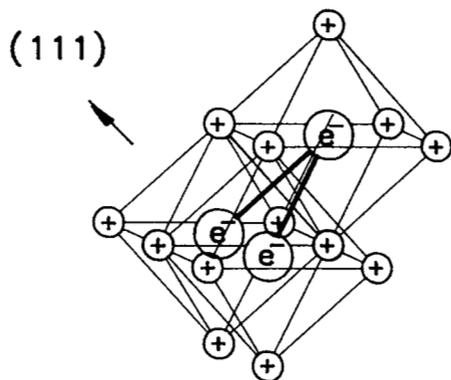
Considérese el caso de un electrón retenido en una trampa (t) próxima a la banda de conducción y de un agujero inmovilizado en una posición cercana a la banda de valencia, (ver figura I.10b).

Si se proporciona al electrón la energía suficiente (E) para pasar a la banda de conducción (a'), éste se desplazará libremente (b') hasta recombinarse con un agujero en la banda prohibida (c').

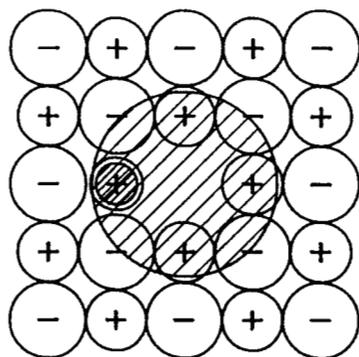
Si la recombinación se lleva a cabo acompañada de emisión luminosa se dice que se trata de una recombinación radiativa en un centro luminiscente. En un centro luminiscente, la probabilidad de emisión luminosa P_r es mayor que la probabilidad de emisión no radiativa o emisión de fonones, $P_r \gg P_{nr}$; en el caso contrario, $P_{nr} \gg P_r$ se trata de un centro envenenado; como en el caso por ejemplo de hierro, níquel o cobalto como impurezas de los sulfuros de zinc en los que actúan como venenos.



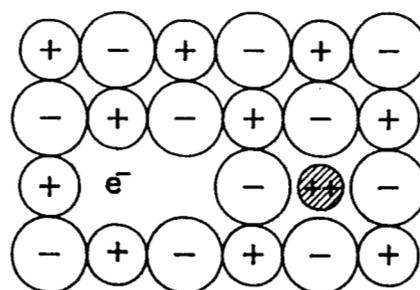
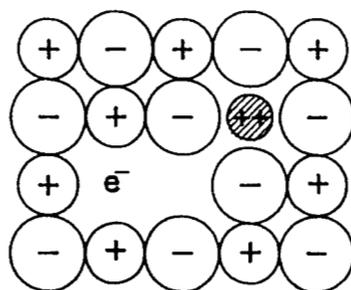
CENTRO F_2 o M



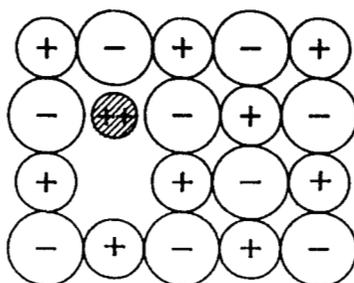
CENTRO F_3 o R



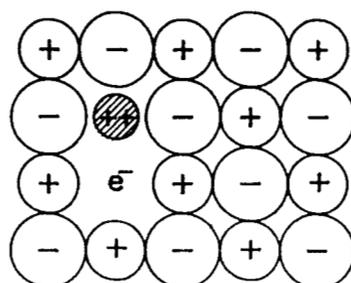
CENTRO F_A



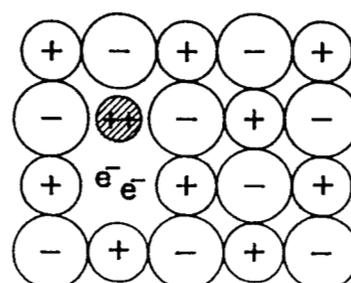
CENTRO F_{Z1} (o Z_1)



CENTRO Z_0



CENTRO Z_3



CENTRO Z_2

FIG. 1.8 ALGUNOS CENTROS DERIVADOS DEL CENTRO F.

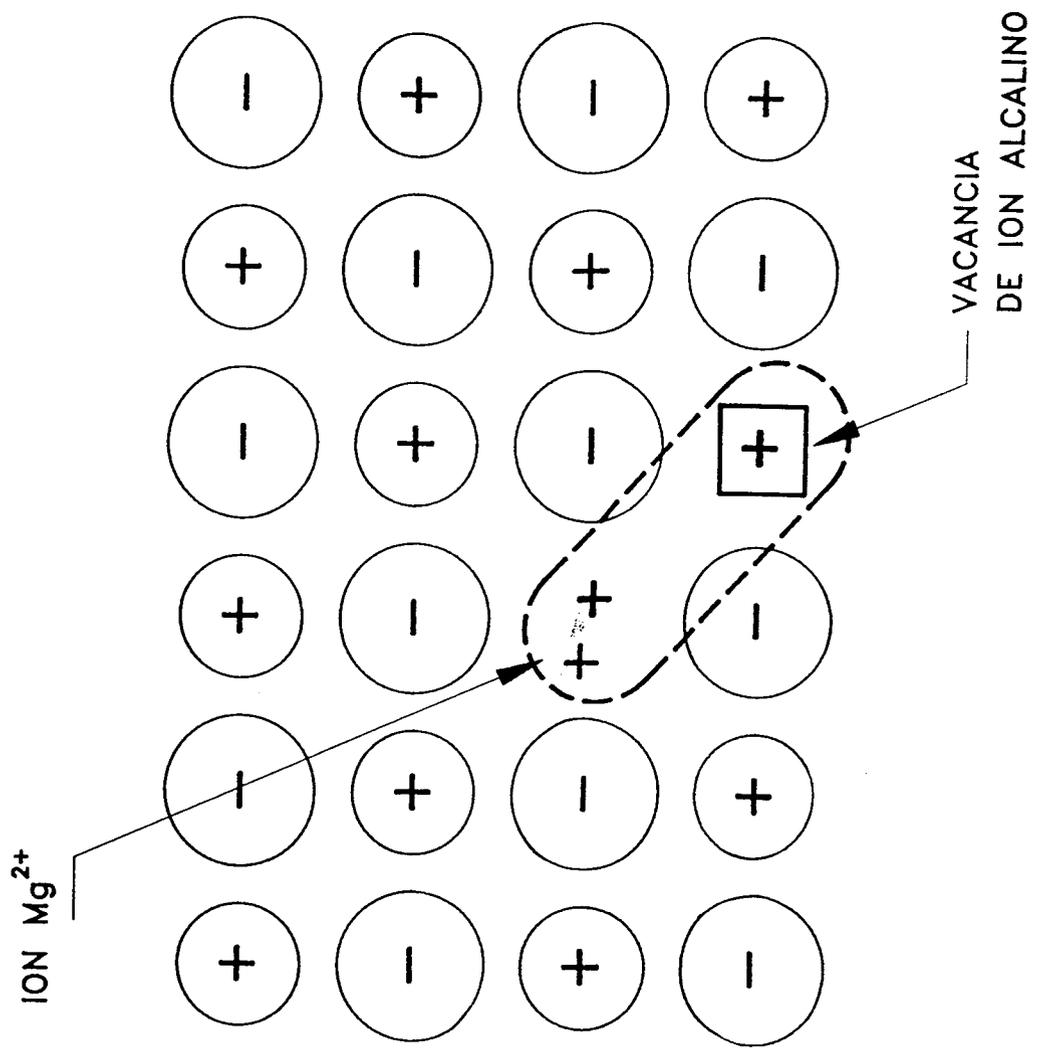
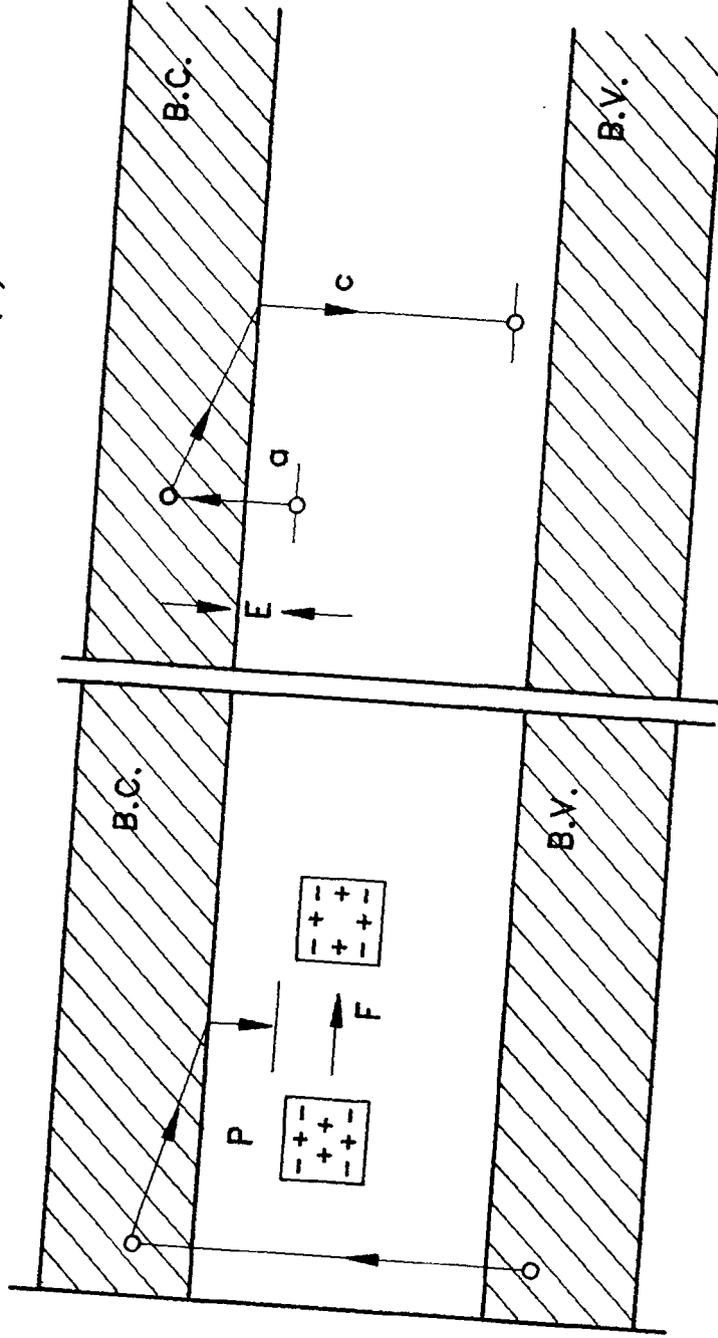


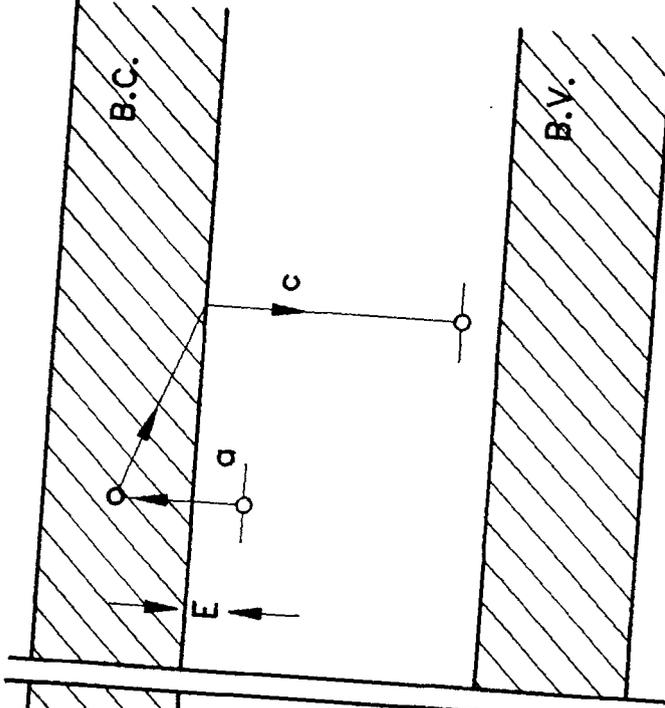
FIG. I.9 ION Mg^{2+} ATRAPADO EN UNA VACANCIA DE ION ALCALINO EN LiF

(a)



(a) PRESENCIA DE ESTADOS
METAESTABLES EN LA
BANDA PROHIBIDA (TRAMPAS
Y CENTROS DE RECOMBINACION)

(b)



(b) DESACTIVACION Y
POSTERIOR RECOMBINACION
RADIATIVA

FIG. 1.10 DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGIA MOSTRANDO LA PRESENCIA DE ESTADOS METAESTABLES EN LA BANDA PROHIBIDA.

El fenómeno de luminiscencia recibe nombres particulares dependiendo del agente excitante; así, lo llamamos radioluminiscencia cuando el agente excitante es la radiación ionizante.

De la misma manera, la radioluminiscencia se denomina de acuerdo con el tipo de energía que se proporciona a los centros luminiscentes para desexcitarlos. Si esta energía se proporciona por medio de radiación de frecuencia óptica, el fenómeno se llama radiofotoluminiscencia (RFL), y si la desexcitación se logra con energía térmica se le conoce como radiotermoluminiscencia o más comúnmente como termoluminiscencia (TL).

Termoluminiscencia

Ciertos sólidos previamente irradiados tienen la propiedad de emitir luz, si se eleva su temperatura a un valor suficiente por debajo de su temperatura de incandescencia. A este fenómeno se le conoce como radioluminiscencia térmicamente estimulada; sin embargo, por razones históricas (Nambi, 1975), se le llama radiotermoluminiscencia o simplemente termoluminiscencia (TL).

La importancia de este fenómeno en la dosimetría de la radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado.

El mecanismo general para explicar el fenómeno de TL es el siguiente: al irradiar el cristal, su estructura sufre alteraciones por la ionización; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y agujeros, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el cristal hasta quedar atrapados en defectos de la red, generando centros de color.

Los electrones y agujeros permanecen atrapados hasta que se proporciona al material la energía suficiente para liberarlos, volviéndolos a su estado natural antes de la irradiación. Cuando esto ocurre, se desprenden del exceso de energía que adquirieron, emitiendo fotones de luz visible. Si la energía que se proporciona al cristal para que los entes móviles vuelvan a su estado original

es térmica, se produce el fenómeno de TL (Schulman, 1965). A la energía necesaria para liberar a los entes atrapados se le denomina energía de activación o profundidad de la trampa.

Modelo de bandas de energía

Hasta la fecha, no hay una teoría que explique completamente el fenómeno de TL. Sin embargo, varios modelos tratan de explicarlo a partir de la existencia de tres elementos principales: los centros de recombinación, los entes móviles o portadores de carga y las trampas. Además, se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. Se supone que en la banda prohibida existen estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande (estados metaestables), que son producidos por los defectos de la red cristalina del material y pueden funcionar como trampas o centros de recombinación.

Al interaccionar la radiación ionizante con el sólido, se puede proporcionar la energía suficiente para crear los entes móviles; es decir, los electrones y los agujeros. Los primeros son transferidos de la banda de valencia a la de conducción, mientras que los agujeros quedan en ésta al ocurrir la transferencia de los electrones, como lo muestra la figura I.11. Estos portadores de carga (electrones y agujeros) viajan por el cristal hasta que se recombinan; o bien son atrapados en estados metaestables de energía, asociados con los defectos del material, tal como se ilustra en la figura I.12a.

Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los agujeros son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible como se muestra en las figuras I.12b a I.12d.

Diagrama configuracional de coordenadas

El proceso TL en un centro luminiscente aislado puede ser descrito por medio de un diagrama configuracional como el de la figura I.13 (Curie, 1963).

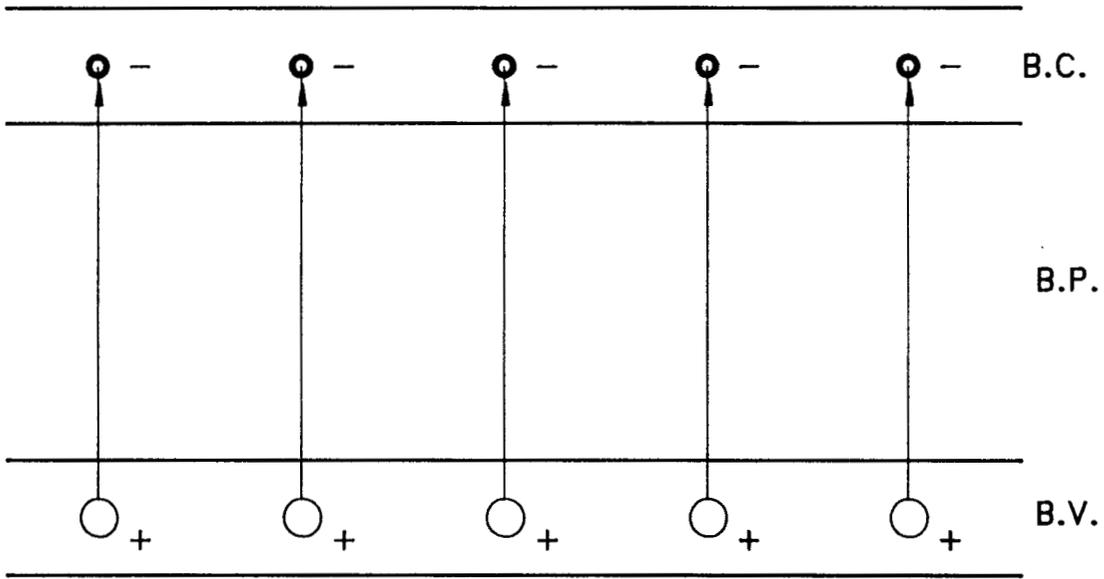
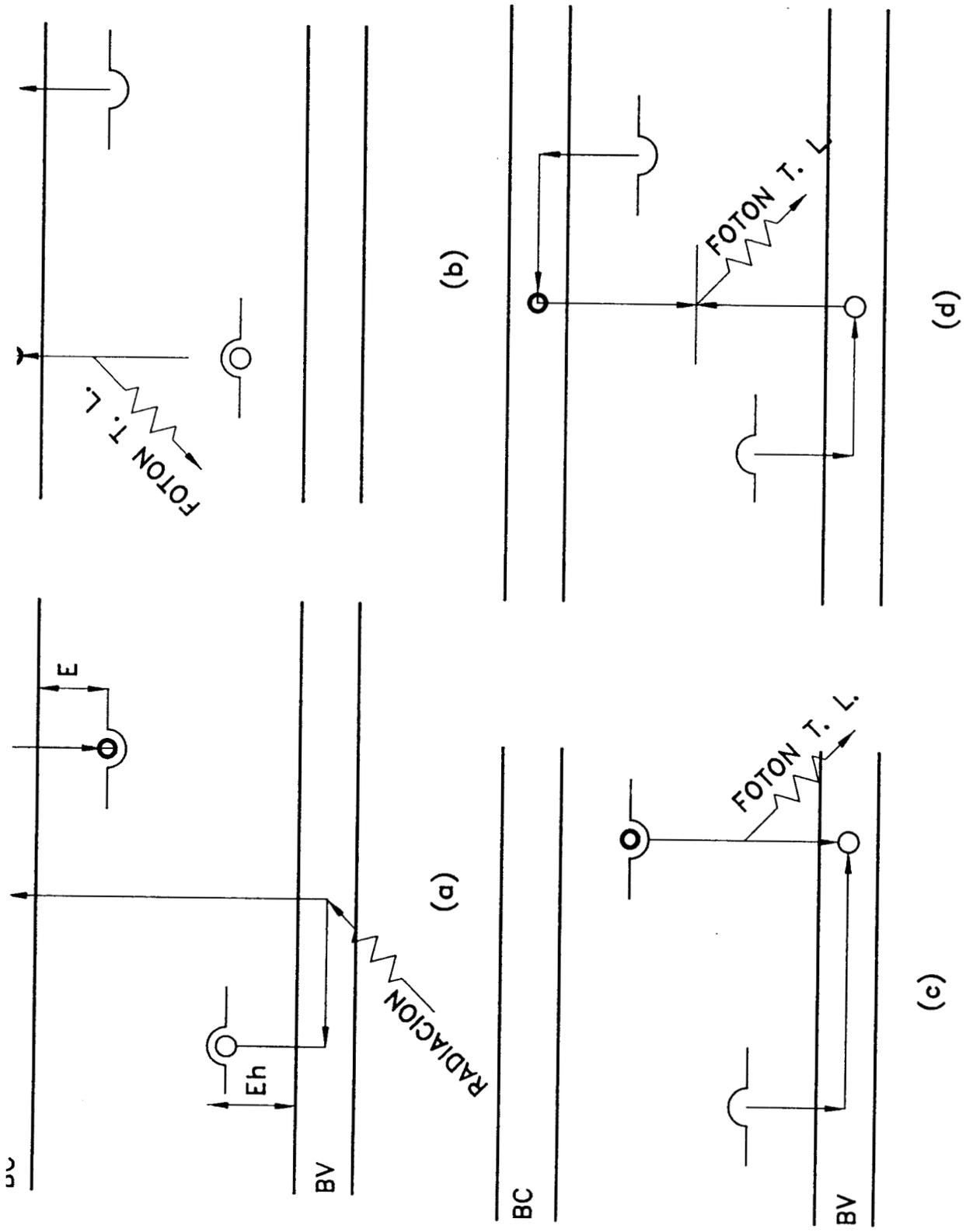


FIG. 1.11 PRODUCCION DE ENTES MOVILES O PORTADORES DE CARGA. LOS ELECTRONES PASAN DE LA BANDA DE VALENCIA A LA DE CONDUCCION DEJANDO LOS CORRESPONDIENTES AGUJEROS EN LA BANDA DE VALENCIA.



(a) EXPOSICION DEL CRISTAL A LA RADIACION
 b), c) Y d) CALENTAMIENTO DEL CRISTAL PREVIAMENTE IRRADIADO.

FIG. I.12 DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA PARA EXPLICAR EL FENOMENO DE TERMOLUMINISCENCIA.

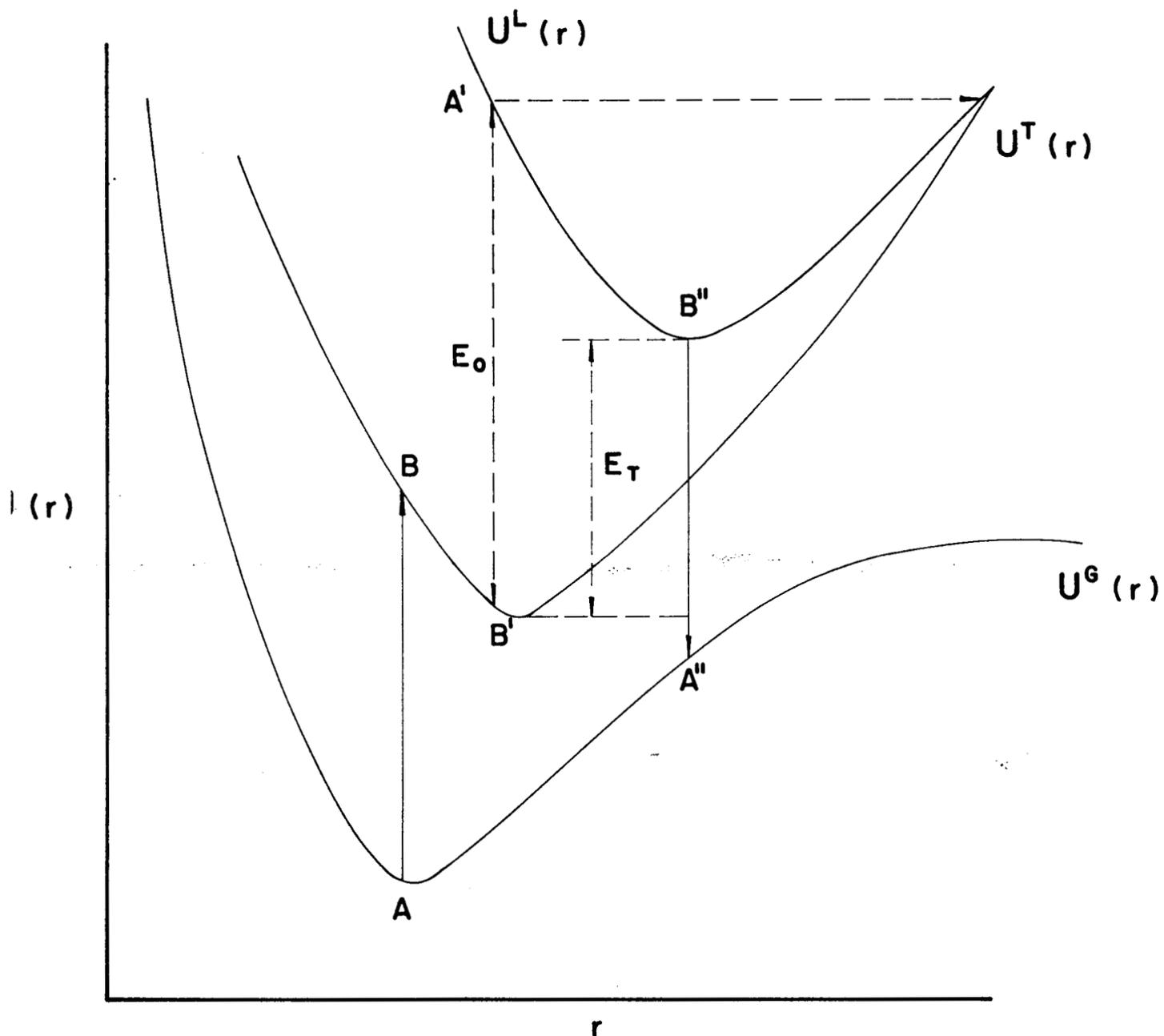


FIG. I.13 DIAGRAMA CONFIGURACIONAL DE COORDENADAS QUE REPRESENTA LAS ENERGIAS DE ACTIVACION TERMICA Y OPTICA Y LA EMISION TL.

En este esquema, el eje de las ordenadas corresponde a la energía total del sistema; mientras que la abscisa representa su coordenada configuracional la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado.

En la figura I.13, la energía del estado de atrapamiento, en su interacción con la red, está representada por la curva configuracional $U^T(r)$ cuando el sistema está en su estado base y por $U^L(r)$ cuando éste es elevado a un estado excitado, desde el cual puede ocurrir una transición luminiscente. Antes de que ocurra el atrapamiento, el estado base está representado por $U^G(r)$. Las curvas $U^G(r)$ y $U^L(r)$ son representativas de la energía potencial del sistema trampa + red, mientras que $U^T(r)$ representa el nivel de excitación del estado de atrapamiento.

El proceso completo de excitación, atrapamiento y emisión de luz térmicamente estimulada, puede ser descrito como se muestra en la figura I.13 en la que:

AB representa la excitación que provoca el atrapamiento en B'

B'A' representa una transición prohibida

E_o es la energía de activación óptica

E_T es la energía de activación térmica y

B''A'' representa la transición que produce la emisión TL

Este modelo proporciona un esquema preciso acerca del proceso de liberación de los portadores de carga atrapados, en particular al considerar las diferencias entre las energías de activación térmica u óptica.

Formación de la curva termoluminiscente

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en el cristal. Este proceso, se muestra en la figura I.14. La curva superior representa la probabilidad de desocupación de las trampas en función de la temperatura; a baja temperatura, esta probabilidad es cero o despreciable ya que los portadores de carga no tienen la suficiente energía cinética para escapar del pozo de potencial. A medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de que las trampas se desocupen aumenta y

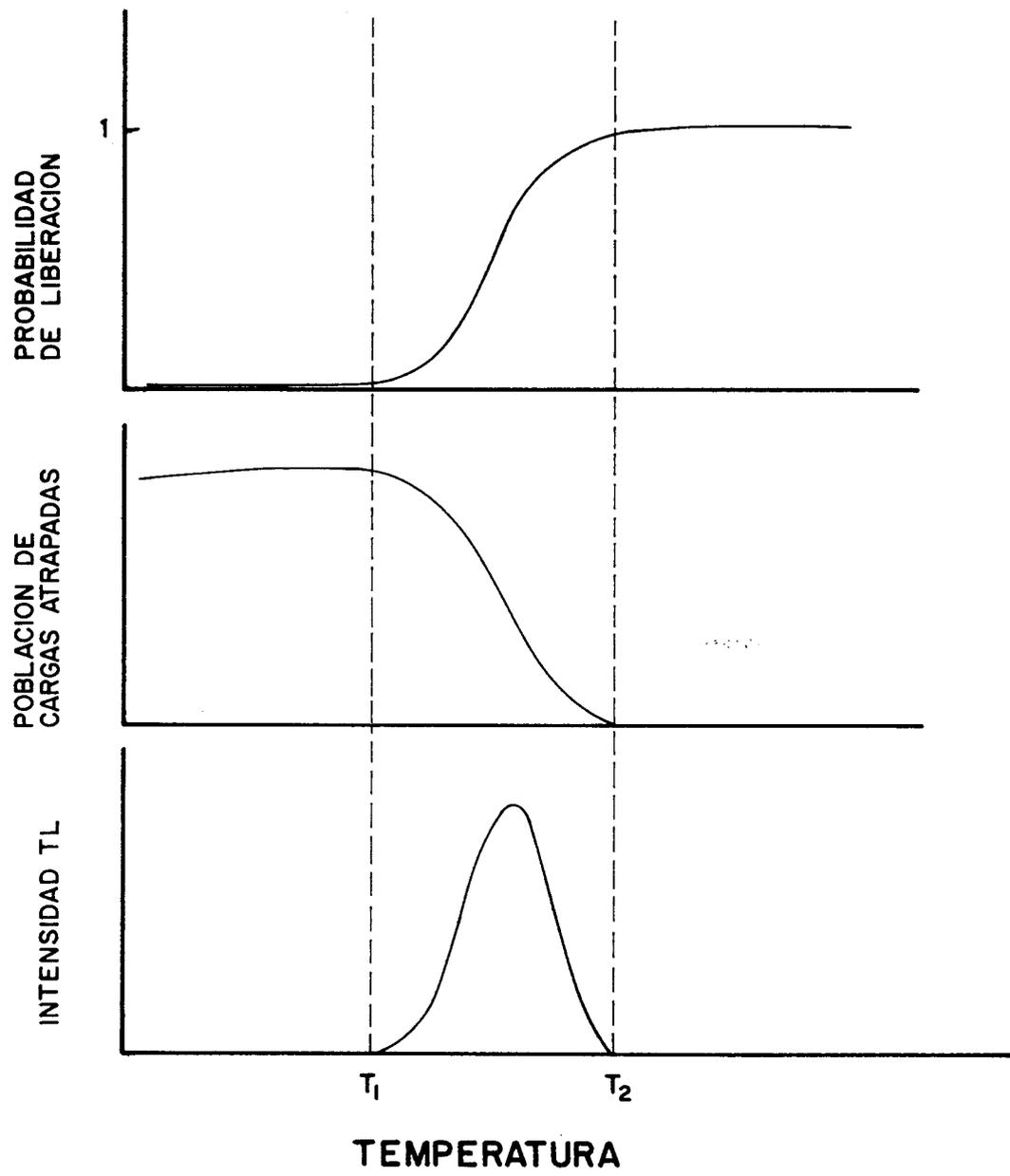


FIG. I.14 PROCESO DE FORMACION DE LA CURVA TL.

generalmente lo hace de cero a la unidad en un intervalo de temperatura de 10 a 323K (50°C). Durante este intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de la luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL (Levy, 1974).

Si el cristal contiene más de un tipo de trampas (que es lo más común), este proceso se repite para cada grupo de trampas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión (T_m), por la energía de activación o profundidad de la trampa (E) y por el factor preexponencial o factor de frecuencia (s).

Espectro de emisión

El hecho de que la luz emitida corresponda a fotones de diferentes energías da lugar a un registro de su intensidad en función de la longitud de onda de la misma, que se conoce como espectro de emisión TL; éste también puede presentar varios puntos de intensidad máxima, a los cuales se les llama picos de emisión.

Cinética del fenómeno de termoluminiscencia.

Como se dijo antes, el proceso físico que da lugar a la emisión termoluminiscente (TL) de un sólido, está relacionado con el movimiento de portadores de carga (electrones y agujeros) entre diferentes estados de energía debidos a las imperfecciones en la red cristalina del sólido. El estudio de la cinética del proceso TL implica entonces, la investigación de las transiciones electrón-agujero entre estados de energía relacionados con las diferentes imperfecciones (impurezas y defectos), tanto durante la irradiación de la muestra como durante el proceso de lectura (calentamiento).

Los diversos fenómenos relativos a la excitación TL y al proceso de lectura se describen con referencia a las transiciones de electrones y agujeros entre la banda de valencia y la de conducción del material TL y los estados localizados de los centros de atrapamiento y recombinación. La descripción de estos procesos se lleva a cabo mediante parámetros relacionados con las imperfecciones, tales como energía de activación o profundidad de la trampa (E), probabilidades de recombinación (p), factor de frecuencia o factor preexponencial (s).

Dichos parámetros determinan el tipo de cinética que se puede esperar; por ejemplo, linealidad de la respuesta TL en función de la dosis, dependencia de la rapidez de dosis durante la irradiación y primer orden, segundo orden o cualquier otro tipo de cinética durante la lectura (Azorín, 1990).

Debe hacerse notar que los niveles de energía implicados son estados metaestables, por lo general de vidas medias muy largas. De hecho, la diferencia entre trampas y centros de recombinación radica en que la vida media de los centros de recombinación se mantiene larga aun cuando la muestra se caliente, mientras que en las trampas los portadores de carga son liberados térmicamente con relativa facilidad. Esta liberación ocurre dentro de un estado excitado, muy a menudo en la banda correspondiente; es decir, los electrones son liberados en la banda de conducción y los agujeros en la de valencia. Mientras que los electrones y los agujeros, en sus respectivos centros de recombinación, permanecen en sus sitios y su papel en el proceso de recombinación es más pasivo; ya que se recombinan con los portadores de carga de signo opuesto, teniendo en cuenta que éstos últimos están libres de moverse o se encuentran en la vecindad y por lo tanto son elevados a un estado excitado mediante una transición permitida. Para simplificar la explicación del proceso, la mayoría de los autores (Horowitz, 1984) considera trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, sin embargo, debe tenerse en cuenta que existe la misma probabilidad de que ocurra el proceso simétrico; es decir, que los agujeros sean liberados de sus trampas y se recombinen con los electrones en centros de recombinación.

Asumiendo trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, y suponiendo que a una temperatura constante (T) se tienen n electrones excitados, existen dos mecanismos de transición radiativa posibles:

Cinética de primer orden. La recombinación es el proceso dominante sobre el reatrapamiento, por lo tanto, el número de electrones excitados tiene una probabilidad constante de disminuir; entonces, si p , denota la probabilidad de que un portador de carga escape de su trampa, y n , la concentración de portadores de carga retenidos en las trampas, se tiene:

$$p = \frac{-dn/dt}{n} \quad \text{o sea} \quad \frac{dn}{n} = -p dt \quad (1.1)$$

Entonces, n decae exponencialmente:

$$n = n_0 e^{-pt} \quad (1.2)$$

La intensidad de la TL está relacionada con la razón de cambio de la concentración de electrones en sus estados excitados, porque es la recombinación de los electrones la que provoca la emisión de luz. Además la eficiencia en la emisión de luz, es menor que la unidad; así:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad \text{donde} \quad c < 1 \quad (1.3)$$

Entonces I también decae en forma exponencial; por lo que tomando $c = 1$, para simplificar, se tiene:

$$I = n_0 p e^{-pt} \quad (1.4)$$

Las condiciones iniciales $I = I_0$ para $t = 0$, implican $I_0 = n_0 p$; entonces, para una cinética de primer orden:

$$I = I_0 e^{-pt} \quad (1.5)$$

Cinética de segundo orden: En este caso, la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte reatrapamiento.

$$p = - \frac{\left(\frac{dn}{dt}\right)}{n^2} \quad \text{o} \quad \frac{dn}{n^2} = - p dt \quad (1.6)$$

Por lo tanto, n decae en forma hiperbólica

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 p t} \quad (1.7)$$

La ecuación de decaimiento de la luminiscencia está dada entonces por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c p n^2 \quad (1.8)$$

Tomando las condiciones iniciales $I = I_0$ para $n = n_0$ y $c = 1$ se obtiene:

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^2} \quad \text{donde} \quad a = (I_0 p)^{1/2} \quad (1.9)$$

El método experimental que nos permite saber si el orden de la cinética es uno, dos o intermedio, se basa en las propiedades de simetría de la curva TL expresadas éstas por una combinación de la temperatura del pico, T_m , y dos temperaturas, T_1 y T_2 , a cada lado de T_m correspondientes a la mitad de la intensidad del pico. La simetría se puede medir por medio del llamado factor de simetría, μ_g , (Halperin and Braner, 1960) definido como $\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$ donde $\delta = T_2 - T_m$ y $\omega = T_2 - T_1$ como lo muestra la figura 1.15. Chen, propuso caracterizar un pico de primer orden por un valor de $\mu_g \sim 0.42$ y de segundo orden por $\mu_g \sim 0.52$ (Chen, 1969a). Balarin sugirió un tratamiento ligeramente diferente (Balarin, 1975), definiendo el factor de simetría como $\mu_g' = \frac{\delta}{\tau}$ donde $\tau = T_m - T_1$, el cual deberá ser $\mu_g' = 0.7$ para primer orden y $\mu_g' = 0.8$ para segundo orden.

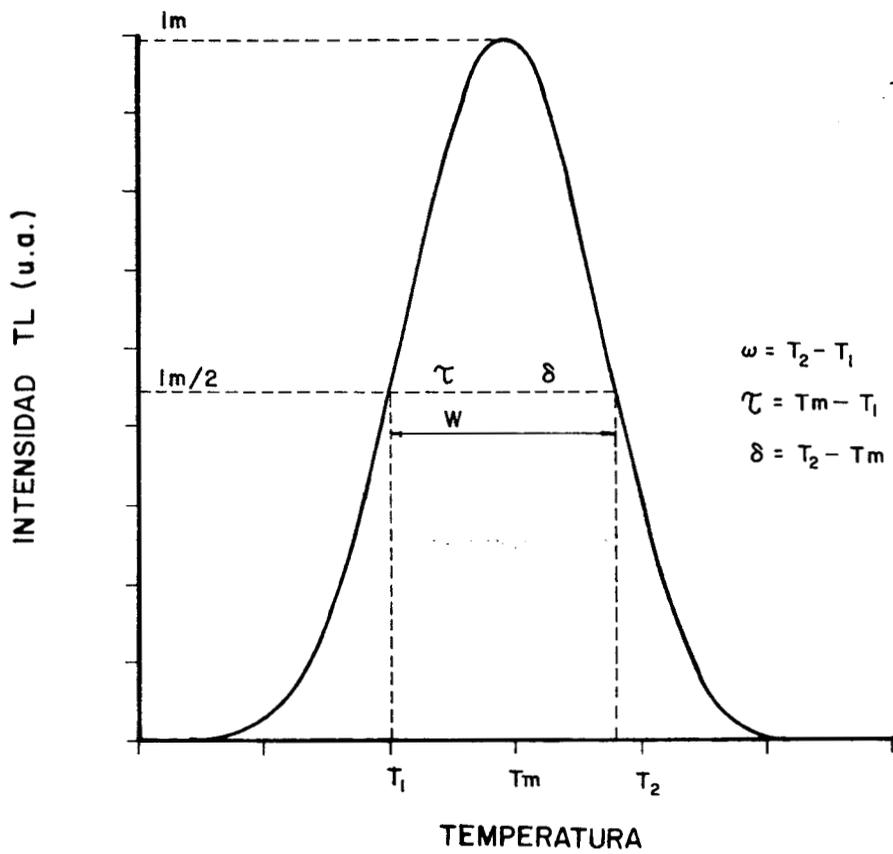


FIG. 1.15 PARAMETROS DE LA FORMA DE LA CURVA

Chen calculó numéricamente el valor de μ_g , para el caso de una cinética de orden general, en función del orden de la cinética (Chen, 1969b). Obtuvo la gráfica mostrada en la figura I.16 la cual nos permite determinar el orden de la cinética conociendo el valor de μ_g .

Teoría de la curva termoluminiscente

Como se dijo antes, si se traza la curva que representa la intensidad de la emisión luminosa en función de la temperatura, la cual es característica de cada material TL, se obtiene la llamada curva TL.

Considerando una cinética de primer orden, el modelo cinético que permite determinar los diferentes parámetros de las trampas (Randall and Wilkins, 1945) se basa en las hipótesis simplificadoras siguientes:

- los portadores de carga son los electrones.
- existe un sólo nivel de trampas.
- no existe recombinación directa entre las trampas y los centros luminiscentes.
- la duración de la vida de los portadores de carga en la banda de conducción es finita.
- no existe extinción térmica (la probabilidad p_{nr} de recombinación no radiativa no cambia con la temperatura); es decir:

$$n = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} \quad (I.10)$$

- la probabilidad de que un electrón vuelva a ser capturado por una trampa es nula.

La distribución estadística de los electrones atrapados en estados metaestables se puede considerar como una distribución en equilibrio; es decir, como una distribución de Boltzmann. Por lo tanto, la probabilidad ,p, de que un portador de carga escape de la trampa está dada por:

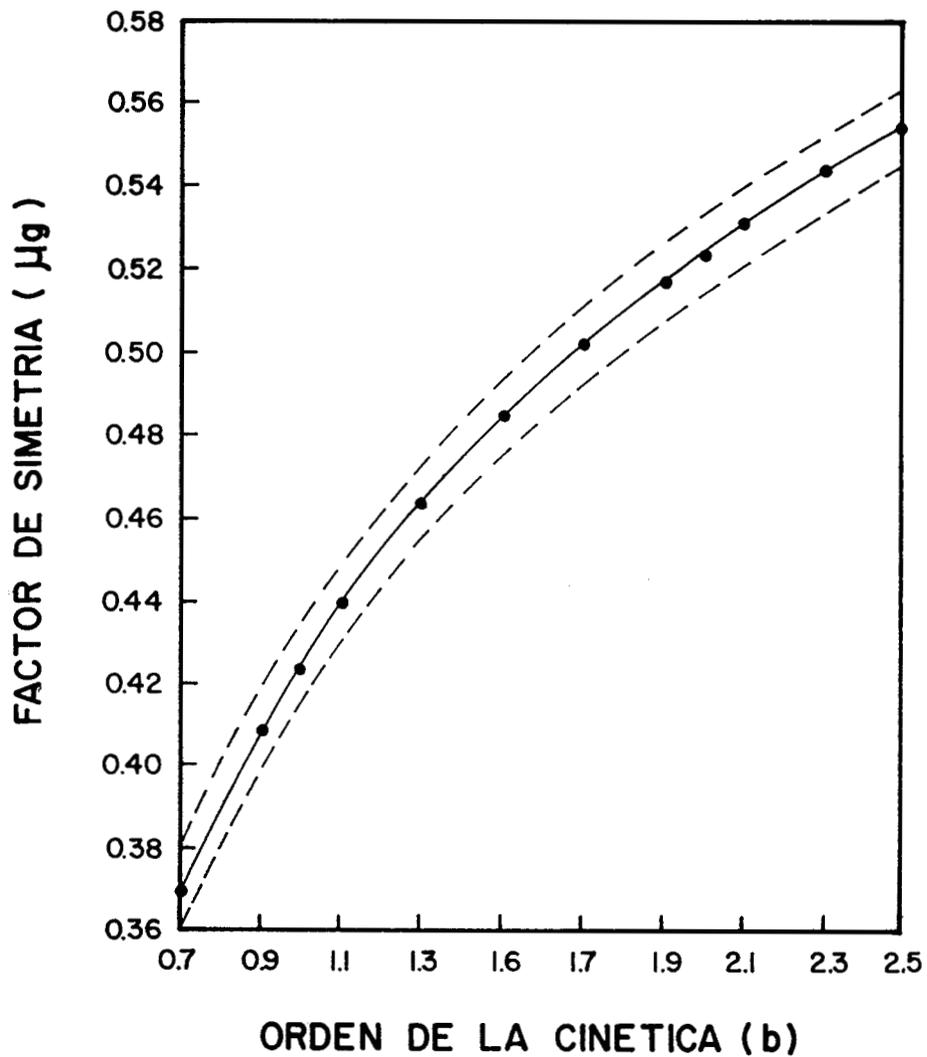


FIG. 1.16 FACTOR DE SIMETRIA, μg , CALCULADO COMO FUNCION DEL ORDEN DE LA CINETICA, b. LA LINEA CENTRAL REPRESENTA LOS VALORES PROMEDIOS (TOMADO DE CHEN, 1984).

$$p = s \cdot e^{-E/kT} \quad (I.11)$$

donde:

s = factor de frecuencia (s⁻¹)

E = energía de activación o profundidad de la trampa (eV)

T = temperatura (K)

k = constante de Boltzmann

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$$

la rapidez con que se liberan los electrones es:

$$\frac{dn}{dt} = -np \text{ es decir, } \frac{dn}{dt} = -nse^{-E/kT} \quad (I.12)$$

donde:

n = concentración de portadores de carga retenidos en las trampas

La intensidad de la luz emitida ,I, es proporcional a la rapidez de recombinación radiativa; es decir, teniendo en cuenta las hipótesis simplificadoras mencionadas antes, a la rapidez de liberación de los electrones.

$$I = -c \frac{dn}{dt} = csne^{-E/kT} \quad (I.13)$$

De (I.12) se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -se^{-E/kT} dt \quad (I.14)$$

Si se eleva la temperatura del material TL a una velocidad lineal ,β, se tiene:

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{o} \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (I.15)$$

Sustituyendo $dt = \frac{dT}{\beta}$ en la ecuación (I.14) e integrando, se tiene:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \quad (I.16)$$

$$n = n_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \right] \quad (I.17)$$

Esta expresión representa la variación de la densidad de portadores de carga atrapados en función de la temperatura. Si se sustituye en la ecuación (I.13) se obtiene una representación de la curva TL para un nivel único de atrapamiento (un pico en la curva TL).

$$I = cn_0 s e^{(-E/kT)} \left[\exp \left(- \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT \right) \right] \quad (I.18)$$

Para segundo orden, se supone que existe un fuerte reatrapamiento, entonces:

$$I = - \frac{dn}{dt} = s' n^2 e^{-E/kT} \quad (I.19)$$

$$s' = \frac{s}{n_0} \quad (cm^3 \cdot s^{-1}) \quad (I.20)$$

$$I(t) = s n_0 e^{-E/kT} \left[1 + s/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right]^{-2} \quad (I.21)$$

Considerando una cinética de orden general se obtiene:

$$I = -\frac{dN}{dt} = s \cdot n^b e^{-E/kT} \quad (1.22)$$

$$s' = \frac{s}{n_0^{b-1}} \quad (cm^{3(b-1)} \cdot s^{-1}) \quad (1.23)$$

entonces:

$$I = s n_0 e^{-E/kT} \left[(b-1) s / \beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.24)$$

La primera exponencial es responsable del crecimiento inicial de la señal y representa la aceleración en la rapidez de liberación de portadores de carga a medida que aumenta la temperatura.

La segunda exponencial se origina del decrecimiento de la señal a consecuencia de la disminución en la densidad de portadores de carga en las trampas.

En la figura I.17 aparecen dos curvas TL calculadas con la ecuación (I.18) para dos velocidades de calentamiento muy diferentes entre sí. Obsérvese que la temperatura a la que aparece el máximo, varía considerablemente con la rapidez de calentamiento.

Por lo general, una curva TL está constituida por varios picos TL correspondientes cada uno a un tipo diferente de trampa, donde las trampas más profundas son excitadas a temperaturas más elevadas. Sin embargo, la función que establece la ley de variación de la intensidad, puede ser descompuesta en curvas elementales similares a la de la ecuación (I.24), ya sea aislando los picos por métodos físicos (Hoogenstraaten, 1958) o mediante métodos numéricos (Horowitz et al., 1986a, 1986b; Cabral et al., 1992).

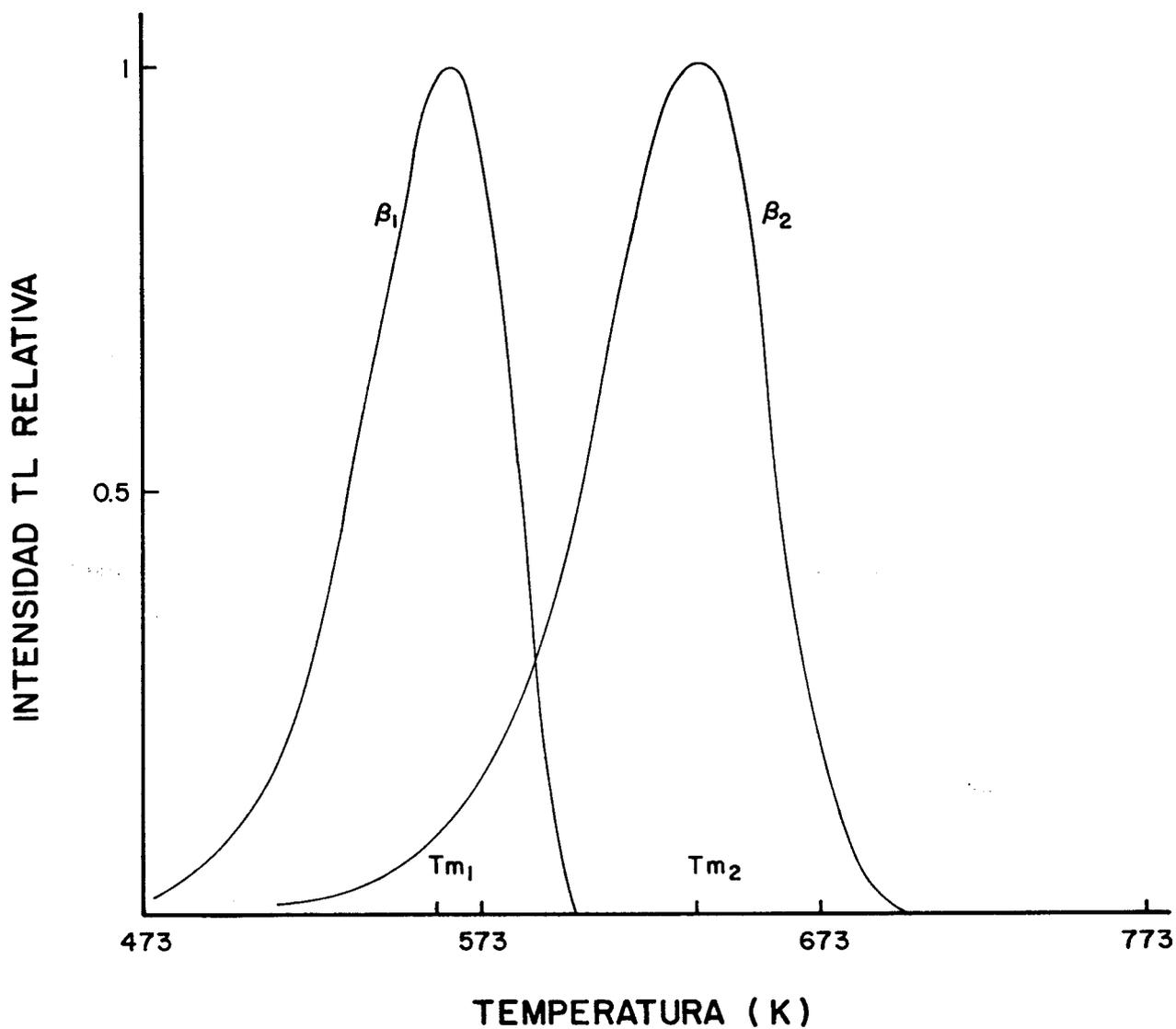


FIG. 1.17 CURVAS TL CALCULADAS CON LA ECUACION 1.18 PARA DOS VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO MUY DIFERENTES ENTRE SI $\beta_1=1K\cdot S^{-1}$
 $\beta_2=40K\cdot S^{-1}$

Espectros de emisión, excitación y absorción fluorescentes

La obtención del espectro de emisión tiene como propósito determinar las bandas de emisión fluorescente en un determinado material, para lo cual se hace incidir luz de longitud de onda fija que se sabe excita el sistema; posteriormente, mediante un sistema de detección se determina la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda.

Una vez conocidas las bandas de emisión del material se procede a determinar que longitudes de onda las excitan, para lo cual se fija el monocromador del sistema de detección en el valor de la longitud de onda de uno de los picos de emisión y se efectúa la excitación de la muestra variando la longitud de onda de la luz de excitación.

La obtención de los espectros de absorción óptica se fundamenta en la ley de Beer la cual establece que el debilitamiento de un haz luminoso de intensidad I_0 al atravesar un espesor x obedece la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (I.25)$$

donde:

α = coeficiente de absorción óptica (cm^{-1})

I_0 = intensidad inicial del haz antes de atravesar la muestra (u.a.)

Si se define la densidad óptica como:

D.O. = $\ln I_0/I$; entonces D.O. = αx

Dosimetría Termoluminiscente

En un material TL, el número de recombinaciones radiativas es proporcional al número de iones atrapados y por lo tanto, al número de pares "electrón-agujero", creados por ionización. En definitiva, la luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por la

sustancia TL. Además, se ha demostrado que, tanto el área bajo un pico TL como la amplitud del mismo, a una rapidez de calentamiento constante, son proporcionales al número total de iones capturados en las trampas; por lo tanto, el área bajo la curva TL es representativa de la energía luminosa liberada. Esta propiedad es utilizada por la mayoría de los lectores TL comerciales en los que las medidas se efectúan a partir de la emisión total de uno o varios picos de la curva TL.

Esto hace que los materiales TL puedan utilizarse como dosímetros en el intervalo en que su respuesta es lineal con respecto a la dosis absorbida.

CAPITULO II MATERIALES TERMOLUMINISCENTES.

Introducción

Fluoruro de litio (LiF)

Fluoruro de calcio (CaF₂)

Sulfato de calcio (CaSO₄)

Sulfato de bario (BaSO₄)

Oxido de aluminio (Al₂O₃)

Oxido de berilio (BeO)

Introducción

En este capítulo, se describen los métodos de preparación de los materiales TL más comunes (Azorín, 1990). Los principales materiales TL que existen, pueden dividirse en dos grupos: los materiales de número atómico efectivo bajo ($7 < Z_{ef} < 8$) y respuesta prácticamente independiente de la energía, pero que tienen baja sensibilidad a la radiación, tales como $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiF , BeO , etc. y aquellos que tienen muy alta sensibilidad, pero con un número atómico efectivo alto ($15 < Z_{ef} < 18$) y respuesta dependiente de la energía a bajas energías ($E < 150\text{keV}$), como CaSO_4 , CaF_2 , Al_2O_3 , etc.

Los compuestos que se tratarán en este capítulo son los siguientes: fluoruro de litio (LiF) activado con Mg , Ti o con Mg , Cu , P ; fluoruro de calcio (CaF_2) natural o activado con tierras raras; sulfato de calcio (CaSO_4) activado con tierras raras; sulfato de bario (BaSO_4) activado con tierras raras, óxido de aluminio (Al_2O_3) activado con carbono y óxido de berilio (BeO), en virtud de que son los más importantes para las aplicaciones dosimétricas.

Fluoruro de litio (LiF).

Los estudios sobre LiF fueron iniciados por Daniels en la Universidad de Wisconsin en 1940 (Cameron, 1982). El trabajo de Daniels, interrumpido entre 1956 y 1960 debido a las características poco deseables del LiF para dosimetría, fue reanudado por Cameron, quien concibió un método para la regeneración del LiF e inició la producción comercial de los dosímetros de LiF , conocidos como TLD-100, TLD-600 y TLD-700; dependiendo de si en su preparación se usó LiF natural o LiF enriquecido en ^6Li o en ^7Li , respectivamente.

La patente de la Compañía Harshaw Chemical Co., de los Estados Unidos (Harshaw, 1964), describe dos métodos de preparación del material termoluminiscente $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ en polvo: el método de solidificación y el método de crecimiento de monocristales.

El método de solidificación consiste en mezclar 10^6 partes de LiF con 400 partes de MgF_2 , 200 partes de criolita de litio y 55 partes de fluoruro de litio y titanio en un crisol de grafito. Esta mezcla se funde homogéneamente al vacío, enfriando el producto lentamente. Una vez enfriado el material resultante, se muele y tamiza seleccionando el polvo con tamaño de grano entre 60 y $200\mu\text{m}$.

El método de crecimiento de monocristales, consiste en colocar la mezcla anterior en un horno al vacío o con atmósfera inerte para crecer un monocristal por el método de Czochralski a una temperatura lo suficientemente alta como para obtener una mezcla homogénea durante la fusión. Entonces, la mezcla se pasa lentamente a una zona de menor temperatura, de tal manera que se tenga un crecimiento progresivo del cristal (aprox. $15\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$). Una vez que el material se ha enfriado, se muele y se tamiza seleccionando polvo con tamaño de grano entre 60 y $200\mu\text{m}$.

En ambos casos, el polvo TL resultante se trata térmicamente a 673K durante algunas horas, seguido por 48 horas a 353K .

Esta patente también describe la preparación de dosímetros TL de LiF extruidos. Para hacer este tipo de dosímetros, el polvo TL se coloca en una matriz de acero en atmósfera inerte y se le aplica una presión de 343MPa ($3500\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) a una temperatura 973K , empujando la mezcla con un pistón a través de un agujero que actúa como dado. La barra que se obtiene, se corta en secciones para obtener pastillas de espesor uniforme. Finalmente, se pulen las caras de estas pastillas. Los dosímetros extruidos tiene características idénticas a las del polvo TL.

Portal describió un método para preparar dosímetros TL de LiF estabilizado con Na (Portal, 1978). Este método consiste en adicionar al polvo de LiF 2000ppm de MgF_2 y 2% en peso de NaF. La mezcla resultante se homogeniza y se coloca en un crisol de Al_2O_3 , manteniéndola a la temperatura de cristalización aproximadamente 3h en un horno con flujo de nitrógeno. Entonces, la temperatura se reduce hasta 333K en 45min . y se saca la muestra del horno para que se enfríe rápidamente. El material obtenido se pulveriza y se repite el tratamiento. Finalmente, el producto se vuelve a pulverizar y se selecciona polvo con tamaño de grano entre 60 y $200\mu\text{m}$.

El producto final se somete a un tratamiento térmico, para estimular la creación de trampas, en un horno ordinario a 773K durante 72h . Por último, los cristales se enfrían rápidamente vertiendo la muestra sobre una placa de metal fría.

Para hacer las pastillas, el polvo TL se tamiza finamente y se comprime a una presión de aproximadamente 49MPa ($500\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) en la forma deseada. Después, se somete a un tratamiento térmico en un horno con atmósfera de nitrógeno a una temperatura ligeramente menor que la de fusión del LiF. Antes de usarse, las pastillas deben ser borradas térmicamente a 773K .

En México, el autor y colaboradores (Azorín, et al., 1989b) desarrollaron un nuevo método para preparar material TL de LiF:Mg,Ti así como para producir dosímetros TL en forma de pastillas de LiF:Mg,Ti + PTFE y pastillas sinterizadas de LiF:Mg,Ti.

La preparación del LiF:Mg,Ti en polvo es como sigue: a 40ml de una solución de LiCl ($0.9\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) se le agregan unos mililitros de una solución 0.1M de MgCl_2 . Mientras tanto, se disuelve Ti metálico en 50ml de HF (48-50%) y se le adiciona lentamente la primera mezcla. Una vez que el LiF se ha precipitado, la muestra se centrifuga y se lava en varias ocasiones. El precipitado se seca en un crisol de Platino (Pt) a una temperatura de 573K durante 1h; luego se enfría hasta la temperatura ambiente, agregándole unos mililitros de la solución de LiCl. Este material se seca a 373K por 1h y se coloca en un crisol de Pt para calentarlo en un horno con atmósfera inerte a 573K durante 15min. Después de esto, la temperatura se eleva hasta 913K manteniéndola durante 1h. Posteriormente, la muestra se mueve lentamente hacia una zona de menor temperatura (673K) para que cristalice; se saca del horno enfriándola rápidamente hasta temperatura ambiente. Finalmente, el producto se pulveriza y se tamiza, seleccionando polvo con tamaño de grano entre 80 y $200\mu\text{m}$.

Para obtener pastillas de LiF:Mg,Ti+PTFE, el material TL en polvo se mezcla con resina de politetrafluoretileno (PTFE) en polvo, en una proporción de 2:1, y se coloca una muestra de esta mezcla en un dado de acero inoxidable, aplicando una presión de aproximadamente 1GPa a temperatura ambiente. Las pastillas así obtenidas se sinterizan por más de 5h en atmósfera inerte, a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del PTFE.

Para producir pastillas sin ningún aglutinante, sino sólo con material TL, el polvo TL se comprime en un dado de acero inoxidable aproximadamente a 10GPa, para después sinterizarlas en atmósfera inerte a una temperatura ligeramente menor que la de fusión del LiF.

El LiF se cuenta entre los materiales TL más utilizados para aplicaciones dosimétricas porque su número atómico efectivo $Z_{\text{ef}} = 8.14$ hace que su respuesta sea prácticamente independiente de la energía de la radiación.

Un nuevo material TL de bajo número atómico efectivo, que presenta una curva TL sencilla, bajo desvanecimiento y alta sensibilidad es el LiF:Mg,Cu,P. El método de preparación de este material es descrito por Nakajima (Nakajima, et al., 1978) en la forma siguiente:

El LiF, de grado especial, se mezcla con los activadores (CuF_2 - 0.05 mol% y MgCl_2 - 0.2 mol%) en agua y se le añade ácido bórico y silicato o fosfato de amonio. Esta mezcla se coloca en un crisol de Pt y se calienta durante 30min. a 1323K (1050°C) en atmósfera de nitrógeno. Este material fundido se enfría rápidamente hasta 673K (400°C) manteniendo esta temperatura durante 30min. para cristalizar. El material policristalino obtenido, se pulveriza y se tamiza seleccionando polvo con tamaño de grano entre 80 y 200 μm .

El autor de esta tesis, desarrolló otro método (Azorín, et al., 1989c) consistente en obtener primero el LiF puro sin activadores, a partir de la reacción:



Una vez que se ha precipitado el LiF, se incorporan los activadores (MgCl_2 , CuF_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), en soluciones acuosas hasta alcanzar la concentración deseada. El material así obtenido se seca a 353K durante 4h y se lava varias veces. El material seco se coloca en un crisol de Pt y se calienta en atmósfera inerte a 673K durante 15min. Después, la temperatura se eleva hasta 1423K y se mantiene a esta temperatura por 15 min. El producto así obtenido, es el material TL policristalino de LiF:Mg,Cu,P, el cual se pulveriza y se tamiza entre 100 y 300 μm .

Las pastillas de LiF:Mg,Cu,P + PTFE, se obtienen en la misma forma que las de LiF:Mg,Ti + PTFE.

Fluoruro de calcio (CaF_2)

El fluoruro de calcio ha sido usado como material termoluminiscente en la forma de fluorita natural desde 1899 en que Becquerel observó la termoluminiscencia de la fluorita natural al irradiarla con Radio.

Las impurezas más comúnmente encontradas en el CaF_2 natural son las tierras raras en estados bi o trivalente por lo que al material sintetizado en el laboratorio se le han incorporado tierras raras como activadores, siendo las principales el disprosio (Dy) y el tulio (Tm).

La técnica de preparación (Palmer, et al., 1965) consiste en precipitar el CaF_2 activado, a partir de una solución del activador (Dy_2O_3 o Tm_2O_3) y cloruro de calcio (CaCl_2) en fluoruro de amonio (NH_4F). Una vez precipitado el CaF_2 activado, se seca y se calienta en atmósfera inerte a 1200°C; después se

pulveriza y se tamiza para usarse como material TL. Este material puede ser prensado para obtener pastillas, mezclado con algún material plástico como el PTFE, de la misma manera que el LiF.

Tanto el $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ como el $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ han sido comercializados por una firma de Estados Unidos con los nombres de TLD-200 y TLD-300 respectivamente.

Sulfato de calcio (CaSO_4)

El CaSO_4 es uno de los materiales TL más sensibles que existen. Este material fue el primero que se usó para medir radiación ionizante (Wiedemann and Schmidt, 1895). El primer CaSO_4 sintético estuvo activado con Mn (Palmer, et al., 1965); el cual, no obstante que tiene una sensibilidad muy alta, presenta un sólo pico en su curva TL a muy baja temperatura, por lo cual muestra un desvanecimiento excesivo (60% en las primeras 10h y entre 40 y 85% en los primeros tres días después de la exposición).

Otro tipo de CaSO_4 TL es aquel activado con Sm, el cual es alrededor de 2.5 veces más sensible que el $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$; su curva TL presenta un pico a 473K y su espectro de emisión un máximo a 600nm. Este material tiene un desvanecimiento bajo a temperatura ambiente, pero es muy sensible a la luz.

Los últimos materiales TL en la serie del CaSO_4 ; y los más interesantes por tener una respuesta mucho más estable que los anteriores, son el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y el $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$.

El primer método para preparar estos materiales fue propuesto por Yamashita (Yamashita, et al., 1971) y consiste en lo siguiente:

Los activadores en la forma de Dy_2O_3 y Tm_2O_3 se disuelven en H_2SO_4 concentrado. Esta solución se calienta a 523K y se agrega el CaSO_4 , evaporando a 573K hasta obtener los cristales de CaSO_4 . Los cristales obtenidos se pulverizan y tamizan entre 75 y $200\mu\text{m}$. Finalmente, el polvo microcristalino se calienta a 1023K durante 2h en aire en un crisol de óxido de aluminio, seguido por un tratamiento térmico final a 673K durante 15min.

El método desarrollado en nuestro laboratorio (Azorín, et al., 1980; 1984a; Azorín and Gutiérrez, 1989) para crecer cristales de CaSO_4 es el más efectivo para producir el material TL en polvo y es el resultado de una gran cantidad de experimentos para determinar las condiciones óptimas de crecimiento para producir cristales de CaSO_4 sin ningún activador.

La preparación se efectúa en la forma siguiente: Se disuelven 20g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 225cm^3 de H_2SO_4 concentrado, añadiendo los activadores en la concentración deseada. Todos los reactivos se mezclan en forma homogénea y se colocan en un sistema sellado para evaporar a 553K durante 12h (ver figura II.1) arrastrando el ácido evaporado mediante un flujo de aire conectado al sistema. El vapor de ácido, después de ser condensado, es atrapado en una solución de NaOH . La cristalización se controla variando tanto la temperatura como el flujo de aire.

Una vez concluida la evaporación, se obtienen cristales cuyas dimensiones dependen tanto de los reactivos iniciales como del tipo y concentración de los activadores. Los cristales así obtenidos, se lavan varias veces para quitarles el ácido remanente y se colocan en un crisol de Pt para someterlos a un tratamiento térmico a 973K durante 1h. Finalmente, el producto se pulveriza y se selecciona polvo con tamaño de grano entre 80 y $200\mu\text{m}$.

El reactivo inicial con el que se crecen cristales de mayores dimensiones es el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ya que a partir de CaCO_3 , CaCl_2 o CaSO_4 se obtienen cristales más pequeños. Sin embargo, si se agrega H_2NO_3 concentrado a la mezcla inicial, es posible obtener cristales más grandes.

Las pastillas de $\text{CaSO}_4 + \text{PTFE}$ se preparan de la misma manera que las de LiF .

Sulfato de Bario (BaSO_4)

En Japón, fue desarrollado un detector para radiación cósmica basado en laminillas de $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ (Yamamoto, et al., 1984; Okamoto, et al., 1986).

Con el propósito de utilizar este material como dosímetro termoluminiscente, se cortaron discos de 4.6mm de diámetro de una muestra de estas laminillas de $400\mu\text{m}$ de espesor y se procedió a estudiar sus propiedades dosimétricas (Azorín, et al., 1991).

Posteriormente, el autor y colaboradores desarrollaron un método para producir material termoluminiscente de BaSO_4 activado con tierras raras (Gutiérrez, et al., 1991); el cual fue modificado para obtener material de mayor sensibilidad y más alta estabilidad (Serrano, et al., 1992).

El método de obtención de cristales de BaSO_4 activado con las diferentes impurezas está basado en la técnica de recristalización de una solución saturada.

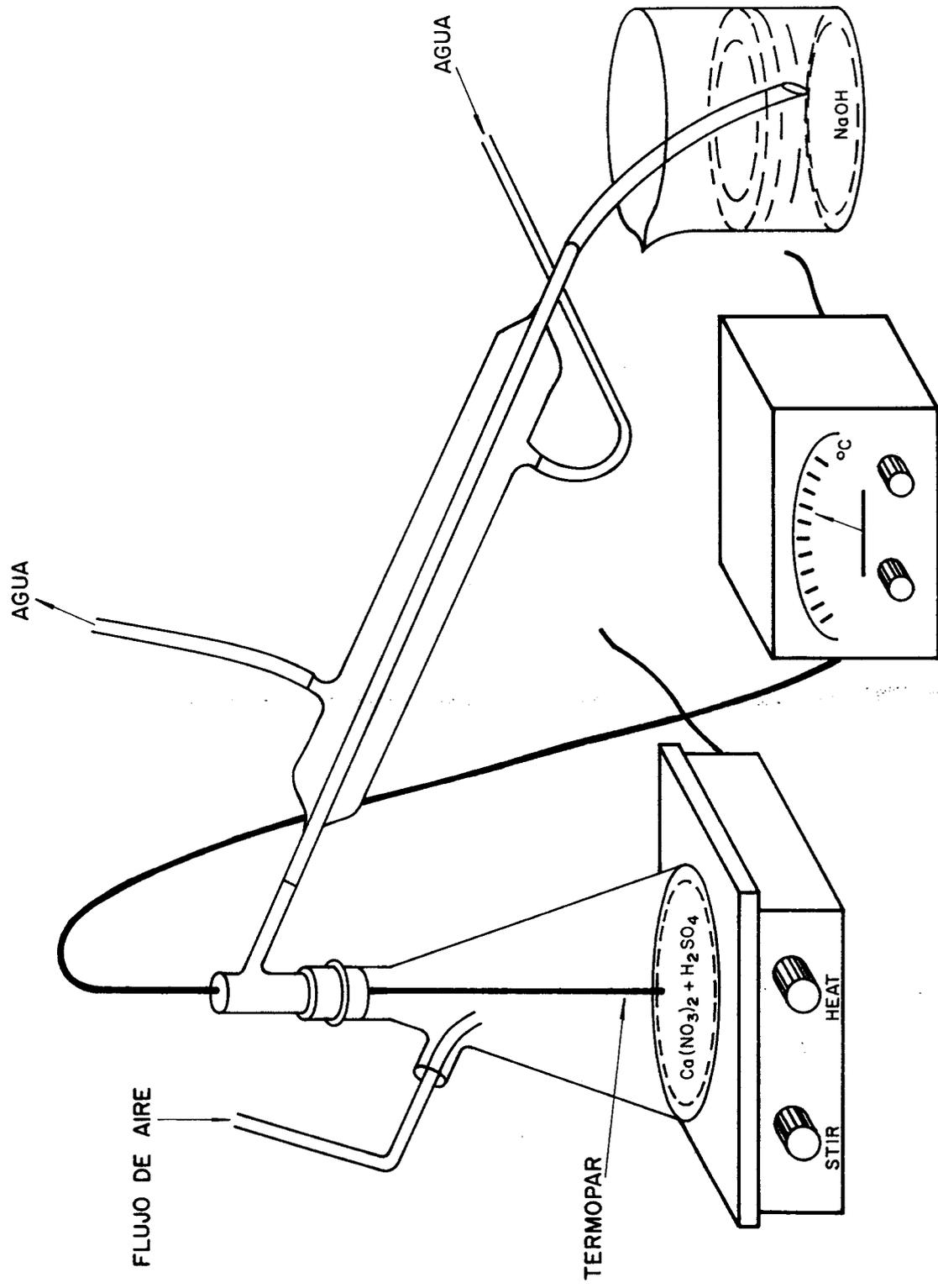


FIG. II.1 SISTEMA SELLADO PARA PREPARAR MATERIALES TERMOLUMINESCENTES DE CaSO_4 O BaSO_4 .

La preparación es como sigue: 25g de BaSO_4 se disuelven en 250ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (95-98%). El activador en la concentración deseada se agrega a la solución anterior, la cual se encuentra en un matraz conectado a un sistema condensador sellado con flujo constante de aire para acarrear los vapores del ácido (ver la figura II.1). Un vaso conteniendo una solución de hidróxido de sodio (NaOH), captura y neutraliza el ácido condensado. Por medio de una parrilla eléctrica se le proporciona el calor requerido para la reacción y mediante un agitador magnético se provoca que el BaSO_4 y el activador se disuelvan en el H_2SO_4 . Posteriormente, cuando empieza el proceso de nucleación, se suspende la agitación y se baja la temperatura del dispositivo. Con este proceso se logra la cristalización en un periodo de siete horas. Una vez obtenidos los cristales, se lavan con agua destilada 10 veces, para eliminar el ácido restante, colocándolos en un crisol de Pt; se secan y se tratan térmicamente durante una hora. Posteriormente se selecciona el tamaño de partícula (80 y $200\mu\text{m}$) del polvo TL por medio de tamizado. Con el material así obtenido, se procede a la elaboración de pastillas, mezclando el polvo TL con politetrafluoretileno (PTFE) en una relación 2:1 colocando la mezcla en un dado de acero inoxidable al que se le aplica una presión de 10^5Pa a temperatura ambiente, obteniéndose pastillas de 5mm de diámetro y 0.8mm de espesor con una masa aproximada de 55mg; las cuales son tratadas térmicamente por un periodo de más de cinco horas, a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión del PTFE, para su sinterización.

Oxido de aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio trivalente (Al_2O_3), generalmente denominado alúmina, se prepara por medio de la calcinación de un hidróxido. Así, por ejemplo, sometiendo la hidrargírica ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a un tratamiento térmico, se produce alúmina anhidra amorfa; la cual, a 1198K se transformará en alúmina gamma cristalina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Si se aumenta aún más la temperatura, la alúmina gamma se transforma en alúmina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La alúmina alfa es la forma estable en la que se transforman los otros estados cristalinos del óxido de aluminio a altas temperaturas. Aunque no se conocen con exactitud las temperaturas a las que se lleva a cabo el cambio de forma del óxido de aluminio, se sabe que en todos los casos, la forma alfa es estable a partir de 1773K.

Se conocen por lo menos tres variedades alotrópicas del Al_2O_3 , que son:

-Alúmina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), romboédrica.

-Alúmina beta (β - Al_2O_3), hexagonal.

-Alúmina gamma (γ - Al_2O_3), cúbica.

Para el presente estudio, sólo nos interesa la variedad alfa, que se encuentra en la naturaleza con el nombre de corindón; aunque éste no es muy utilizado para aplicaciones prácticas. Sin embargo, el corindón artificial sí se usa mucho en la industria.

Existen diversos tipos de la variedad alfa del óxido de aluminio, dependiendo de los iones que contenga como impurezas; estos son:

-El zafiro rojo que contiene fierro.

-El zafiro azul con impurezas de fierro, titanio y litio.

-El zafiro dorado con níquel y magnesio.

-El rubí cuyas impurezas son aluminio y cromo.

Algunos autores (McDougall and Rudin, 1970) han propuesto la utilización de rubíes y zafiros así como cerámicas de diferentes purezas para dosimetría termoluminiscente.

Investigaciones posteriores condujeron a científicos húngaros (Osvay and Biro, 1980) al desarrollo de un dosímetro de α - Al_2O_3 activado con magnesio, titanio e itrio. Por otra parte, científicos de la India han desarrollado una técnica para la preparación de α - Al_2O_3 activado con silicio y titanio, calentando con flama de oxígeno-acetileno (Mehta and Sengupta, 1976).

En la búsqueda de nuevos activadores para el α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, científicos rusos (Akselrod et al., 1990 ; Akselrod and Kortov, 1990) desarrollaron un nuevo material TL basado en monocristales de α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, mediante la inclusión de vacancias de oxígeno en su estructura, fundiendo la alúmina en condiciones altamente reductoras y en presencia de grafito. Este material ha sido comercializado por la compañía Victoreen Inc. de Estados Unidos.

Oxido de berilio (BeO)

El óxido de berilio (BeO) es un material muy utilizado como aislante eléctrico, como material refractario y como moderador en reactores nucleares. Además se utiliza como dosímetro termoluminiscente por ser un material casi equivalente al tejido ($Z_{ef} = 7.1$) y que presenta buena conductividad térmica, lo que asegura una transmisión del calor rápida y uniforme durante el proceso de lectura; además de que es fácilmente moldeable y resistente a la mayoría de los agentes químicos.

En su forma sólida, libre de polvos, el BeO puede manipularse sin ningún riesgo para la salud, siempre que no se machine o se pulverice de tal manera que se disperse polvo, ya que es altamente tóxico (Stockinger, 1966).

Aunque no se conocen detalles acerca de su preparación, el BeO en forma de discos cerámicos de 4mm de diámetro y 0.8mm de espesor, puede obtenerse comercialmente con el nombre de Ceramic BeO Thermalox 995, de Brush Beryllium Co. La tabla II.1 muestra la concentración de impurezas en este material.

**TABLA II.1 CONCENTRACION DE IMPUREZAS EN BeO
THERMALOX 995**

Impureza	Concentración (ppm)
Silicio	2150
Magnesio	945
Fierro	100
Calcio	61
Aluminio	54
Cromo	10
Titanio	4
Cobre	3

CAPITULO III CARACTERISTICAS DOSIMETRICAS GENERALES DE LOS MATERIALES TERMOLUMINISCENTES.

Introducción

Curva Termoluminiscente

Sensibilidad

Umbral de detección

Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida

Respuesta termoluminiscente en función de la energía y la calidad de la radiación

Desvanecimiento

Reproducibilidad

Influencia de las condiciones ambientales

Requisitos que debe cumplir un material TL para dosimetría

Introducción

Cualquier material que se pretenda sea útil en dosimetría en base al fenómeno de termoluminiscencia debe presentar ciertas características básicas tales como: una curva TL adecuada, buena sensibilidad, bajo umbral de detección, respuesta lineal en función de la dosis, respuesta independiente de la energía, desvanecimiento bajo, buena reproducibilidad, etc. En seguida se analizan cada una de estas características.

Curva termoluminiscente

Se utiliza el término curva termoluminiscente (curva TL), para indicar la representación gráfica de la cantidad de luz emitida (intensidad TL) en función de la temperatura o del tiempo. Este patrón de luminiscencia en función de la temperatura, es característico de cada material TL y puede presentar uno o varios máximos, llamados picos TL, en proporción a la concentración de los distintos tipos de trampas presente.

La aparición de picos TL a bajas temperaturas, indica que existen trampas en estados metaestables de baja energía, que se desocuparán fácilmente a temperatura ambiente en un corto tiempo; o bien, proporcionando al material un tratamiento térmico a baja temperatura. Una curva TL con picos (de preferencia uno solo) entre 150°C y 250°C, será la más apropiada para dosimetría, por lo que, aquellos materiales cuya curva TL presente picos a temperaturas muy bajas o muy elevadas, será inconveniente. Así mismo, una curva TL cuyos picos no están bien definidos, dificulta la selección del punto final de integración de la luminiscencia (Azorín, 1984). La figura III.1 presenta las curvas TL típicas de los materiales TL más comunes.

La forma de la curva TL puede ser alterada por diversos factores. Así, es común que, en la mayoría de los materiales TL, las variaciones en los niveles de exposición produzcan cambios en la forma de la curva TL, debido a que no todas las trampas se saturan a la misma exposición. Así mismo, un tratamiento térmico, previo a la lectura, modificará la forma de la curva TL.

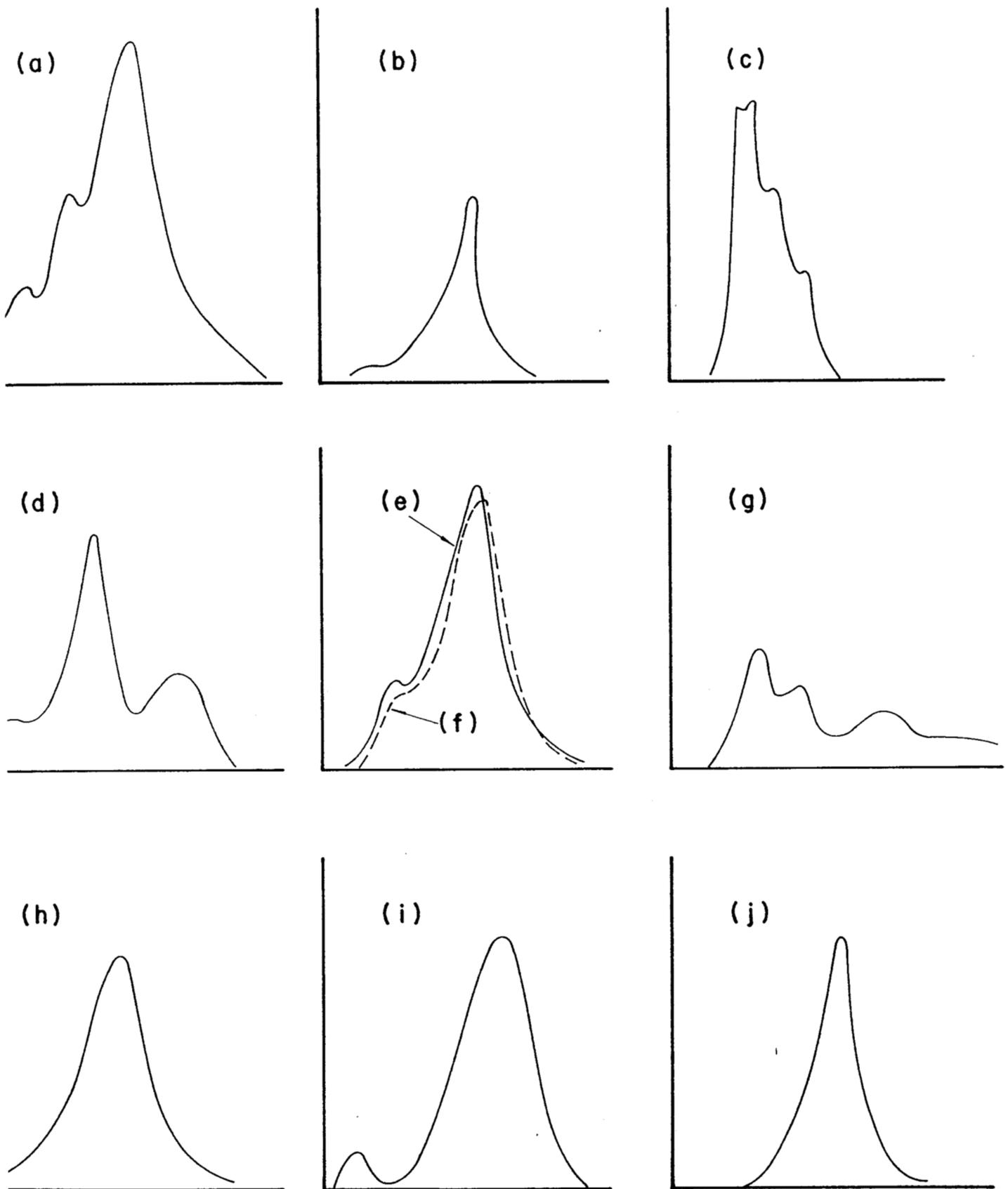


FIG. III.1 CURVAS TL TÍPICAS DE LOS MATERIALES TL MÁS COMUNES:

- a) LiF:Mg, Ti , b) LiF:Mg, Cu, P , c) $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, d) $\text{CaF}_2:\text{Tm}$
 e) $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, f) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, g) $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$, h) $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$
 i) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ Y j) BeO THERMALOX 995 .

Sensibilidad

La sensibilidad de un material TL puede definirse como la cantidad de luz emitida por el material por unidad de exposición a la radiación, y está determinada por su eficiencia TL intrínseca η , la cual representa la proporción de la energía absorbida que se transforma en fotones luminosos.

La determinación de este parámetro es muy complicada ya que depende de las características del lector tales como la respuesta espectral del tubo fotomultiplicador (TFM), el coeficiente de amplificación electrónica, etc. y de las características físicas del material TL, especialmente de su transparencia óptica.

La sensibilidad de un material TL puede incrementarse al introducir un elemento extraño en la estructura cristalina del compuesto original, el cual funciona como activador del fenómeno.

Por consiguiente, la sensibilidad de un material TL es válida sólo para el equipo y a las condiciones a las cuales se determinó. La tabla III.1 muestra la sensibilidad de algunos materiales TL con respecto al LiF (TLD-100) el cual se toma generalmente como material de referencia.

Umbral de detección

El umbral de detección de la respuesta de un material TL puede ser definido como la dosis más pequeña que puede ser medida significativamente, respecto a la dosis cero de un dosímetro no irradiado. Esta luminiscencia es similar a la espuria observada en algunos materiales; por lo que es conveniente, utilizar atmósfera inerte (por ejemplo Nitrógeno) al efectuar las lecturas.

Es más importante determinar el umbral de detección que la dosis mínima detectable ya que éste depende no sólo de la sensibilidad del material utilizado sino también de un cierto número de fenómenos parásitos que intervienen en la aparición de una predosis aparente; éstos son:

- La corriente oscura del TFM.
- La emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento.
- La emisión triboluminiscente.
- El fondo remanente.

**TABLA III.1 SENSIBILIDAD RELATIVA DE LOS MATERIALES TL
MAS COMUNES**

Material TL	Sensibilidad relativa
TLD - 100	1
LiF:Mg,Ti'	1.5
LiF:Mg,Cu,P'	25
CaF ₂ :Dy'	15
CaF ₂ :Tm'	20
CaSO ₄ :Dy'	20
CaSO ₄ :Tm'	18
BaSO ₄ :Dy'	15
BaSO ₄ :Eu'	100
α -Al ₂ O ₃ :C	20
BeO	3

* Materiales preparados en el laboratorio por el autor de esta tesis

La corriente oscura del fotomultiplicador se puede disminuir mediante el uso de un sistema electrónico de compensación, seleccionando un TFM con baja corriente de fondo y enfriándolo. Para hacer mínima la acción parásita de la emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento, se pueden tomar las siguientes acciones.

- Limitar la superficie emisora mediante un diafragma.
- Usar filtros ópticos apropiados.
- Seleccionar un TFM que tenga baja eficiencia para detectar emisión infrarroja.

El fenómeno de tribotermoluminiscencia es inducido al frotarse los cristales unos contra otros ya que las tensiones superficiales creadas liberan su energía en la forma de emisión luminiscente durante el calentamiento.

El polvo microcristalino presenta una tribotermoluminiscencia más importante que los dosímetros sinterizados. Para eliminar este fenómeno, se debe evitar la presencia de oxígeno sobre la superficie de la muestra. Esto se logra efectuando las mediciones en una atmósfera inerte como Argón o Nitrógeno.

El fondo remanente se debe al hecho de que durante el proceso de lectura las trampas no se desocupan en su totalidad ya que no es conveniente elevar demasiado la temperatura de la plancheta. Por ésto, es preferible regenerar los materiales TL mediante un tratamiento térmico de borrado que permita eliminar completamente la información anterior.

Tomando en cuenta los parámetros anteriores, tanto inherentes al material TL como al equipo de lectura, se puede determinar el umbral de detección. Por lo general se admite que el umbral de detección sea igual a 1.5 veces la lectura de un dosímetro sin irradiar (1.5 veces la dosis cero).

Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida

La curva de respuesta de un material TL en función de la dosis absorbida comprende por lo general tres regiones: lineal, supralineal y de saturación (ver figura III.2).

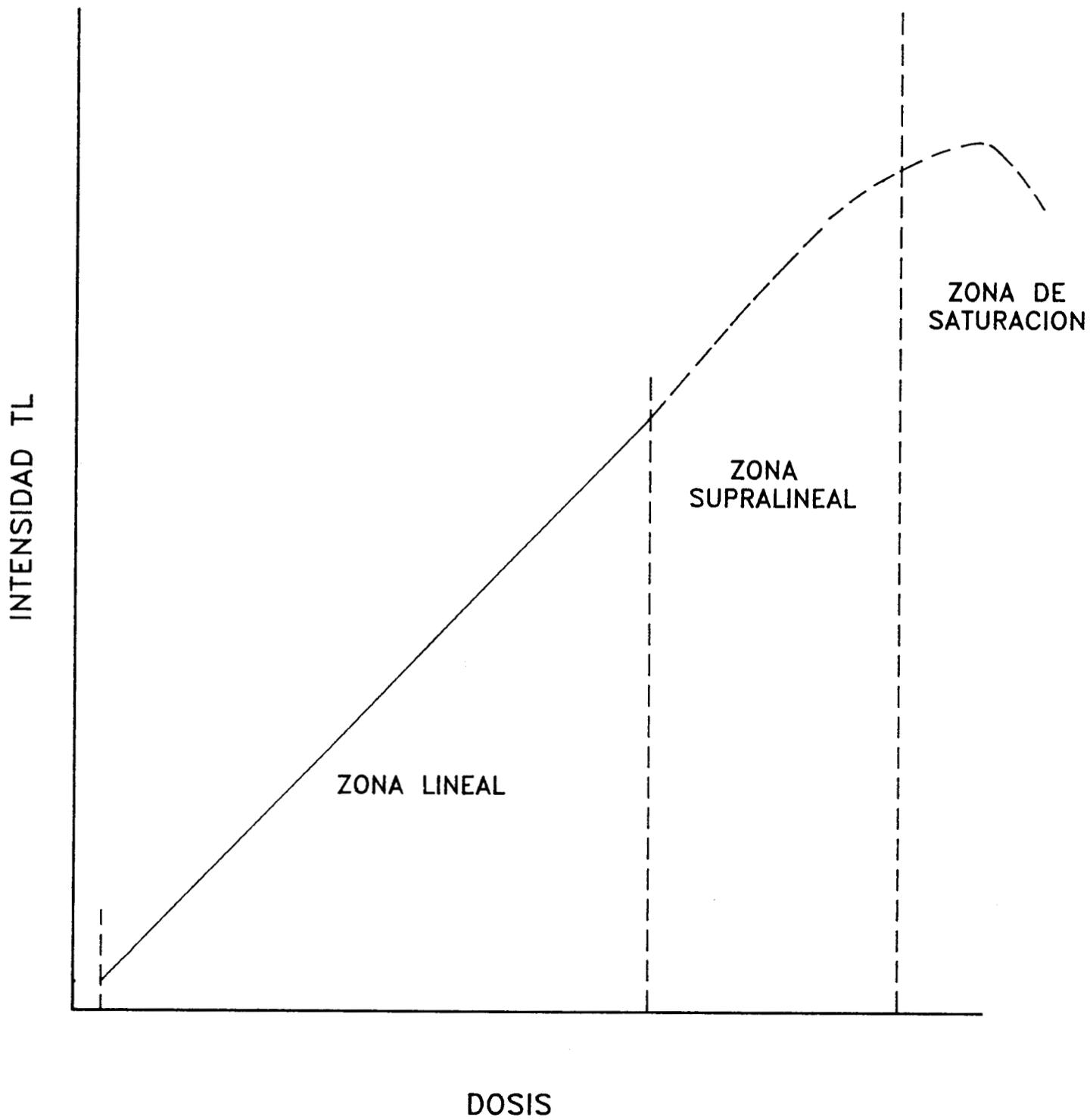


FIG. III.2 CURVA TIPICA DE RESPUESTA DE UN MATERIAL TL EN FUNCION DE LA DOSIS.

La región lineal es la más interesante porque en ella se efectúan las medidas con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales espurias mencionados anteriormente los cuales alteran la precisión de las mediciones.

Para fines prácticos, es conveniente utilizar la región lineal, o bien aquella en la que se produzca una línea recta en escala logarítmica, para simplificar la calibración y uso del material en dosimetría (Azorín, 1984).

En la región de supralinealidad, la sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis absorbida. El origen de este fenómeno aún no está bien determinado y puede ser diferente según el material TL considerado. Para explicarlo se han propuesto diversas hipótesis:

- Creación de nuevas trampas durante la irradiación (Cameron, et al., 1965).

- Creación de nuevos centros luminiscentes (centros de recombinación) (Cameron, et al., 1967).

- Incremento de la eficiencia TL intrínseca debido a la multiplicación de posibilidades de recombinación de un mismo portador de carga con más centros luminiscentes (Claffy, et al., 1968).

- Presencia de centros de recombinación no radiativa o centros de envenenamiento que limitan la eficiencia TL intrínseca en la región lineal (Cameron, et al., 1968a)

- Acción de un nivel de atrapamiento intermedio (Portal, 1978)

Si bien la sensibilidad de los materiales TL es superior en la zona supralineal, la precisión de las mediciones es inferior a la que se obtiene en la zona lineal. Esto se debe a la necesidad de introducir un factor de corrección, el cual genera errores suplementarios, y que varía notablemente con la transferencia lineal de energía de la radiación (Cameron, et al. 1967)

La zona de saturación se alcanza cuando todas las trampas están ocupadas, presentándose un fenómeno de inversión de la sensibilidad, consecutivo a la coloración de los cristales y a la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la irradiación.

Para la mayoría de los materiales TL, esta inversión se presenta entre 10^4 y 10^6 Gy. Es evidente que las mediciones efectuadas en la vecindad de este punto implicarán un error demasiado grande.

Debe hacerse notar que el tratamiento térmico de regeneración aplicado a un material TL irradiado hasta la zona de saturación no le restituye sus propiedades iniciales. Por tal motivo, es recomendable no utilizar nuevamente un material TL que haya sido expuesto a dosis altas de radiación.

Respuesta termoluminiscente en función de la energía y del tipo de radiación

Radiación electromagnética

La figura III.3 muestra la respuesta teórica de diversos materiales TL en función de la energía de la radiación electromagnética incidente, para una dosis absorbida en aire de 10mGy. En la zona inferior a 150keV predomina el efecto fotoeléctrico ya que el coeficiente másico de absorción de energía varía considerablemente en función de la energía de los fotones y del número atómico efectivo del material considerado. Por esta razón, los materiales compuestos por elementos de número atómico bajo, presentan una respuesta que varía poco con la energía de la radiación. Materiales tales como el BeO, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y LiF resultan de particular interés porque su respuesta en función de la energía es prácticamente constante; por lo que se dice que estos materiales son equivalentes al tejido.

Los materiales cuyo número atómico efectivo es alto como el CaSO_4 y el Al_2O_3 presentan una sensibilidad muy alta a bajas energías (Azorín and Gutiérrez, 1989 ; Azorín et al., 1993a).

Partículas directamente ionizantes

La respuesta de materiales TL frente a partículas con transferencia lineal de energía (TLE) baja, es independiente tanto del tipo de partícula como de la energía de ésta (Davy and O'Brien, 1969). La variación de esta respuesta con la TLE es función de la distribución espacial de la densidad de energía de ionización alrededor de la trayectoria de la partícula incidente (Katz and Kobetich, 1969).

Neutrones rápidos

La respuesta de los materiales TL a neutrones rápidos es muy baja; por este motivo no se les emplea para detectarlos en forma directa. Sin embargo, se han hecho tentativas de aumentar su sensibilidad:

-adicionándole un difusor hidrogenado para generar protones de retroceso, tales como polietileno (Sunta, et al., 1969) o alcohol (Weng and Chen, 1974).

-termalizando los neutrones rápidos.

Estas técnicas son aplicables solo para haces de neutrones rápidos que tengan un fondo muy bajo de radiación electromagnética; porque de lo contrario, baja mucho el rendimiento y se necesita de una cantidad exagerada de mediciones que en ocasiones resultan inútiles.

Neutrones térmicos

La presencia del ^6Li o del ^{10}B , o la posibilidad de incorporarlos como impurezas, proporcionan una sección eficaz alta para neutrones térmicos, lo que hace que la TL se pueda utilizar para la detección de este tipo de partículas.

Esta propiedad permite también detectar neutrones rápidos previamente termalizados como en los casos siguientes:

-esferas de Bonner: para la espectrometría.

-difusión dentro del cuerpo humano: para la dosimetría.

Por el contrario, para la dosimetría de radiación electromagnética en presencia de neutrones térmicos es recomendable usar un material TL que no contenga ^6Li ni ^{10}B ; mientras que, para la dosimetría de neutrones en un campo mezclado es conveniente utilizar dos materiales TL, uno sensible a los neutrones y el otro insensible (Azziz and Azorín, 1993).

Desvanecimiento

Después de exponer un material TL a la radiación ionizante, la medida latente de la dosis absorbida se relaciona con el número de portadores de carga que permanecen en los diferentes niveles de atrapamiento. La liberación no intencional de estos entes móviles antes del proceso de lectura, se denomina

desvanecimiento. Este puede deberse a la liberación de los portadores de carga estimulada por medios térmicos, ópticos o por una combinación de ambos. Durante el desvanecimiento térmico la probabilidad de que un portador de carga (electrón o agujero) pase de un estado excitado metaestable a un estado no metaestable está dada por la relación (ver capítulo I):

$$p = s e^{(-E/kT)} \quad (III.1)$$

donde:

p = probabilidad de la transición.

s = factor de frecuencia (característico del centro que determina la velocidad intrínseca de liberación).

E = energía de activación.

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura.

La duración promedio de la permanencia de los portadores de carga en las trampas se relaciona con el periodo $T_{1/2}$ del fenómeno, (el tiempo necesario para que la mitad de los portadores de carga sufran la transición) y están dados por:

$$T_{1/2} = 0.693 p^{-1} \quad \text{ó} \quad 0 = \frac{1}{p} = \frac{T_{1/2}}{0.693} \quad (III.2)$$

Un desvanecimiento térmico alto, generalmente está indicado por la presencia de un pico TL a baja temperatura o por un pico demasiado ancho con una componente a baja temperatura.

La exposición de un material TL irradiado a fotones de luz visible o UV puede ocasionar desvanecimiento de su respuesta ya sea por una pérdida y/o una redistribución de los portadores de carga atrapados. Por tal motivo, para prevenir el desvanecimiento es conveniente guardar los dosímetros irradiados en lugares donde la temperatura ambiente no sea muy alta y protegidos de la luz.

En algunas ocasiones es conveniente provocar intencionalmente el desvanecimiento de los picos de baja temperatura, sometiendo el material TL a tratamientos térmicos a baja temperatura con el propósito de estabilizar su respuesta.

Reproducibilidad

La reproducibilidad de un dosímetro TL significa, idealmente, que debe obtenerse siempre la misma lectura al irradiar un mismo dosímetro a la misma dosis un determinado número de veces, borrándolo térmicamente en cada ocasión.

Un material TL óptimo para dosimetría debe tener una reproducibilidad no mayor de 4% después de repetir hasta diez o doce ciclos continuos de tratamiento de borrado térmico, irradiación y lectura de los mismos dosímetros.

Influencia de las condiciones ambientales

Temperatura

La temperatura tiene un efecto directo sobre la estabilidad de la información contenida en un material TL. Si los detectores son irradiados o mantenidos a una temperatura superior a la ambiente deberán seleccionarse materiales con trampas más profundas que serán los que presenten mayor estabilidad a altas temperaturas.

Humedad

La humedad ambiente altera la superficie de algunos cristales y modifica su transparencia y por consiguiente su sensibilidad. Este fenómeno es importante para algunos materiales TL higroscópicos como el $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. La tabla III.2 hace referencia a la solubilidad de algunos de los materiales TL más comunes.

**TABLA III.2 SOLUBILIDAD DE LOS MATERIALES TL MAS
COMUNES**

Material TL	Solubilidad
LiF	0.027% en agua fría
CaF ₂	0.00016% en agua fría
CaSO ₄	0.02% en agua fría H ₂ SO ₄ conc.
BaSO ₄	0.024% en agua fría
Al ₂ O ₃	insoluble
BeO	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ conc.

* Fuente: Index Merck

Efecto de la luz

La acción de la luz sobre un material TL se puede manifestar de dos maneras:

-aumento de la señal de fondo, cuando la energía absorbida es suficiente para hacer que los portadores de carga llenen algunas trampas. Es el caso, por ejemplo, del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ o del $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ en los que la exposición prolongada a la luz natural produce un incremento apreciable en el fondo (Azorín et al., 1984a; Rivera, 1993).

-desvanecimiento de la información por estimulación óptica de los portadores de carga retenidos en las trampas. Este fenómeno es particularmente importante en algunos materiales TL como el $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$.

Por lo general, los materiales TL deben mantenerse protegidos de la luz y sólo sacarlos de sus contenedores en el momento de efectuar las mediciones.

Requisitos que debe cumplir un material termoluminiscente para dosimetría

Un material TL para uso dosimétrico debe combinar varias características que limitan la elección a sólo algunos compuestos. Las principales propiedades deseables de un material TL para usarse en dosimetría son:

- Alta concentración de electrones y/o agujeros y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.

- Estabilidad de las trampas suficiente para no provocar desvanecimiento indeseable aun en largos períodos de almacenamiento a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente mayores; tales como lugares tropicales o desérticos; o como en el caso de los usos médicos, a la temperatura del cuerpo humano (37°C)

- Un espectro de emisión al cual respondan bien la mayoría de los tubos fotomultiplicadores, y tal que interfiera lo menos posible con la emisión infrarroja del material TL y sus alrededores (entre 350 a 600nm).

- El pico principal en su curva TL esté entre 180 y 250°C ; ya que a mayor temperatura la emisión infrarroja de la muestra caliente y del portamuestras interfieren con las mediciones para dosis bajas.

- Una distribución de trampas que no complique el proceso de evaluación por la presencia de picos de muy baja o muy alta temperatura.

- Resistencia ante agentes ambientales perturbadores de la respuesta , tales como: luz, temperatura, humedad, solventes orgánicos, humos y gases.

- Su respuesta debe ser lineal en un amplio intervalo de dosis y prácticamente independiente de la energía de la radiación.

- Fácil de manipular, no tóxico, barato, que no se deteriore con el tiempo, que no presente triboluminiscencia, etc.

CAPITULO IV METODOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE LAS TRAMPAS

Introducción

Métodos para determinar los parámetros

Randall-Wilkins

Desexcitación isotérmica

Diferentes velocidades de calentamiento

Pendiente inicial del pico TL

Forma de la curva TL

Ajuste numérico

Deconvolución

Introducción

La posición y forma de los picos en la curva TL dependen de diversos parámetros que caracterizan a los estados energéticos de atrapamiento. Entre los parámetros más importantes se encuentran: la energía térmica necesaria para liberar a los electrones o agujeros atrapados, conocida como energía de activación o profundidad de la trampa (E), el factor de frecuencia (s) y el orden de la cinética de recombinación (b).

Existen varios métodos experimentales para determinar estos parámetros. Sin embargo, los más apropiados son aquellos que se basan en el análisis de la curva TL (Azorín, 1986; 1990)

Métodos para determinar los parámetros

El primer método para estimar la energía de activación a partir de la curva TL fue propuesto por Urbach (Urbach, 1930) quien encontró en forma empírica una estimación razonable para el valor de E en eV mediante la ecuación $E = T_m/500$ donde T_m es la temperatura del máximo del pico TL y está expresada en K.

La mayoría de los métodos que se basan en la forma del pico TL requieren de una curva TL con un solo pico, como la que se muestra en la figura IV.1. Puesto que la mayoría de las curvas TL que encontramos en la práctica presentan varios picos TL, es necesario aislar cada pico particular de sus vecinos antes de iniciar el análisis.

El método experimental más conveniente para el aislamiento de un pico TL es aquel propuesto por Hoogenstraaten (Hoogenstraaten, 1958), que consiste en borrar por medio de tratamientos térmicos apropiados todos los picos que preceden a aquel que queremos aislar. De esta manera, cada pico TL se puede analizar individualmente determinando los valores de E , de s y el orden de la cinética.

Se han propuesto diversos métodos de análisis para las curvas TL, éstos se basan en algunas características de la curva TL como su forma, o su manera de aparecer o decaer en el tiempo.

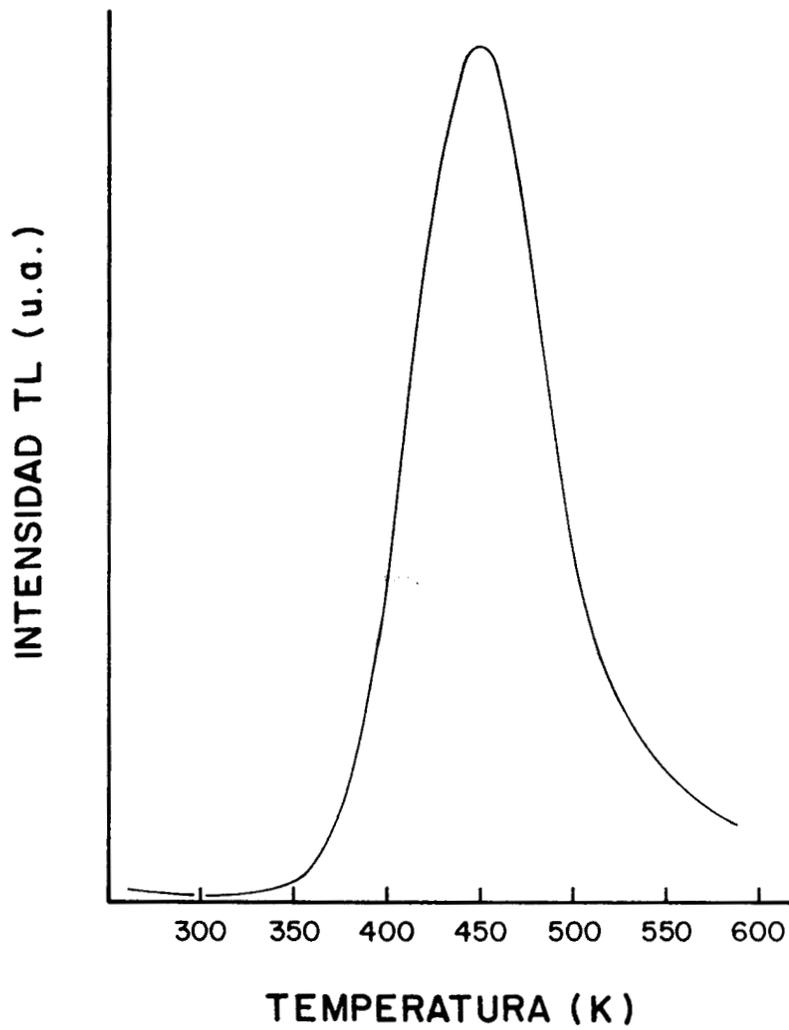


FIG. IV.1 CURVA TIPICA DE UN SOLO PICO. KCl:Mn IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

La determinación de los parámetros TL se basa principalmente en los modelos propuestos para la construcción teórica de los picos TL.

Método de Randall-Wilkins.

El primer tratamiento teórico para un pico TL aislado fue propuesto por Randall y Wilkins (Randall and Wilkins, 1945); quienes consideraron que la intensidad TL es proporcional al cambio en la concentración de los electrones o agujeros atrapados y además, que los electrones (o agujeros) liberados de sus trampas no pueden ser atrapados otra vez.

Puesto que los electrones (o agujeros) quedan en las trampas de acuerdo con una distribución de energías de Maxwell, la ecuación de Randall y Wilkins es, como ya se dijo antes:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = cn s \exp(-E/kT) \quad (IV.1)$$

La solución de la ecuación IV.1, considerando una velocidad de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$ y $c = 1$, queda:

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right] \quad (IV.2)$$

donde:

n_0 = concentración inicial de electrones (o agujeros) en sus trampas antes del calentamiento.

T_0 = temperatura inicial (K).

En este método, T_m , la temperatura a la cual aparece el máximo en el pico TL, es un poco menor que aquella para la cual la probabilidad de que un electrón escape de su trampa es igual a la unidad. Por consiguiente, la ecuación IV.1 se transforma en:

$$s = \exp\{-E/kT_m[1 + f(s, \beta)]\} = 1 \quad (IV.3)$$

Así el valor de E queda:

$$E = T_m[1 + f(s, \beta)]k \ln s \quad (IV.4)$$

donde $f(s, \beta) \ll 1$.

Suponiendo que el tiempo promedio $\langle t \rangle$ que el electrón (o agujero) permanece en la trampa es el recíproco de la probabilidad de escape y graficando en $\ln(t)$ contra T_m se obtiene la siguiente relación lineal:

$$\ln(t) = T_m \left\{ \frac{[1 + f(s, \beta)] \ln s}{T} \right\} - \ln s \quad (IV.5)$$

donde T es la temperatura a la cual se deja desvanecer la respuesta TL del material por fosforescencia. El valor de:

$$\frac{[1 + f(s, \beta)] \ln s}{T}$$

corresponde a la pendiente de la recta y $-\ln s$ a la ordenada al origen.

Método de desexcitación isotérmica

Este método consiste en calentar la muestra rápidamente a una temperatura determinada después de haberla irradiado, y mantenerla a dicha temperatura para medir el decaimiento de su fosforescencia (Townsend, et al., 1967). El análisis de la curva de desexcitación muestra, para una cinética de primer orden, que:

$$I(t) = n_0 s \exp(-E/kT) \exp[-st \exp(-E/kT)] \quad (IV.6)$$

Esta ecuación representa el decaimiento fosforescente para cinética de primer orden; entonces:

$$\ln(I) = -st \exp(-E/kT) + \ln(n_0 s) - E/kT$$

La pendiente de la relación lineal entre $\ln(I)$ y t está dada en este caso por (Chen, 1984):

$$m = s \exp(-E/kT) \quad (IV.7)$$

Así, al obtener las pendientes de las gráficas de $\ln(I)$ en función de t a varias temperaturas, es posible graficar $\ln[m(T)]$ en función de $1/T$ para obtener E y s , a partir de la pendiente y de la ordenada al origen respectivamente.

Este método se restringe al caso de la cinética de primer orden; además, el decaimiento exponencial por fosforescencia es raro y a menudo el decaimiento fosforescente se comporta como:

$$(I_0/I)^{1-1/b} = I_0 n_0 t (b-1) + 1 \quad (IV.8)$$

donde n_0 es el número inicial de trampas ocupadas y b el orden de la cinética; para el cual generalmente se asume que $1 \leq b \leq 2$, aunque algunas veces puede exceder este intervalo.

Debe hacerse notar que la ecuación IV.8 es una extensión del método de desexcitación isotérmica al caso de una cinética de orden general, para la cual se asume que el pico TL tiene una ecuación de la forma (Chen and Kirsch, 1981):

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^b \exp(-E/kT) \quad (IV.9)$$

donde el factor pre-exponencial s' es una constante cuyas dimensiones son $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, el cual no se considera como factor de frecuencia y que está definido por:

$$s' = s n_0^{-(b-1)} \quad (IV.10)$$

Para este caso, la gráfica de $(I_0/I)^{1-1/b}$ en función de t puede ser una línea recta; de tal manera que es posible determinar el valor de b probando varios valores. El valor apropiado de b será aquel que produzca una línea recta (May and Partridge, 1964).

La ecuación IV.8 se puede transformar para dar

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{1-b} = (b-1)ts^n n_0^{b-1} \exp(-E/kT) + 1 \quad (IV.11)$$

Sustituyendo $s^n n_0^{b-1}$ por s , se obtiene

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)^{b-1} = (b-1)ts \exp(-E/kT) + 1 \quad (IV.12)$$

De la ecuación IV.12 se observa que la gráfica de $\left(\frac{I_0}{I}\right)^{b-1}$ en función de t será una línea recta cuya pendiente sea $m = (b-1)s \exp(-E/kT)$ donde s es el factor de frecuencia.

Si m_1 y m_2 son las pendientes de las rectas obtenidas a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente, se tiene:

$$m_1 = (b-1)s \exp(-E/kT_1) \quad (IV.13)$$

$$m_2 = (b-1)s \exp(-E/kT_2) \quad (IV.14)$$

es decir

$$T_1 \ln \frac{m_1}{(b-1)s} = T_2 \ln \frac{m_2}{(b-1)s} = -E/k$$

Resolviendo para s , se tiene:

$$s = \left(\frac{1}{b-1} \right) \left(\frac{m_2^{T_2/T_2-T_1}}{m_1^{T_1/T_2-T_1}} \right) \quad (IV.15)$$

Una vez determinados b y s se puede calcular el valor de E.

Métodos basados en diferentes velocidades de calentamiento

Método de Boot-Bohum. Booth y Bohun (Booth, 1954; Bohun, 1954) trabajando en forma independiente, usaron diferentes velocidades de calentamiento para evaluar E fundamentando sus experimentos en la variación de T_m en función de la velocidad de calentamiento (ver figura IV.2).

La posición del máximo se obtiene igualando a cero la primera derivada de la ecuación de Randall-Wilkins con respecto de T; de donde se obtiene:

$$\frac{\beta E}{k T_m^2} = s \exp(-E/kT_m) \quad (IV.16)$$

Resolviendo la ecuación IV.16 para dos velocidades de calentamiento diferentes (β_1 y β_2) se tiene:

$$E = \left[\frac{k T_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right] \ln \left[\frac{\beta_1 \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2}{\beta_2} \right] \quad (IV.17)$$

donde T_{m1} y T_{m2} son las temperaturas correspondientes a la intensidad TL máxima para β_1 y β_2 respectivamente.

Sustituyendo la ecuación IV.17 en la IV.16, se tiene:

$$s = \frac{E}{k} \exp \left\{ \left[T_{m2} \ln \frac{T_{m2}^2}{\beta_2} - T_{m1} \ln \frac{T_{m1}^2}{\beta_1} \right] / (T_{m1} - T_{m2}) \right\} \quad (IV.18)$$

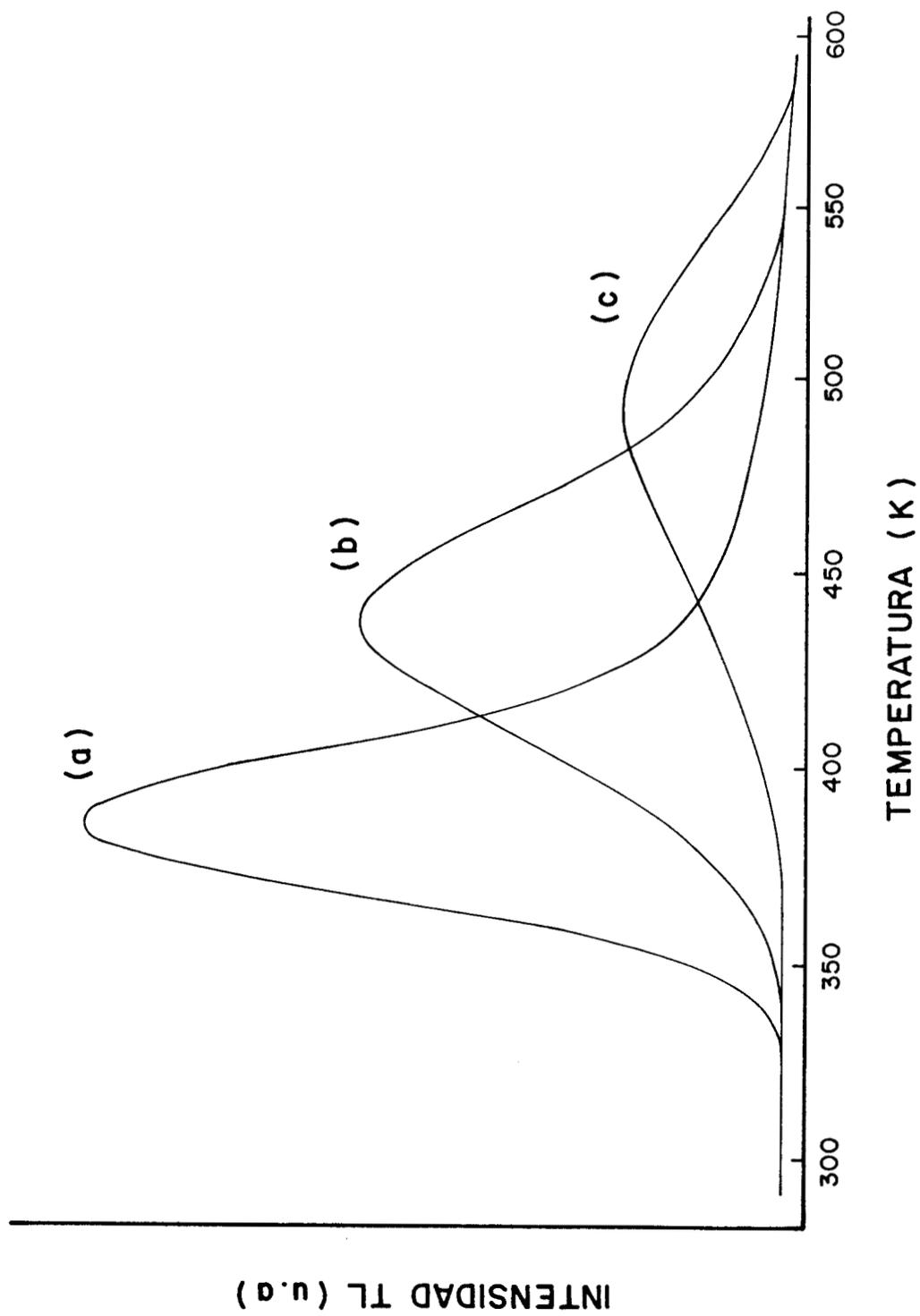


FIG. IV.2 CURVAS TL OBTENIDAS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.

Método de Hoogenstraaten. Este método consiste en usar la ecuación IV.16 y varias velocidades de calentamiento, obteniéndose la siguiente relación lineal (Hoogenstraaten, 1958):

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k}\left(1/T_m\right) + \ln\left(\frac{sk}{E}\right) \quad (IV.19)$$

cuya pendiente es E/k y cuya ordenada al origen es $\ln(sk/E)$. El valor de E puede determinarse de la pendiente y el valor de s de la ordenada al origen.

Método de la pendiente inicial del pico TL

Este método es independiente del orden de la cinética implicada y asume que para $T \ll T_m$, la intensidad TL es proporcional a $\exp(-E/kT)$; es decir, que la rapidez de cambio en la población de portadores de carga atrapados es despreciable, que el factor de frecuencia (s) permanece constante y que los picos no se superponen ya que pertenecen a diferentes niveles de atrapamiento (Garlick and Gibson, 1948). El procedimiento consiste en encontrar:

$$E_w = -k \frac{d(\ln I)}{d(1/T)} \quad (IV.20)$$

El factor pre-exponencial (s') puede ser dependiente de la temperatura por un factor T^a . Esta variación, por lo general es pequeña comparada con el rápido aumento de $\exp(-E/kT)$ con la temperatura; por lo que se espera que la gráfica de $\ln(I)$ en función de $1/T$, aún en este caso, será una recta; aunque el valor de la pendiente puede ser ligeramente diferente del esperado. En este caso, el valor real de la profundidad de la trampa será:

$$E = E_w - a k T \quad (IV.21)$$

Considerando una cinética de orden general

$$I = s' n^b \exp(-E/kT) \quad (IV.22)$$

si β es la rapidez de calentamiento constante, entonces:

$$n = \int_t^\infty I dt = \frac{1}{\beta} \int_T^\infty I dT$$

conociendo b , la gráfica de $\ln(I/n^b)$ en función de $1/T$ será una recta con pendiente igual a $-E/k$.

Una vez obtenido el valor de E , el factor de frecuencia s , se determina a partir de la ecuación

$$\beta E / k T_m = s e^{-E/kT_m} \quad (IV.23)$$

Aunque el método del surgimiento inicial de pico depende de la forma de la curva TL, el término "**métodos basados en la forma de la curva**" se reserva a los métodos que extraen información de la totalidad de un pico TL utilizando tanto la temperatura del pico (T_m) y dos temperaturas T_1 y T_2 a cada lado de T_m que corresponden a la mitad de la altura del pico, como los parámetros de la semianchura y las propiedades de simetría de la curva (Azorín, 1986).

Métodos basados en la forma de la curva TL

La figura I.15 muestra en forma esquemática los parámetros de forma de un pico TL donde $\omega = T_2 - T_1$ es la anchura total a la mitad del pico, $\delta = T_2 - T_m$ es la semianchura del lado de alta temperatura y $\tau = T_m - T_1$ es la semianchura del lado de baja temperatura. Las ecuaciones que relacionan E con alguno o con todos estos parámetros se mencionan en seguida.

Método de Grossweiner. Este método se basa en el modelo de Randall-Wilkins, a partir del cual se puede demostrar que (Grossweiner, 1953):

$$\frac{1}{2} = \exp \left\{ -\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_m} \right) \exp \left[\left(-\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_1}^{T_m} \exp(-E/kT) dT \right] \right\} \quad (IV.24)$$

al resolver esta ecuación para E , se obtiene:

$$E = 1.11 k T_m T_1 / \tau \quad (IV.25)$$

donde $\tau = T_m - T_1$.

En esta ecuación E no depende explícitamente de s y β . Para obtener s, debe sustituirse el valor de E en la ecuación IV.16.

Método de Lushchik. Este método es similar al de Grossweiner pero usando la parte descendente del pico y asume que el área de la mitad del pico es igual al área de un triángulo, cuyas bases y altura correspondan a la semianchura y a la altura del pico respectivamente (Lushchik, 1956). En este caso, E se encuentra por medio de la expresión:

$$E = k T_m^2 / \delta \quad (IV.26)$$

donde $\delta = T_2 - T_m$ es la semianchura del lado descendente del pico.

sustituyendo la ecuación IV.26 en la IV.16 se tiene:

$$s = \left(\frac{\beta}{\delta} \right) \exp\left(\frac{T_m}{\delta} \right) \quad (IV.27)$$

Haciendo las mismas suposiciones, se encuentra para segundo orden:

$$E = 2k T_m^2 / \delta \quad (IV.28)$$

Método de Halperin-Braner. Este método es una modificación del método de Lushchik para aplicarse a una cinética de orden general usando tanto T_1 como T_2 (Halperin and Braner, 1960). En este método se considera que la emisión luminiscente es producida principalmente por dos procesos diferentes de recombinación: uno para los portadores de carga que se encuentran en estado excitado en la banda prohibida, los cuales se recombinan entre sí mediante un efecto túnel, y otro en el que la recombinación tiene lugar por medio de la banda de conducción. En el primer caso, el valor de E es:

$$E = qkT_m^2/\delta \quad (IV.29)$$

Mientras que en el otro caso:

$$E = qkT_m^2(1 - \Delta)/\delta \quad (IV.30)$$

donde $\Delta = 2kT_m/E$ y q está dado por:

$$q_1 = \left[\frac{1.72\mu_g}{(1-\mu_g)} \right] (1 - 1.58\Delta) \text{ para primer orden.}$$

$$q_2 = \left[\frac{2\mu_g}{(1-\mu_g)} \right] (1 - 2\Delta) \text{ para segundo orden.}$$

μ_g se define como n_m/n_0 donde n_0 y n_m son las concentraciones de portadores de carga atrapados a las temperaturas T_0 y T_m , respectivamente. Una buena aproximación para el valor de μ_g está dada por la expresión $\mu_g = \delta/w$. Además, el valor de μ_g se puede usar para evaluar el orden de la cinética en la forma siguiente:

$\mu_g < (1 + \Delta)/e$ indica primer orden.

$\mu_g \geq (1 + \Delta)/e$ indica segundo orden.

Sustituyendo q_1 y q_2 en la ecuación IV.29, donde $\tau = T_m - T_0$, y despreciando las potencias de Δ superiores a uno, se tiene:

$$E_1 = \frac{1.72kT_m}{\tau} (1 - 2.58\Delta) \quad \text{para primer orden} \quad (IV.31)$$

$$E_2 = \frac{2kT_m^2}{\tau} (1 - 3\Delta) \quad \text{para segundo orden} \quad (IV.32)$$

A partir de las ecuaciones IV.31 y IV.32, los valores de E se pueden obtener mediante iteraciones. Sin embargo, despreciando Δ , dichas ecuaciones dan una aproximación con un error de aproximadamente 10%.

Método de Chen. Este método consiste en una modificación de las ecuaciones IV.31 y IV.32 usando la semianchura total ω (Chen, 1969a). Puesto que Δ es siempre muy pequeña, se puede suponer que $e^{\Delta} \cong 1 + \Delta$ para obtener:

$$E_1 = 2kT_m \left(1.26 \frac{T_m}{u} - 1 \right) \quad \text{primer orden (IV.33)}$$

$$E_2 = 2kT_m \left(1.77 \frac{T_m}{u} - 1 \right) \quad \text{segundo orden (IV.34)}$$

Chen derivó también las siguientes expresiones para evaluar E usando aproximaciones numéricas:

$$E_{\tau} = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.12) \frac{kT_m^2}{\tau} - [1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)] 2kT_m \quad (IV.35a)$$

$$E_{\delta} = [0.976 + 7.3(\mu_g - 0.12)] \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (IV.35b)$$

$$E_u = [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.12)] \frac{kT_m^2}{u} - 2kT_m \quad (IV.35c)$$

donde $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ y $u = T_2 - T_1$.

Todas estas ecuaciones pueden ser corregidas mediante la substracción del término akT_m cuando el factor pre-exponencial depende de T en la forma T^a .

Estas ecuaciones pueden ser resumidas por la expresión:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} (kT_m^2 / \alpha) - b_{\alpha} (2kT_m) \quad (IV.36)$$

donde α es un índice mudo para τ , δ y ω ; y los valores de c_α y b_α para los tres métodos y para cinéticas de primero, segundo u orden intermedio, quedan expresados como:

$$c_\tau = 1.51 + 3(\mu_g - 0.42) \quad b_\tau = 1.58 + 1.2(\mu_g - 0.42) + \alpha/2 \quad (IV.37a)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42) \quad b_\delta = \alpha/2 \quad (IV.37b)$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42) \quad b_\omega = 1 + \alpha/2 \quad (IV.37c)$$

Los valores de orden de la cinética entre primero y segundo orden corresponden a $0.42 \leq \mu_g \leq 0.52$.

Para una cinética de primer orden, el factor de frecuencia se puede calcular por medio de la ecuación IV.16. Mientras que para una cinética de orden general, s puede evaluarse mediante la expresión:

$$I(t) = s n_0 \exp(-E/kT) \left[\frac{(b-1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' + 1 \right]^{-b/b-1} \quad (IV.38)$$

El factor de frecuencia está definido como:

$$s = s' n_0^{b-1} \quad (IV.39)$$

donde s' es el factor preexponencial cuyas dimensiones son $\text{cm}^{3(b-1)}\text{s}^{-1}$, n_0 es la concentración inicial de trampas llenas (cm^{-3}), y b es el orden de la cinética $1 \leq b \leq 2$.

La solución de la expresión entre paréntesis de la ecuación IV.38, es:

$$\frac{(b-1)s}{\beta} \int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/kT) dT + 1 = \frac{s b k T_m^2}{\beta E} \exp(-E/kT) \quad (IV.40)$$

De donde s, queda:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp(E/kT) [1 + (b-1)\Delta_m]^{-1} \quad (IV.41)$$

Esta expresión es igual a la ecuación que permite calcular s para cinética de primer orden (ecuación IV.16) multiplicada por una función de E y del orden de la cinética.

Método del punto de inflexión. Este método utiliza el hecho de que la segunda derivada de la intensidad TL con respecto a la temperatura es igual a cero en los puntos de inflexión de la curva TL. Aplicando la ecuación de Randall-Wilkins para la intensidad TL, los puntos de inflexión T_i son las raíces reales positivas de la ecuación:

$$(E/kT^4) \exp\left[\frac{2E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_i}\right)\right] - \left(\frac{3E}{kT_i^2 T_m^2}\right) \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_i}\right)\right] - \frac{2}{T_i^3} + \frac{E}{kT_i^4} = 0 \quad (IV.42)$$

Resolviendo la ecuación IV.42 se obtiene:

$$E = \frac{kT_m T_i}{(T_i - T_m)} \ln \frac{A}{Q} \quad (IV.43)$$

donde $Q = (T_i/T_m)^2$ y $A = 0.77$, para $T_i < T_m$ y 2.66 , para $T_i > T_m$.

El factor de frecuencia se determina mediante la ecuación:

$$s = \beta \left(\frac{N}{Y T} \right)_m \quad (IV.44)$$

donde:

$$N = E/kT \quad Y = e^{(-E/kT)} \quad (IV.45)$$

Método de Ajuste Numérico

Para llevar a cabo el ajuste numérico de los picos TL se considera, para primer orden y calentamiento lineal, la ecuación exacta

$$I(T) = A \exp \left[-E/kT - s/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right] \quad IV.46$$

y, para segundo orden, la aproximación propuesta por Mohan y Chen (Mohan and Chen, 1970)

$$I'(T_i) = \frac{e^{-E/kT_i}}{e^{-E/kT_m}} \left[\frac{1 + s' n_0 / \beta \int_{T_0}^{T_m} e^{-E/kT} dT}{1 + s' n_0 / \beta \int_{T_0}^{T_i} e^{-E/kT} dT} \right]^2 \quad IV.47$$

donde A es una constante, la cual se ajusta de tal manera que las intensidades máximas de las curvas experimental y teórica coincidan, T_0 es la temperatura inicial y T_m la temperatura del máximo. La integral $\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$ se evalúa por medio de la serie asintótica propuesta por Haake (Haake, 1957) obteniéndose:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \cong T e^{-E/kT} \sum_{n=1}^{\infty} \left| \frac{kT}{E} \right|^n (-1)^{n-1} n! \quad (IV.48)$$

donde n corresponde al número de intervalos de temperatura T_i considerados entre $0.9T_m$ y $1.1T_m$. Los picos se normalizan dividiendo cada I_i entre I_m para obtener las I'_i .

Posteriormente se calcula la suma de las diferencias entre las intensidades correspondientes

$$S_1 = \sum_{i=1}^N |(I'(T_i) - I_i)| / N \quad (IV.49)$$

donde $I'(T_i)$ es la intensidad normalizada de la curva teórica a la temperatura T_i .

Si S_1 es positiva, el valor de E se aumenta en un 10% de su valor original y si es negativa, se reduce en la misma proporción, repitiendo el proceso hasta que S_1 cambie de signo. Llegando a este punto, el porcentaje de variación de E se reduce al 5% y se repite el proceso, hasta que S_1 cambie de signo. Se reduce nuevamente el porcentaje de variación de E a la mitad y así sucesivamente hasta que la última corrección del valor de E sea menor de 0.1%.

Método de Deconvolución

La deconvolución es un método general que permite, en contraste con los métodos experimentales, el ajuste de una curva compleja con la ayuda de una computadora, como la suma de componentes elementales. Este método puede aplicarse también a curvas TL de varios picos.

La deconvolución presenta también la ventaja de que permite la evaluación simultánea de los parámetros de los picos TL sin ningún tratamiento térmico posterior. Además, con este método es posible la optimización de algunas características fundamentales de un sistema TL.

El principal problema que se presenta a dosis bajas para mejorar la razón señal a ruido es la substracción del fondo; y consecuentemente, para conseguir la máxima precisión en la evaluación del umbral de detección.

La deconvolución permite no sólo reducir la dosis mínima detectable hasta por un factor de 10, sino que también hace innecesaria una segunda lectura para evaluar el fondo que ha de restarse (fondo del equipo + fondo del dosímetro), lo que significa un considerable ahorro de tiempo. Además la

determinación completa de los picos, combinada con la dependencia sobre la calidad de la radiación (transferencia lineal de energía), hace posible también determinar los componentes del espectro de radiación.

Entre los diversos trabajos acerca de la deconvolución de la curva TL, el de Horowitz es de particular interés (Horowitz, et al., 1986a). En él, se asume que cada pico de la curva TL está descrito por la ecuación aproximada:

$$I_i = I_{mi} \exp \left[1 + \left(\frac{\Delta T_i E_i}{k T_{mi}^2} \right) - \exp \left(\frac{\Delta T_i E_i}{k T_{mi}^2} \right) \right] \quad (IV.50)$$

donde:

$$\Delta T_i = T - T_{mi}$$

E_i = energía de activación para el i-ésimo pico

T_{mi} = temperatura correspondiente a la máxima intensidad del i-ésimo pico

Se supone además, que todos los picos siguen una cinética de primer orden. la ecuación de la curva compuesta es:

$$Y(T) = \sum_i I_i(T) + A + B e^{(CT)} \quad (IV.51)$$

donde la suma se extiende sobre todos los picos que componen la curva TL. A, es una constante que depende del fondo del equipo y del fondo del dosímetro; y el término exponencial se refiere a la contribución TL en la región infrarroja. En general, si se obtienen $N(x_i, y_i)$ puntos experimentales con $i = 1, 2, \dots, N$, relacionados entre sí por una función Y con p parámetros $j = 1, 2, \dots, p$ y considerando x como la variable independiente. Se tiene:

$$Y(x) = f(x, a_1, a_2, \dots, a_p) = f(x, \vec{a}) \quad (IV.52)$$

El parámetro que se debe hacer mínimo es:

$$Q = \sum_i [Y_i - f(x_i, \vec{a})]^2 \quad (IV.53)$$

El cual corresponde a la solución de un sistema no lineal de grado p

$$\frac{\delta Q}{\delta \alpha_j} = \sum_i [Y_i - f(x_i, \vec{\alpha})] \frac{\delta f(x_i, \vec{\alpha})}{\delta \alpha_j} = 0 \quad (IV.54)$$

o

$$\phi_j(\vec{\alpha}) = \frac{\delta Q}{\delta \alpha_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (IV.55)$$

Para resolver este sistema, Horowitz usó el método iterativo de Newton-Rapson para un conjunto de ecuaciones no lineales. Este método se basa en la expansión de cada $\phi_j(\vec{\alpha})$ en series de Taylor alrededor del valor inicial α_0 atribuido al parámetro α , truncándola después del término de primer orden.

Este método resulta efectivo sólo si el valor inicial dado al parámetro $\vec{\alpha}$ es cercano a la solución real; en otra forma no existe convergencia.

Por el contrario, si se selecciona el método de la χ^2 sí existe convergencia, aunque muy lentamente. Horowitz hizo una modificación al método de Newton-Rapson insertando un parámetro $\alpha \gg 1$ y $\alpha \ll 1$ que corresponden respectivamente a los métodos de χ^2 y Newton-Rapson. Variando los valores de α en forma conveniente se puede obtener una convergencia óptima (Horowitz et al., 1986b).

La bondad de la deconvolución se puede estimar calculando el porcentaje de desviación entre los datos experimentales y los datos ajustados.

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{(Y_{fit} - Y_{exp})}{Y_{fit}} \quad (IV.56)$$

Aunque el valor más significativo esté dado por:

$$IFOAI = \frac{\sum |AY_i|}{A} \quad (IV.57)$$

donde la suma es sobre todos los canales y A es la integral de la curva ajustada.

Por este método se pueden estimar los valores de E_i para curvas de hasta ocho picos TL y se puede aplicar a curvas de formas muy complejas. Sin embargo, presenta los siguientes inconvenientes:

- El uso de una fórmula aproximada para describir la emisión TL (el único parámetro para cada pico es la energía de activación del nivel de atrapamiento correspondiente).

- La necesidad de algunas características de los picos como T_{m_i} e I_{m_i} que algunas veces son difíciles de estimar.

- La estricta conexión entre la convergencia del ajuste y la elección de los parámetros iniciales de los cuales depende el método de Newton-Rapson.

Partiendo de la misma descripción física usada por Horowitz se puede aplicar la técnica de deconvolución a curvas TL complejas como la expresada por la ecuación IV.51, donde cada componente está descrita por la ecuación correspondiente a un pico TL de orden general (Chen, 1984).

$$I_i(T) = s'_i n_{0i}^{b_i} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \left[1 + \frac{s'_i (b_i-1) n_{0i}^{(b_i-1)}}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_i}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b_i}{b_i-1}} \quad (IV.58)$$

donde:

$s'_i =$ factor pre-exponencial, $cm^{3(b_i-1)} s^{-1}$

$b_i =$ orden de la cinética

$n_{0i} =$ concentración de electrones atrapados inicialmente (cm^{-3})

E_i = energía de activación (eV)

Aunque esta fórmula no es aplicable al caso de primer orden ($b = 1$) porque sería divergente, se puede considerar el límite cuando $b \rightarrow 1$ entre los valores posibles de b .

La integral que aparece en la ecuación IV.58 puede ser calculada o bien ser aproximada por una serie asintótica (Haake, 1957).

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \sim \left[T' \exp(-E/kT') \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT'}{E} \right)^n \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \right]_{T_0}^T \quad (IV.59)$$

Basándose en la ecuación IV.51 se aplica el método de los mínimos cuadrados, para lo cual se puede aplicar la subrutina MINUIT; con lo que es posible buscar el mínimo de una función multidimensional haciendo mínima la χ^2 de la siguiente relación:

$$\sigma^2 = \sum_T \frac{[Y(T)_{\text{exp}} - Y(T)]^2}{\sigma^2(T)} \quad (IV.60)$$

donde:

$Y(T)_{\text{exp}}$ = valor experimental de la intensidad TL a la temperatura T

$Y(T)$ = valor esperado para $Y(T)_{\text{exp}}$

$\sigma^2(T)$ = valor esperado de la varianza

En virtud de que los datos experimentales se ajustan a una distribución de Poisson con media $\mu > 10$, ésta se puede aproximar a una gaussiana y por lo tanto es posible aplicar el método de los mínimos cuadrados. Entonces la varianza se puede expresar como:

$$\sigma^2(T) = Y(T) \quad (IV.61)$$

Una representación gráfica se puede obtener graficando la función:

$$X(T) = \frac{Y(T)_{\text{exp}} - Y(T)}{Y^{1/2}(T)} \quad (IV.62)$$

La cual es una variable normal con un valor esperado de cero y una desviación estándar de uno.

Esta técnica tiene como ventajas las siguientes:

- Es posible estimar todos los parámetros de los picos en la curva TL, incluso el orden de la cinética, usando la fórmula general que describe el proceso físico.

- No se requiere un conocimiento previo de los parámetros geométricos de los picos.

- Aunque existe una limitación en el número de picos que pueden ser analizados (ocho), éste es suficiente para la mayoría de los materiales TL.

Las limitaciones de la técnica se deben a las suposiciones efectuadas para describir el fenómeno físico, tales como considerar que la curva TL es una combinación lineal de componentes individuales, suponer que todos los coeficientes de ponderación son iguales a la unidad y que no existe correlación entre la desocupación de un nivel determinado de atrapamiento y la transferencia a otro nivel.

PARTE II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO V EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

Introducción

Materiales y métodos

Fluoruro de litio activado con magnesio y titanio (LiF:Mg,Ti)

Fluoruro de litio activado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P)

Fluoruro de calcio activado con disprosio (CaF₂:Dy)

Fluoruro de calcio activado con tulio (CaF₂:Tm)

Sulfato de calcio activado con disprosio (CaSO₄:Dy)

Sulfato de calcio activado con tulio (CaSO₄:Tm)

Sulfato de bario activado con disprosio (BaSO₄:Dy)

Sulfato de bario activado con europio (BaSO₄:Eu)

Oxido de aluminio activado con carbono (α -Al₂O₃:C)

Oxido de berilio (BeO)

Introducción

En este capítulo, se describen los materiales estudiados, las fuentes de radiación y los equipos de lectura y de registro utilizados; así como los procedimientos seguidos para caracterizar los materiales en forma general.

Posteriormente, se detallan los experimentos realizados y los resultados obtenidos en cada uno de los materiales empleados.

Materiales y métodos

Los materiales termoluminiscentes (TL) incluidos en este estudio, y que se prepararon en el laboratorio fueron los siguientes:

- Fluoruro de litio activado con magnesio y titanio (LiF:Mg,Ti)
- Fluoruro de litio activado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P)
- Fluoruro de calcio activado con disprosio (CaF_2 :Dy)
- Fluoruro de calcio activado con tulio (CaF_2 :Tm)
- Sulfato de calcio activado con disprosio (CaSO_4 :Dy)
- Sulfato de calcio activado con tulio (CaSO_4 :Tm)
- Sulfato de bario activado con disprosio (BaSO_4 :Dy)
- Sulfato de bario activado con europio (BaSO_4 :Eu)

Así como, los materiales TL comerciales siguientes:

- Oxido de aluminio activado con carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:C), de la compañía Victoreen, EUA
- Oxido de berilio (BeO), de la Brush Berillium Co., EUA y
- LiF:Mg,Ti (TLD-100) de la compañía Harshaw, EUA, para comparación

Las fuentes de radiación utilizadas fueron:

- Irradiador Vickrad 220 (5.9TBq de ^{60}Co ; 235Gy·h⁻¹)
- Irradiador Victoreen 64-764 (2.7GBq de ^{137}Cs ; 2.6mGy·h⁻¹)
- Irradiador beta patrón secundario PTB (1850MBq de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$;

475 $\mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ a 30cm; 74MBq de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; 157 $\mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ a 30cm)

- Acelerador de electrones para usos médicos
- Láser UV, LSI VSL-337; 337nm, 3mW, 175 μJ

Las lecturas TL se realizaron usando un analizador TL Harshaw 4000 conectado a una PC. La figura V.1 muestra el diagrama a bloques de un equipo lector de TL. Tanto la señal TL como la temperatura fueron digitalizadas por medio de dos canales de una *interface* RC 232C. El *software* ejecuta las siguientes acciones:

- Forma las curvas TL, las muestra en la pantalla y las imprime en papel
- Almacena los datos en discos flexibles
- Resta el fondo a una señal para obtener la emisión TL neta
- Calcula la integral de partes preseleccionadas de la curva TL (regiones de interés)

Todas las lecturas se realizaron en atmósfera de N_2 , integrando la señal entre la temperatura ambiente y 300°C para todos los materiales excepto para el LiF:Mg,Cu,P para el cual se integró hasta 240°C con una velocidad de calentamiento de 10K $\cdot\text{s}^{-1}$ durante 30s.

Los espectros de emisión TL se midieron con un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer 650-10S con el obturador de excitación cerrado para suprimir la luz de excitación, al cual se le acopló un sistema de calentamiento por resistencia eléctrica con control de temperatura mediante un controlador WEST Modelo 2800 con una velocidad de calentamiento de 28K $\cdot\text{min}^{-1}$.

Los espectros de excitación de las muestras, tanto irradiadas como sin irradiar, se determinaron con el mismo espectrofotómetro Perkin-Elmer 650-10S excitando con luz de diferentes longitudes de onda entre 200 y 600nm proveniente de una lámpara de Xenón de 150W, de emisión continua.

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo $\lambda - 5$ el cual está equipado con dos lámparas; una de Tungsteno-Halógeno y otra de Deuterio, lo que permite determinar el espectro de absorción de sólidos, en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 900nm.

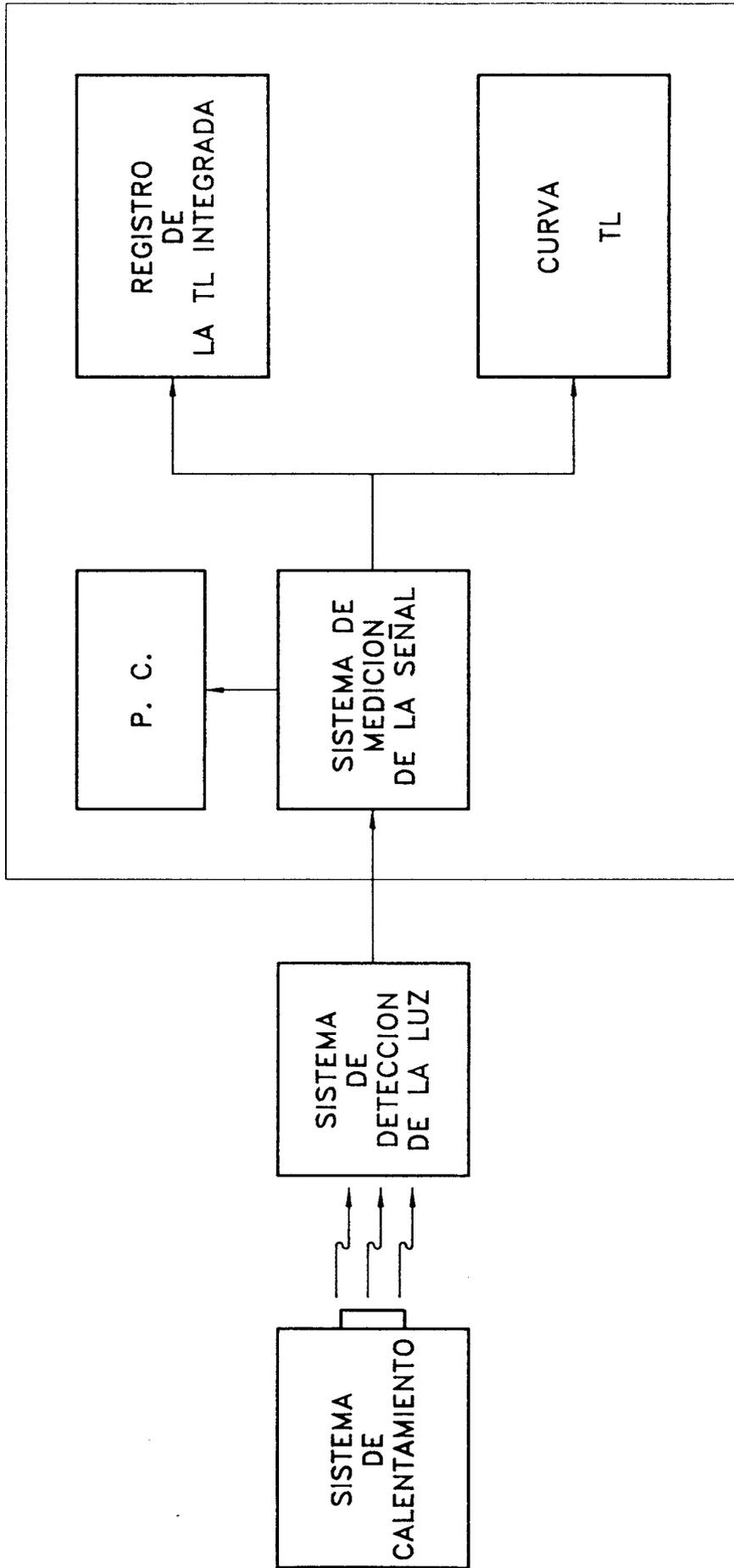


FIG. V.1 DIAGRAMA A BLOQUES DE UN EQUIPO LECTOR DE TL TÍPICO.

En los casos en que se determinó la vida media de los iones Eu^{2+} se utilizó un sistema de detección y medición como el que se muestra esquemáticamente en la figura V.2. En este caso la fuente de excitación fue un láser pulsado de N_2 modelo LN 120C, debido a que la longitud de onda de su luz emitida ($\lambda = 337\text{nm}$) está dentro de la región del espectro electromagnético en que se presenta la banda de absorción de baja energía de los iones de Eu^{2+} en sólidos; lo que permite observar el tipo de fenómenos que resultan de interés para el presente trabajo.

En el sistema de la figura V.2, la luz emitida por la muestra es detectada por un tubo fotomultiplicador (TFM) Hamamatsu modelo R 943-03 después de haber sido seleccionada por medio de un monocromador de 0.45m de distancia focal con la configuración de Czerny-Turner. De esta manera, la señal proveniente del TFM es procesada en un módulo integrador marca PAR modelo 165, conectado a un sistema promediador (*BOXCAR*) marca PAR modelo 162 y/o por medio de un osciloscopio marca Tektronix modelo 446.

Cuando se realizan este tipo de mediciones debe tenerse especial cuidado en evitar posibles distorsiones de la señal que se intenta estudiar (Muñoz, 1988). Dichas distorsiones se originan por la respuesta RC del sistema de medición. La capacitancia, C , tiene su contribución más importante en los cables; mientras que la resistencia, R , está asociada con la resistencia total del circuito; es decir, aquella compuesta por la resistencia intrínseca de los cables de conexión y por la resistencia interna del osciloscopio o del *boxcar*.

El estudio de la variación de la vida media de las emisiones características del Eu^{2+} como función de la temperatura, se realizó mediante el uso de un sistema de refrigeración de baja temperatura, *criostato*, marca Air-Products modelo CS-202 el cual, equipado con un sistema de control de temperatura, permitió realizar el experimento a 17K.

Los materiales TL se prepararon usando los métodos reportados en el capítulo II.

Previamente a su uso, los materiales TL fueron sometidos al tratamiento térmico de borrado específico para cada uno de ellos. Estos tratamientos térmicos se detallan en la tabla V.1.

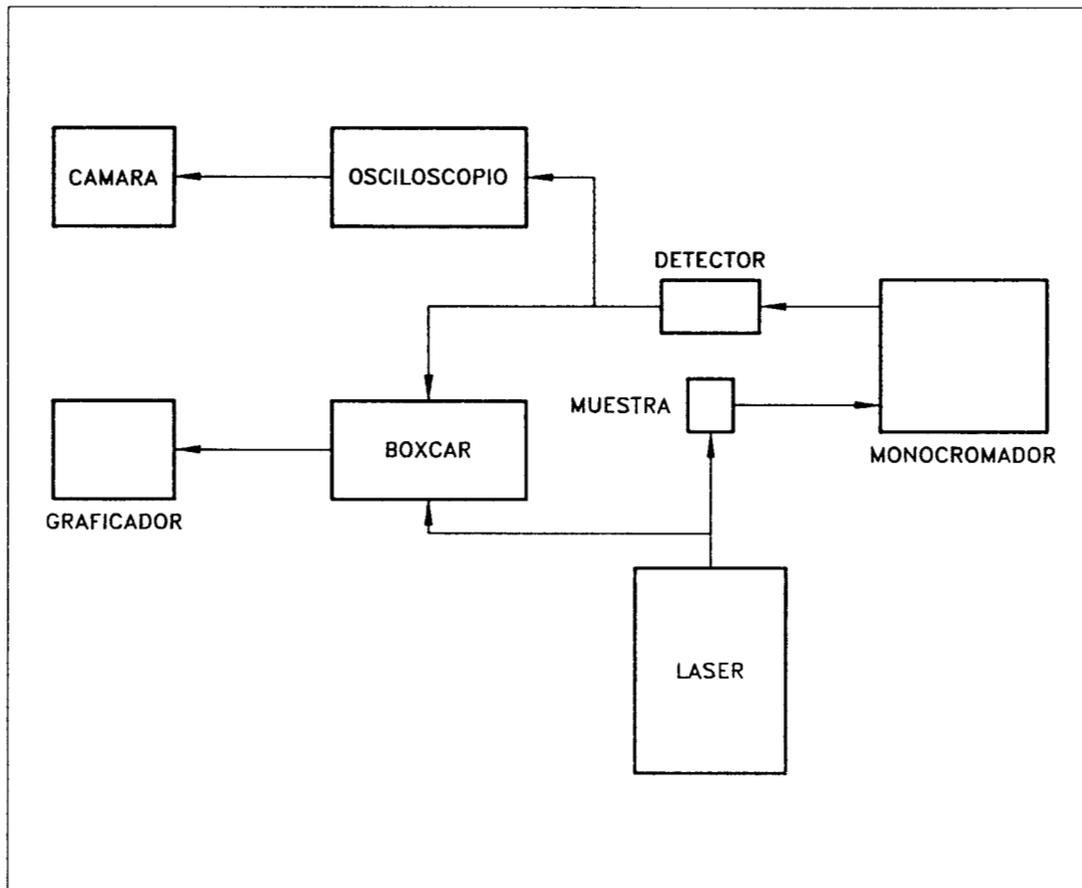


FIG. V.2 SISTEMA DE DETECCION Y MEDICION USADO PARA DETERMINAR LA VIDA MEDIA DE LOS IONES Eu^{2+} EN $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$.

**TABLA V.1 TRATAMIENTOS TERMICOS DE BORRADO ESPECIFICOS
PARA CADA MATERIAL TL**

Material TL	Tratamiento térmico de borrado	Referencia
TLD-100	400°C; 1h seguido de 100°C;2h	Cameron et al., 1968b
LiF:Mg,Ti	380°C; 1h	Azorín et al., 1992
LiF:Mg,Cu,P	240°C; 10min	Azorín et al., 1990
CaF ₂ :Dy	500°C; 1h	Azorín, 1984
CaF ₂ :Tm	400°C; 1h	Azorín et al., 1989a
CaSO ₄ :Dy	300°C; 30min	Azorín and Furetta, 1989
CaSO ₄ :Tm	300°C; 30min	Horowitz, 1984
BaSO ₄ :Dy	300°C; 30min	Serrano et al., 1992
BaSO ₄ :Eu	400°C; 1h	Azorín et al., 1991
Al ₂ O ₃ :C	800°C; 30min	Azorín et al., 1993a
BeO	650°C; 30min	Cruse and Gammage, 1975

La sensibilidad relativa se determinó, en cada caso, irradiando simultáneamente muestras del material estudiado y de TLD-100 a una dosis de 100mGy de ^{60}Co .

La respuesta TL en función de la dosis se obtuvo irradiando muestras del material TL a diferentes dosis de radiación gamma, partículas beta, electrones acelerados o luz ultravioleta, según el caso. En todos los casos, cada punto experimental se obtuvo del promedio de por lo menos cinco lecturas.

Para determinar el desvanecimiento, se irradiaron muestras del material en estudio a una dosis de 100mGy y se guardaron protegidos de la luz, tanto a temperatura ambiente como, en algunos casos, a 37°C y 60°C en una cámara climática

Los parámetros TL se determinaron por alguno o algunos de los métodos desarrollados en el capítulo III.

En seguida se detallan los experimentos realizados y los resultados obtenidos para cada uno de los materiales estudiados.

Fluoruro de litio activado con magnesio y titanio (LiF:Mg,Ti)

La curva termoluminiscente (curva TL) del LiF:Mg,Ti mostrada en la figura V.3, presenta cinco picos que corresponden a los picos II, III, IV, V y VI de una curva TL típica del LiF:Mg,Ti de siete picos. Los máximos aparecieron a 453, 483, 493, 503 y 523K respectivamente, los cuales, en principio, pueden corresponder cada uno a una o más trampas. Una cuestión de considerable importancia para dosimetría es el grado de universalidad de la curva TL en las diversas preparaciones de LiF:Mg,Ti. Algunos autores (Fairchild et al., 1978) han observado hasta once picos en la curva TL; además han encontrado, al analizar la curva por métodos numéricos, que los picos III y V en realidad están compuestos por dos picos que se superponen.

Con el propósito de determinar el orden de la cinética, la energía de activación y el factor de frecuencia se llevó a cabo la deconvolución de la curva TL para aislar, por métodos numéricos, los cinco picos observados experimentalmente, ajustando la curva TL a una ecuación de orden general

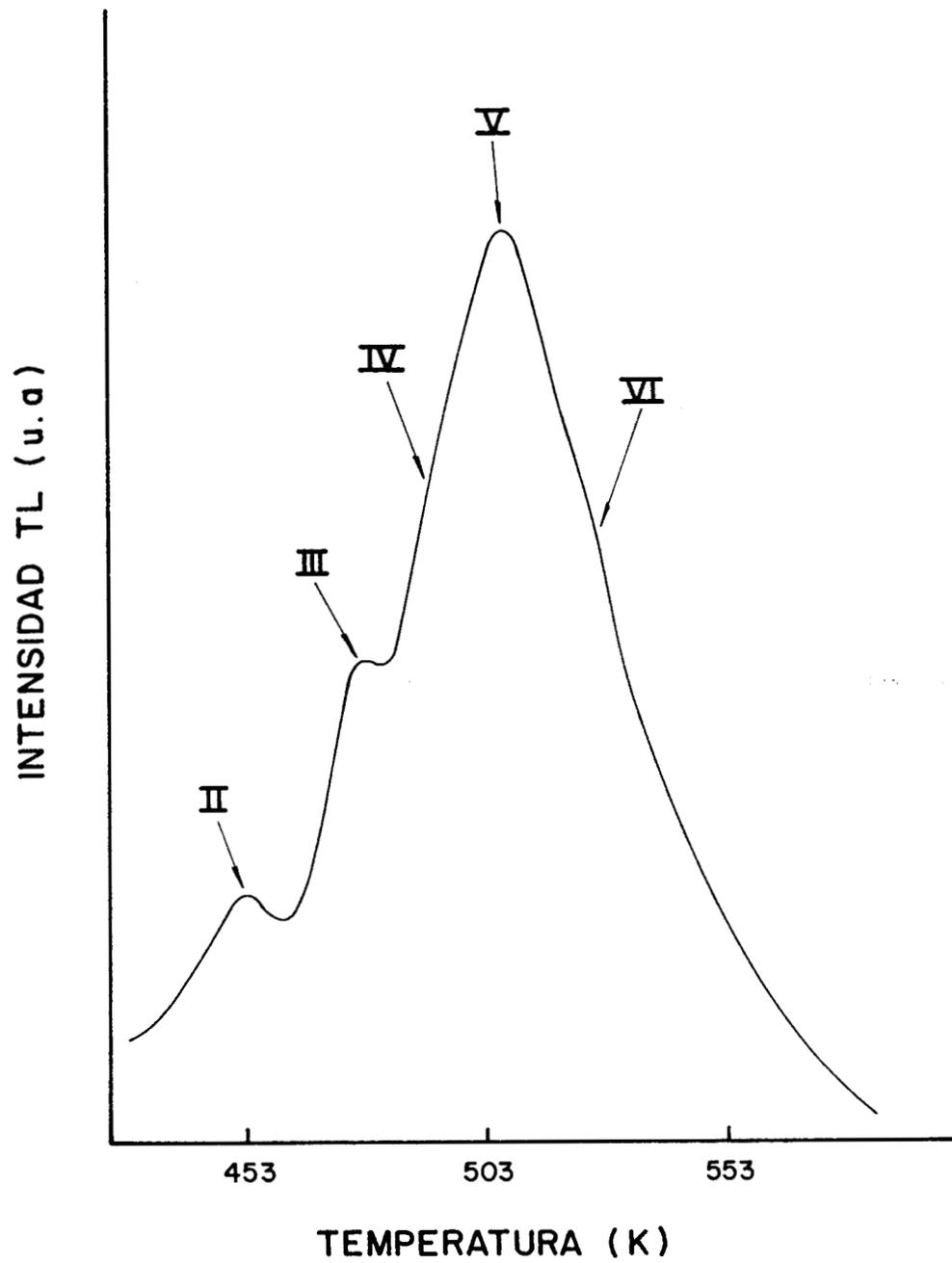


FIG. V.3 CURVA TL DEL LiF:Mg, Ti, OBTENIDA AL IRRADIARLO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

(Azorín et al., 1992). La bondad del ajuste se comprobó mediante el cálculo del nivel de probabilidad correspondiente a χ^2 mayor que el valor experimental. La tabla V.2 presenta los resultados de aplicar el método de deconvolución para obtener los parámetros cinéticos.

Se observó también que la estructura de la curva TL depende de las concentraciones de Mg y de Ti. En la figura V.4 se muestran las curvas TL obtenidas para una concentración fija de Mg, al variar la concentración de Ti en LiF:Mg,Ti. Se observa que el contenido de Ti altera la población relativa de trampas en los picos TL, lo que sugiere que el Ti también está implicado en la formación de trampas y centros luminiscentes, y no sólo el Mg^{2+} . En un principio se creía que el Mg^{2+} era el responsable de la formación de trampas y el Ti de centros luminiscentes ya que desde hace mucho tiempo se estableció que el Mg^{2+} está relacionado con las propiedades de atrapamiento del LiF:Mg,Ti (Schulman, 1965). Más adelante se demostró que la introducción de Ti no sólo aumenta la eficiencia sino que estabiliza algunas propiedades del material (Jasinska et al., 1969).

La sensibilidad relativa se determinó irradiando simultáneamente muestras de LiF:Mg,Ti y de TLD-100 con radiación gamma de ^{60}Co a una dosis de 100 mGy, resultando ésta de 1.5.

La respuesta en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co mostrada en la figura V.5, resultó lineal en el intervalo de $1\mu Gy$ hasta 10Gy. A partir de este punto, la respuesta se hace supralineal. La figura V.6 muestra la respuesta de este mismo material a electrones acelerados, misma que resultó lineal entre 4Gy y 1kGy.

El desvanecimiento fue del orden del 3% en un mes tanto a temperatura ambiente como a $37^{\circ}C$ y aproximadamente 40% a una temperatura de $60^{\circ}C$.

El espectro de emisión TL muestra una banda en 420nm para todos los picos TL observados a temperatura ambiente (ver figura V.7). Diversos autores (Crittenden, et al., 1974; Vaughan and Miller, 1970) han reportado diferentes valores para la emisión principal del LiF:Mg,Ti (TLD-100), comprendidos todos entre 400 y 430nm.

TABLA V.2 PARAMETROS CINETICOS DEL LiF:Mg,Ti DETERMINADOS POR EL METODO DE DECONVOLUCION

Pico	Temperatura (K)	Orden de la cinética	E(eV)	s(s ⁻¹)
II	453	1.25 ± 0.05	0.88 ± 0.03	(2.3 ± 1.9) × 10 ¹⁰
III	483	1.10 ± 0.08	1.66 ± 0.05	(1.6 ± 1.5) × 10 ¹⁵
IV	493	1.82 ± 0.05	1.80 ± 0.01	(0.78 ± 0.70) × 10 ¹⁵
V	503	1.01 ± 0.02	1.72 ± 0.04	(1.2 ± 1.3) × 10 ¹⁶
VI	523	1.19 ± 0.03	1.70 ± 0.10	(0.19 ± 0.06) × 10 ¹⁵

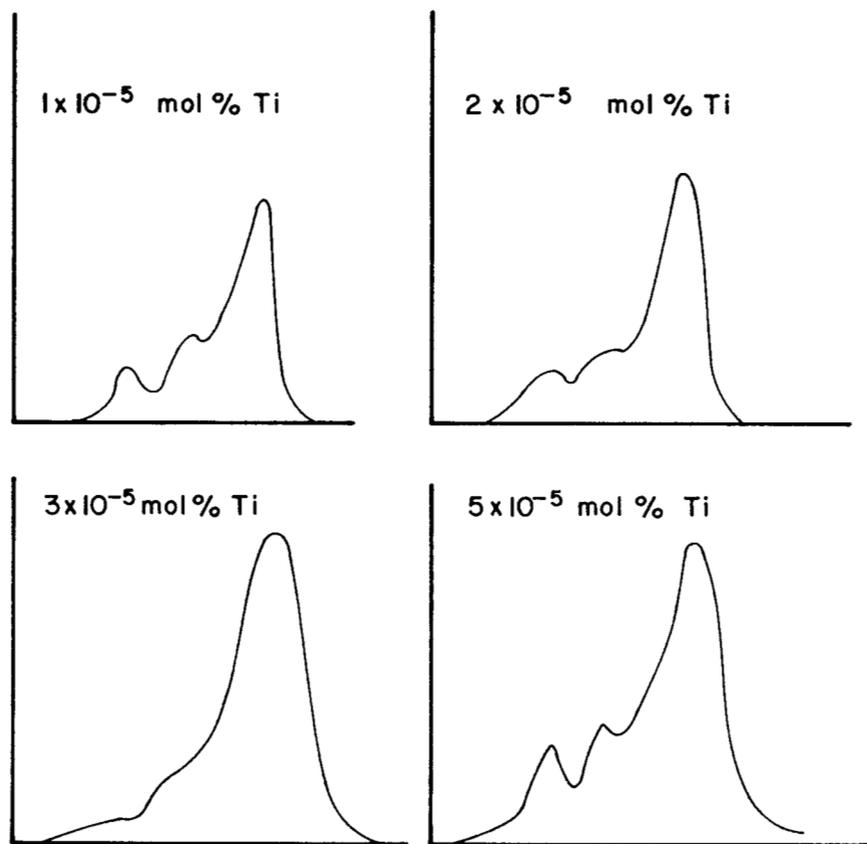


FIG. V.4 CURVAS TL DE LiF:Mg, Ti, OBTENIDAS PARA UNA CONCENTRACION FIJA DE Mg Y CONCENTRACIONES VARIABLES DE Ti.

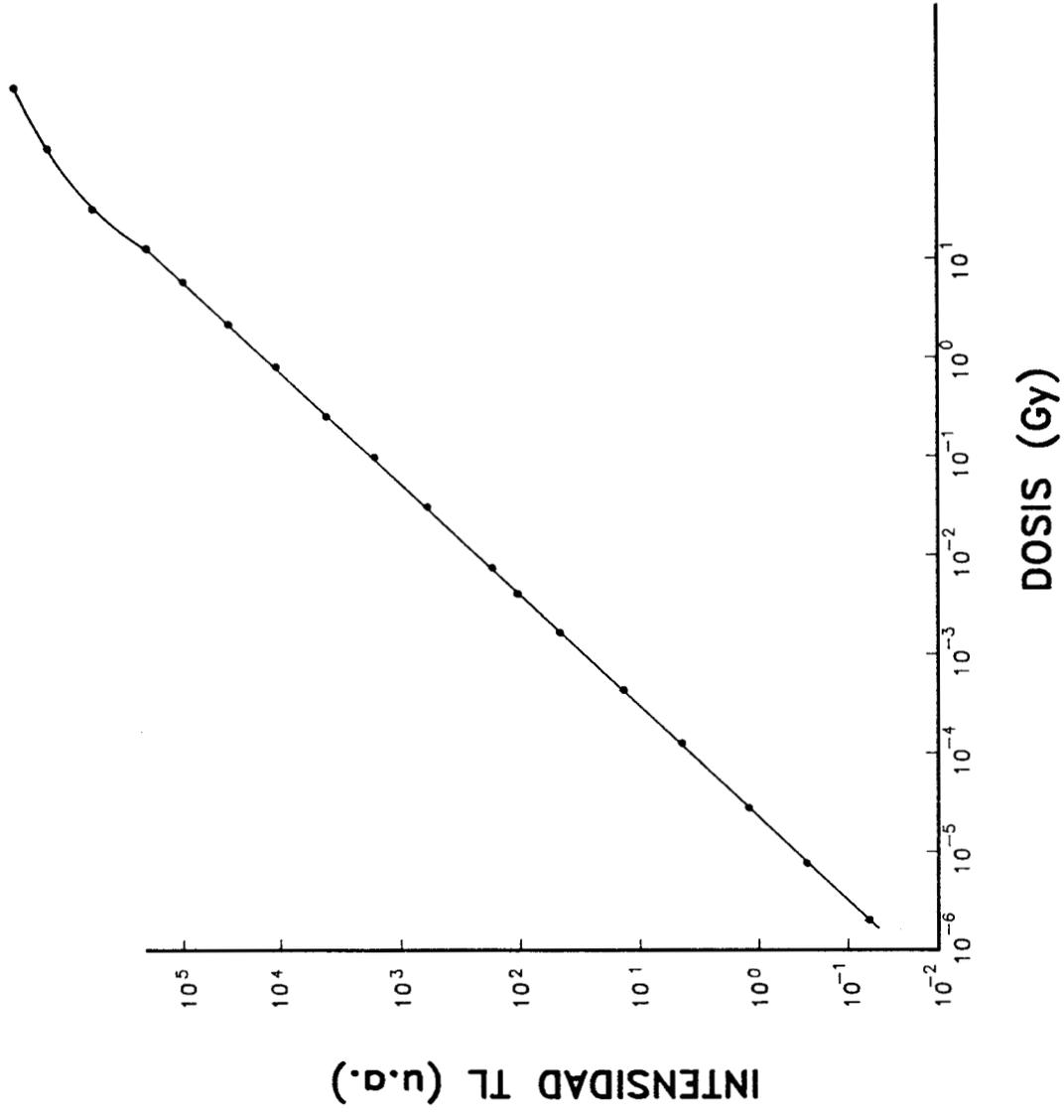


FIG. V.5 RESPUESTA TL DEL LiF:Mg,Ti EN FUNCION DE LA DOSIS DE ^{60}Co .

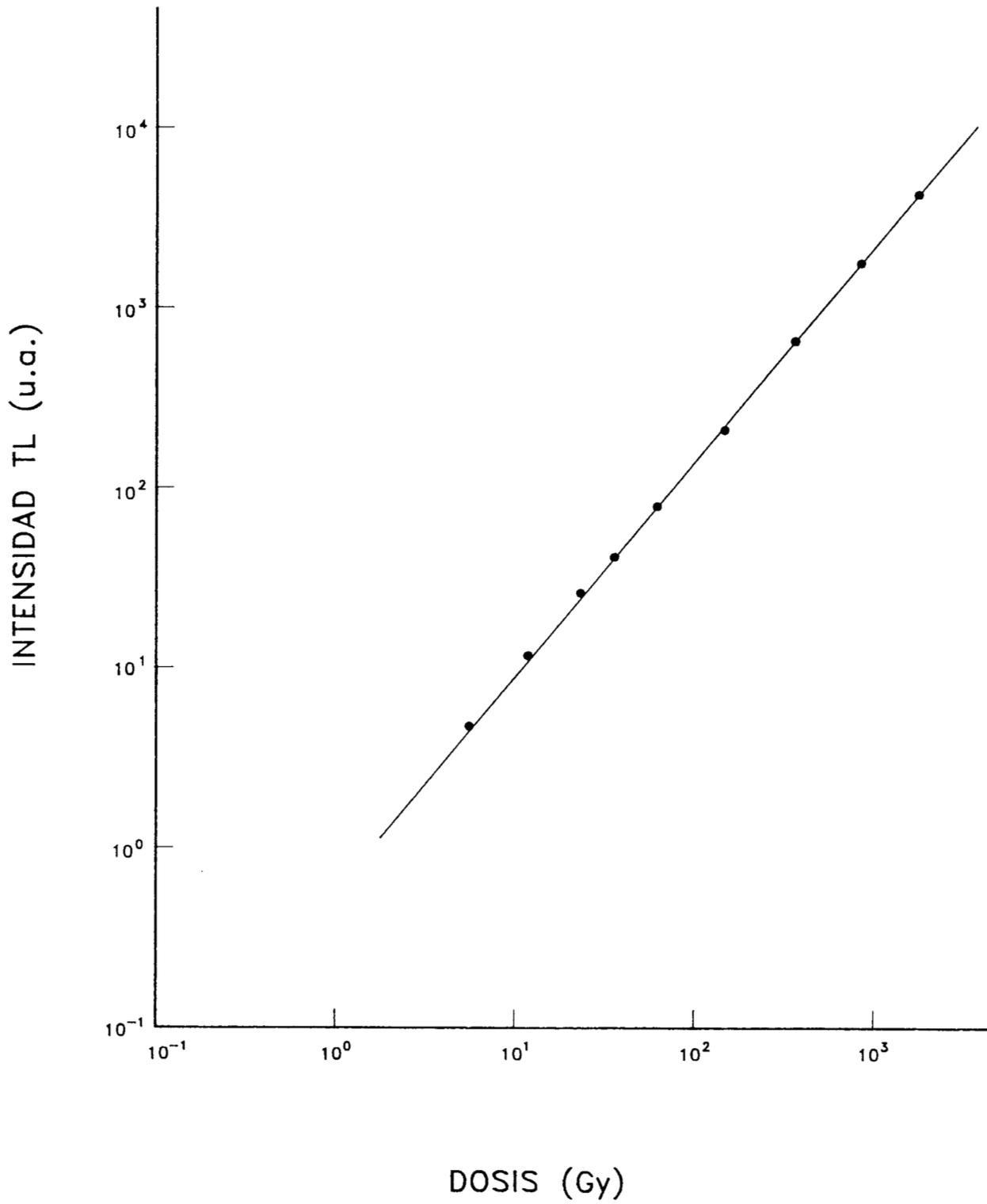


FIG. V.6 RESPUESTA TL DEL LiF: Mg, Ti. EN FUNCION DE LA DOSIS DE ELECTRONES ACELERADOS DE 6MeV.

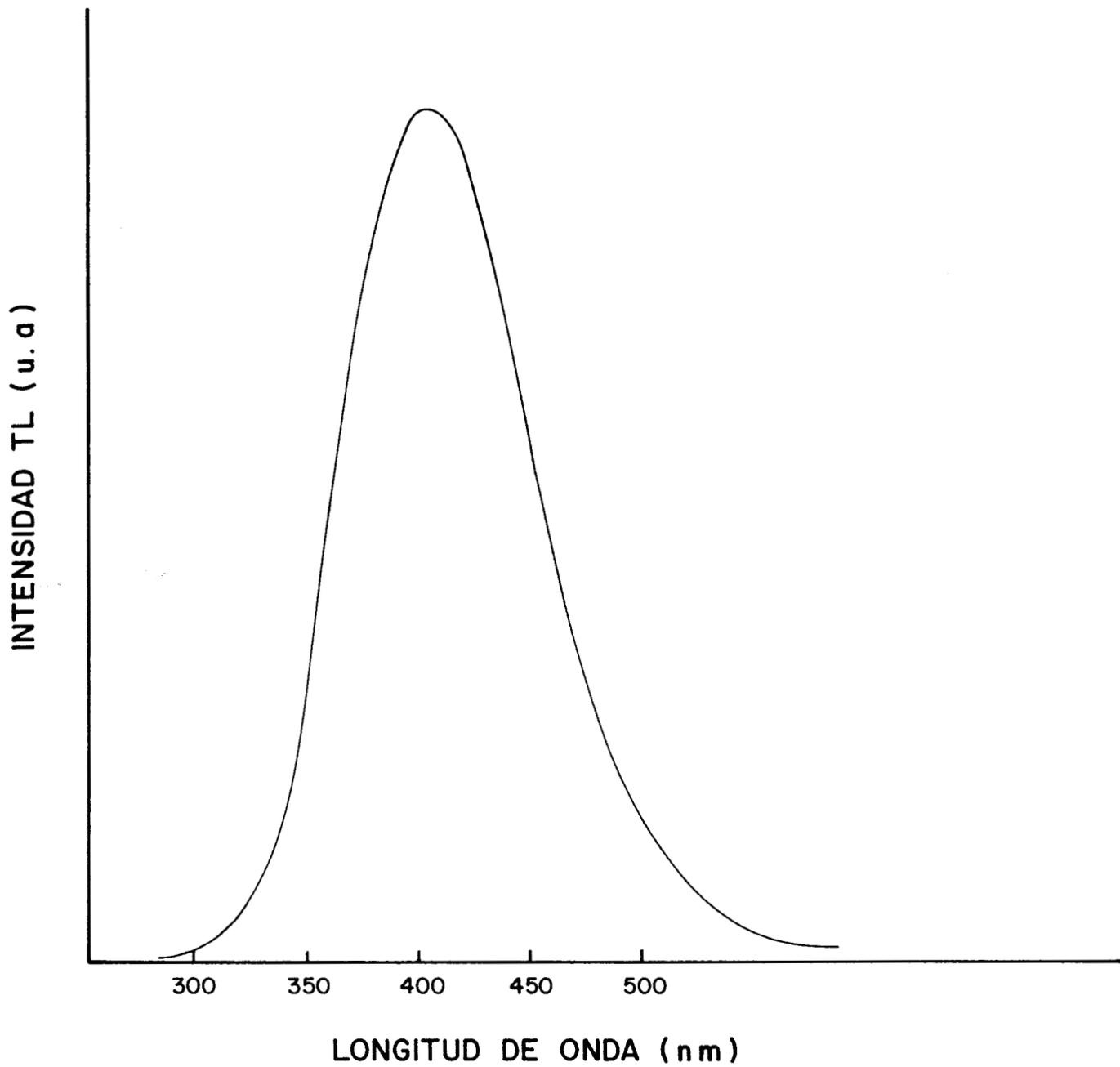


FIG. V.7 ESPECTRO DE EMISION TL DEL LiF:Mg, Ti.

El espectro de absorción de las muestras irradiadas, mostrado en la figura V.8, presenta bandas de absorción a 225 y 310nm, las cuales pueden ser atribuidas a los iones Mg^0 y Mg^+ respectivamente (Rogalev et al., 1990) lo que indica que el Magnesio se transforma de su forma original Mg^{2+} a los iones reducidos Mg^0 y Mg^+ durante el proceso de irradiación.

El espectro de excitación del material sin irradiar (figura V.9a) muestra un pico a 220nm y una banda ancha alrededor de 420nm la cual parece estar constituida por varias bandas traslapadas. La banda de excitación a 220nm se identifica con la banda de absorción de los centros Z_3 (Jain and Kathuria, 1978). Con la irradiación, el espectro de excitación sufre un cambio drástico, presentando máximos alrededor de 425 y 470nm (figura V.9b).

Fluoruro de litio activado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P)

La curva TL del LiF:Mg,Cu,P presentó cuatro picos a las temperaturas de 425, 460, 480 y 500K. Los picos I y III están bien definidos, mientras que los picos II y IV se observan como bordes a ambos lados del pico III como puede verse en la figura V.10.

Este material presentó una respuesta lineal en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co en el intervalo de $100\mu Gy$ hasta 100Gy (ver la figura V.11) y resultó 25 veces más sensible que el TLD-100. Así mismo, se observó un desvanecimiento de aproximadamente 13% durante un mes, a temperatura ambiente. La figura V.12 muestra la respuesta TL en función de la dosis de partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ la cual resultó lineal en el intervalo de $50\mu Gy$ a 10Gy.

Con el propósito de determinar los parámetros TL, fue necesario primero aislar los picos. Para aislar el pico III se aplicó el método de borrado térmico del pico de baja temperatura (Hoogenstraaten, 1958). Con el objeto de seleccionar el tratamiento térmico óptimo, las muestras se calentaron a diferentes temperaturas en el intervalo de 373 a 463K. Así, se seleccionó un calentamiento a 413K durante 10 min. de tal manera que las trampas que producen los picos de temperaturas inferiores a 473K fueron completamente vaciadas.

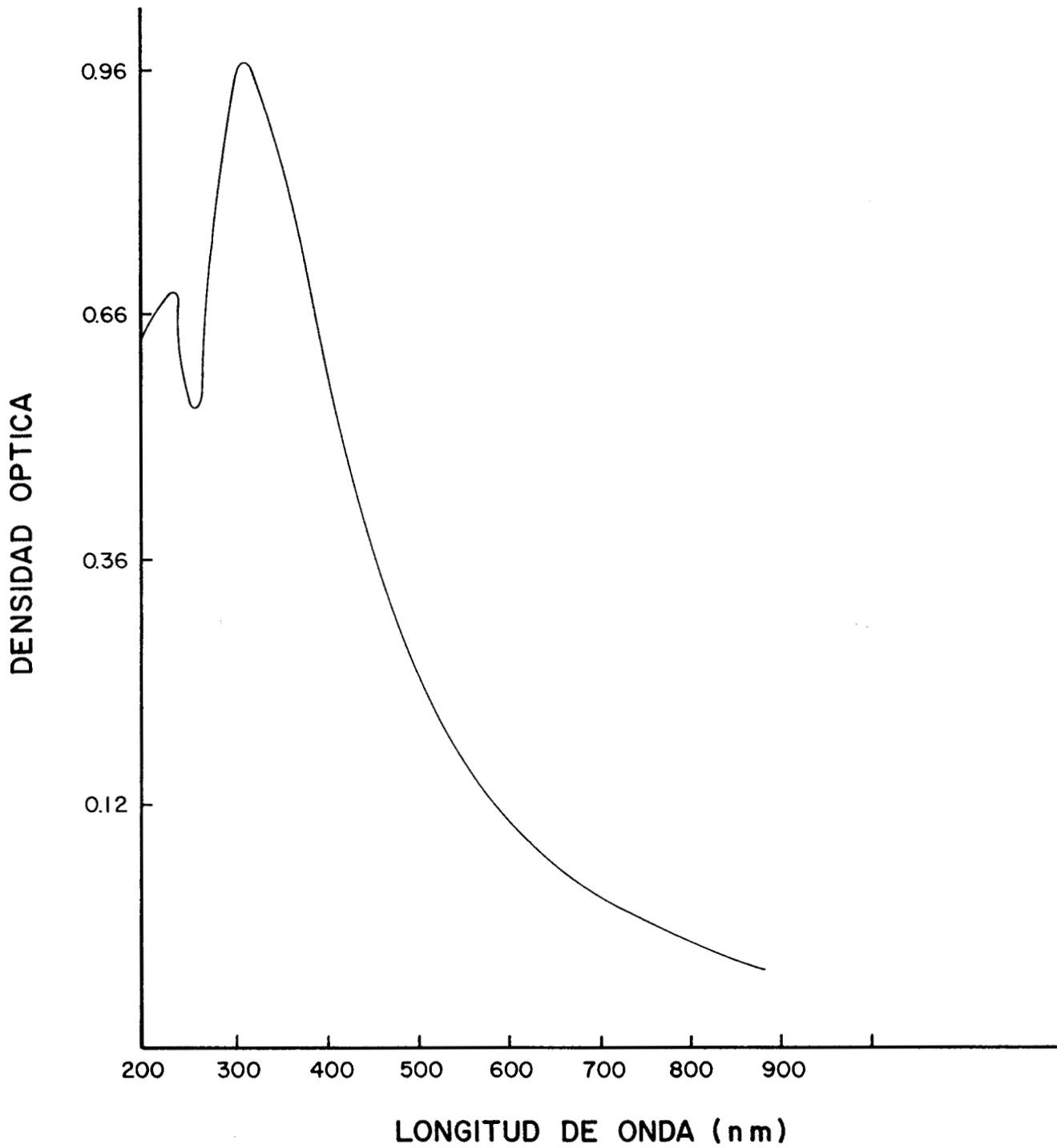


FIG. V.8 ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA DEL LIF:Mg, TI IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

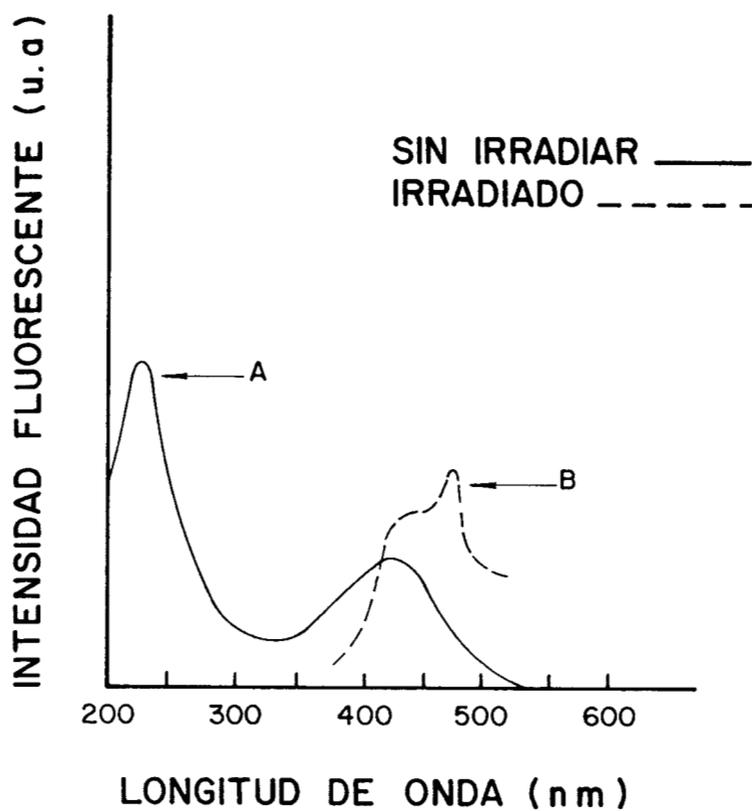


FIG. V.9 ESPECTRO DE EXCITACION DEL LIF:Mg, Ti:

a) SIN IRRADIAR b) IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

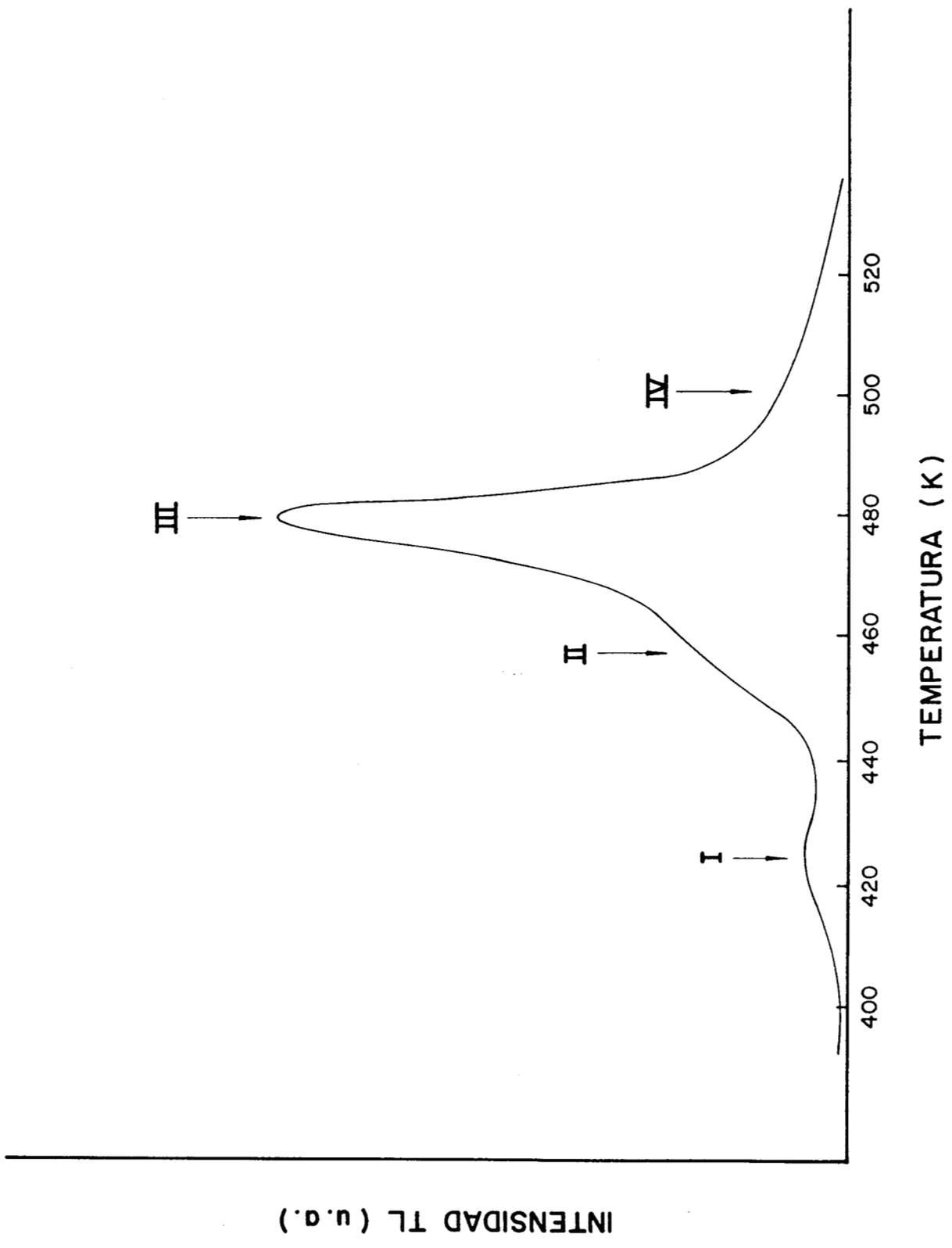


FIG. V.10 CURVA TL DEL LiF:Mg, Cu, P, IRRADIADO CON RADIACIONES GAMMA DE ^{60}Co .

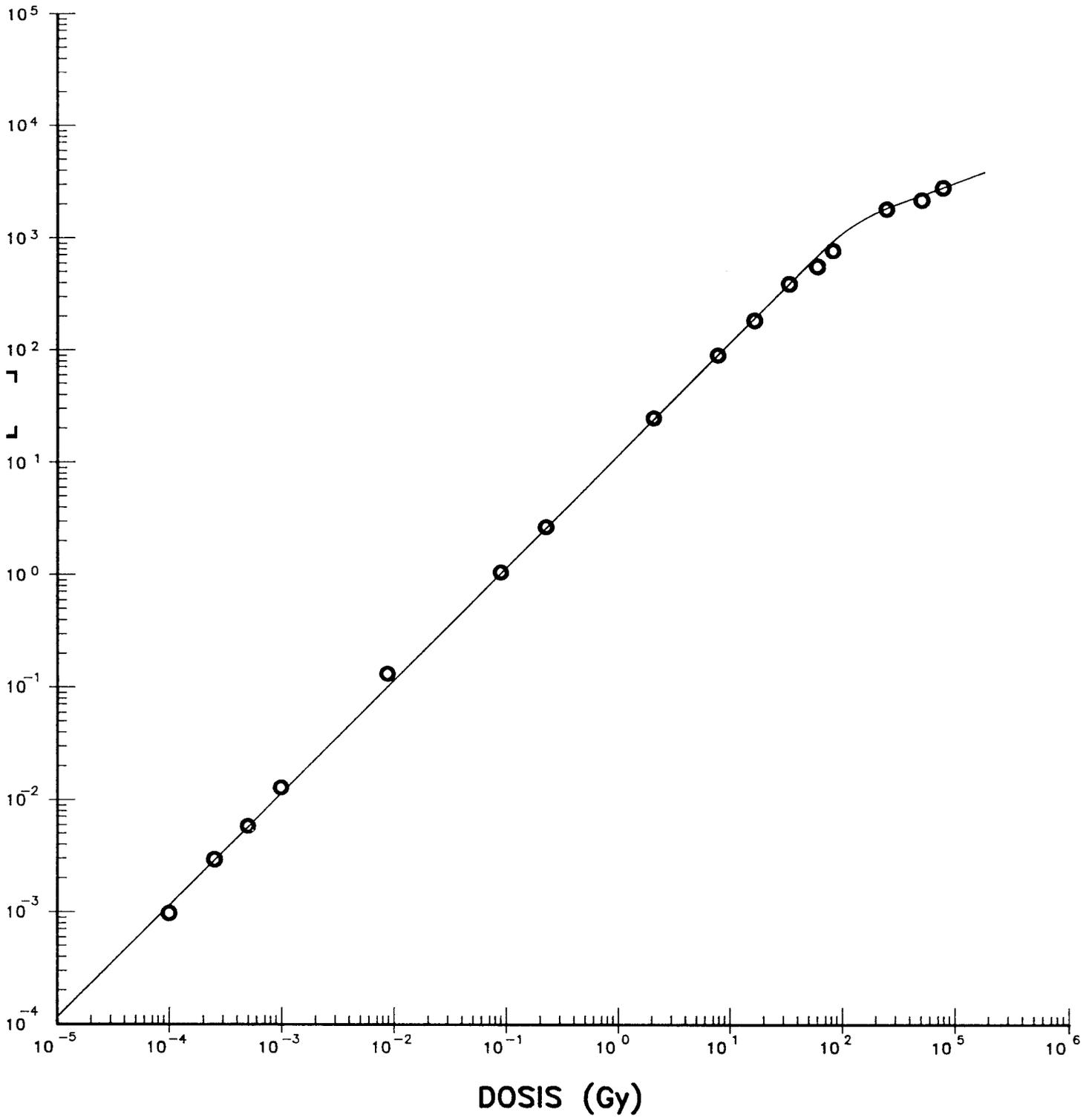


FIG. V.11 RESPUESTA TL DEL LiF:Mg,Cu,P EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

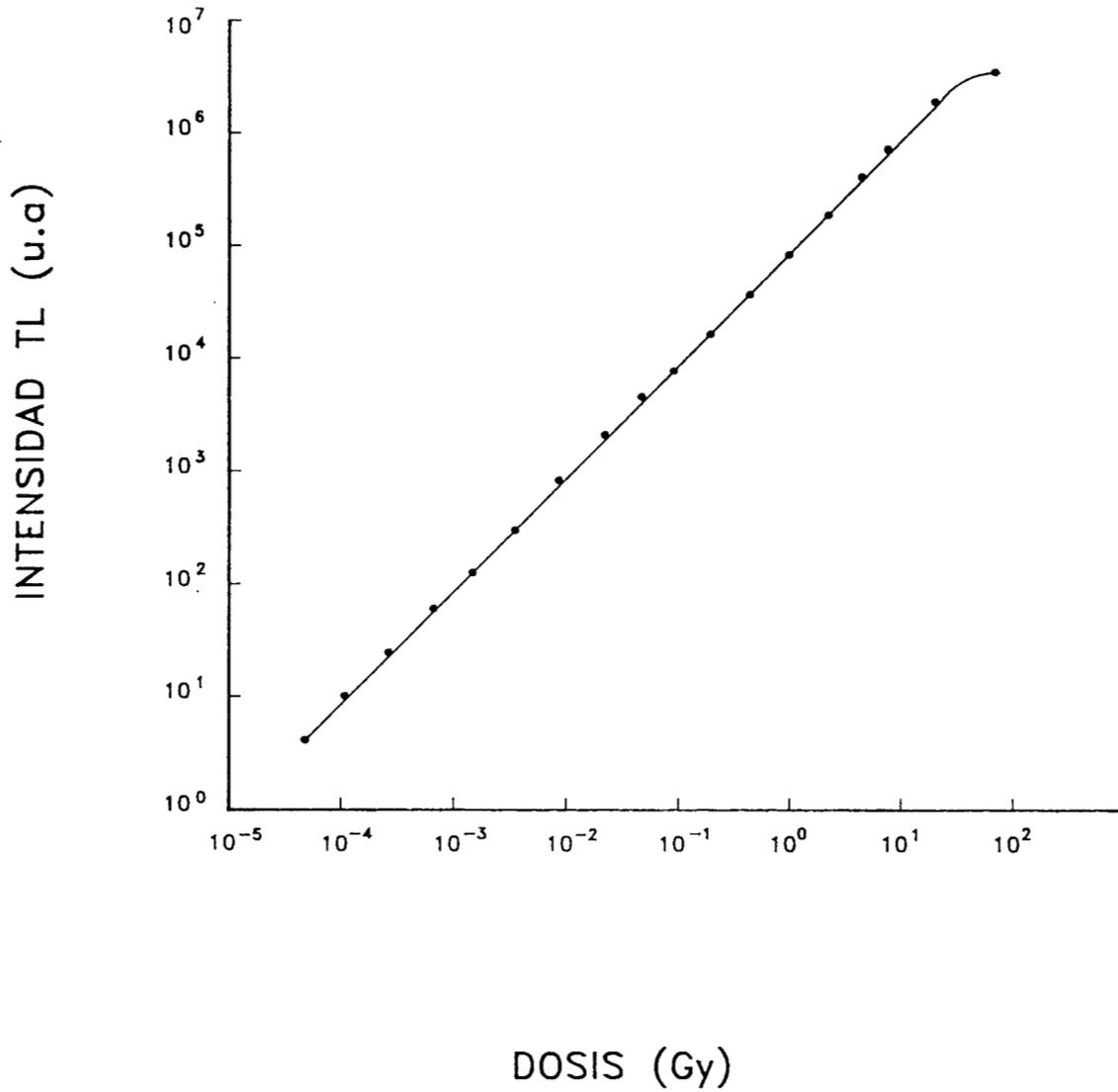


FIG. V.12 RESPUESTA TL DEL LiF:Mg, Cu, P EN FUNCION DE LA DOSIS DE PARTICULAS BETA DE $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

El orden de la cinética se estimó por medio de los factores de simetría de Chen (Chen, 1969) y de Balarin (Balarin, 1975). Los valores de estos factores para los picos I y III (0.44 ± 0.01 y 0.43 ± 0.01 , Chen ; 0.782 y 0.793 , Balarin) dieron una clara indicación de que la cinética implicada en la formación de ambos picos es de primer orden.

Una vez determinado el orden de la cinética y los parámetros de forma de la curva TL se procedió a estimar los valores de E y s aplicando los métodos de surgimiento inicial del pico TL y de forma de la curva TL.

Para aplicar el método de la pendiente inicial del pico TL, se dividieron los dosímetros en dos grupos. Uno de éstos se usó para obtener la curva TL completa mientras que los dosímetros del otro grupo fueron calentados varias veces, de tal manera que cada calentamiento terminara a una temperatura a la cual la intensidad TL alcanzada fuera el 2 % de la intensidad total. Entonces se procedió a graficar $\ln(I)$ en función de $1/T$ para cada ciclo de calentamiento, constituyendo el conjunto de rectas paralelas mostrado en la figura V.13, a partir de cuyas pendientes se obtuvieron los valores de E y s respectivamente.

La tabla V.3 presenta los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia de los picos I y III del LiF:Mg,Cu,P determinados por diferentes métodos (Azorín et al., 1993).

El espectro de emisión TL mostrado en la figura V.14, presenta un máximo en 380nm en los cuatro picos TL. Esta emisión corresponde al ion Cu^+ , lo que sugiere que el ion Cu^{2+} sí interviene en el proceso de emisión, reduciéndose durante la irradiación al ion Cu^+ , y no como lo han sugerido otros autores (McKeever and Horowitz, 1990; Bhuwan Chandra, et al., 1982; De Werd, et al., 1984) que éste se debe sólo al ion Mg^{2+} influenciado por el P. El espectro de absorción resultó muy similar al del LiF:Mg,Ti (figura V.8) lo que sugiere que el Mg se transforma de Mg^{2+} a Mg^0 y Mg^+ durante la irradiación. Así mismo, el espectro de excitación reprodujo el obtenido para el LiF:Mg,Ti lo que sugiere que tanto el Mg como el Cu intervienen en el proceso de emisión, influenciados por el P.

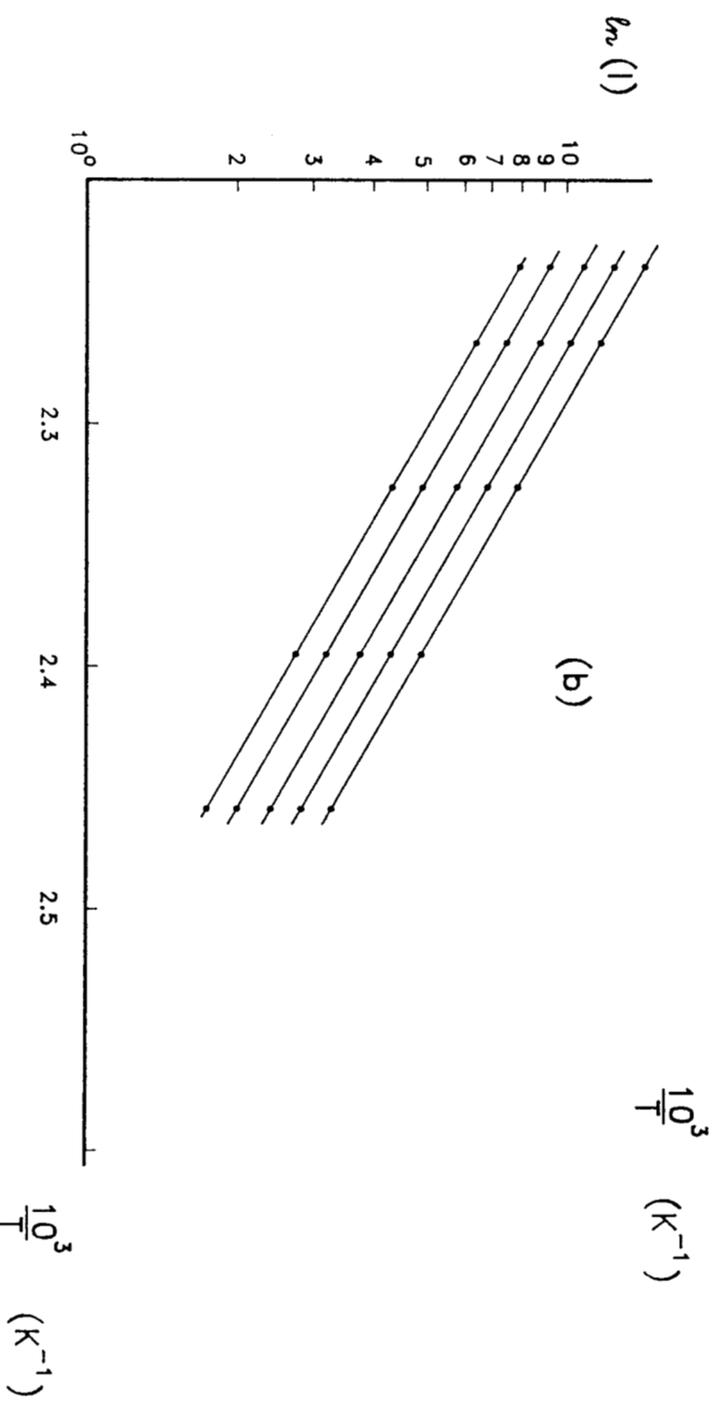
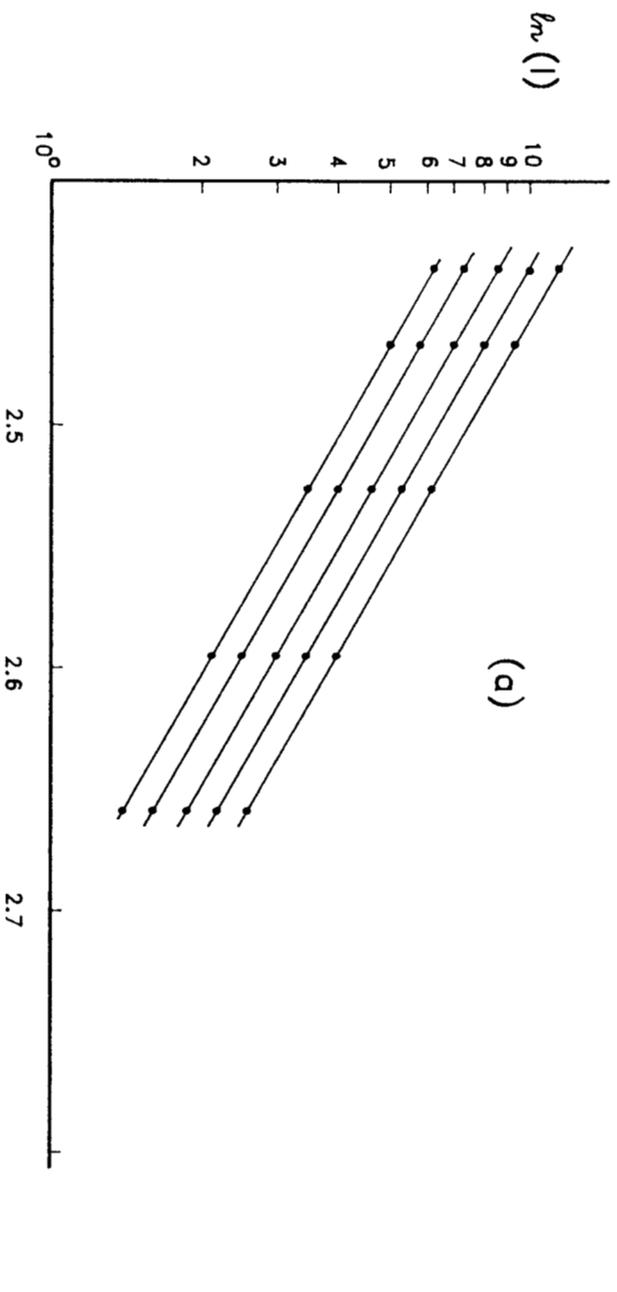


FIG. 1. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

**TABLA V.3 ENERGIA DE ACTIVACION Y FACTOR DE FRECUENCIA
DEL LiF:Mg,Cu,P EVALUADOS POR LOS METODOS DE SURGIMIENTO
INICIAL DEL PICO Y DE FORMA DE LA CURVA TL**

Método	E(eV)		s(s ⁻¹)		
	Pico I	Pico III	Pico I	Pico III	
Pendiente inicial	1.10 ± 0.01	1.81 ± 0.04	6.5 × 10 ¹⁵	9.2 × 10 ²¹	
δ	1.31 ± 0.03	2.16 ± 0.02	5.2 × 10 ¹⁵	5.8 × 10 ²¹	
Forma de la curva TL	τ	1.33 ± 0.02	2.13 ± 0.02	7.9 × 10 ¹⁵	4.0 × 10 ²²
	ω	1.32 ± 0.03	2.12 ± 0.03	9.1 × 10 ¹⁵	3.2 × 10 ²²

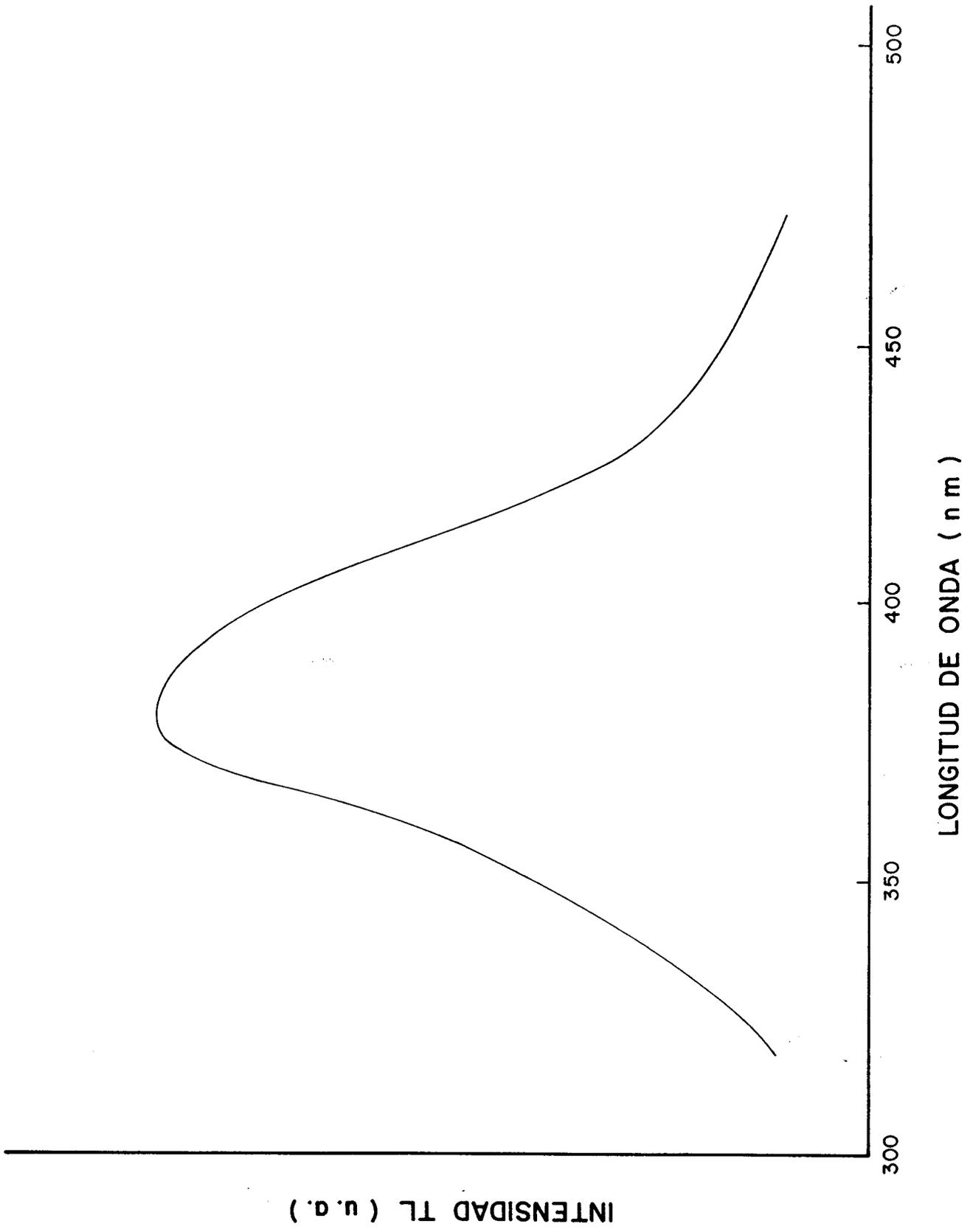
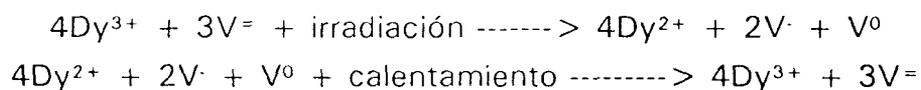


FIG. V.14 ESPECTRO DE EMISION DEL LiF:Mg, Cu, P IRRADIADO CON RADIA-
CION GAMMA DE ⁶⁰Co.

Fluoruro de calcio activado con disprosio (CaF₂:Dy)

En la figura V.15 se presenta la curva TL del CaF₂:Dy la cual muestra cuatro picos muy difíciles de separar a 393, 423, 473 y 513K. La curva TL típica del CaF₂:Dy muestra además otros dos picos a 613 y 673K los cuales no es posible observar con el equipo de que disponemos. Este material resultó alrededor de 15 veces más sensible que el TLD-100 a la radiación gamma de ⁶⁰Co pero su desvanecimiento a temperatura ambiente es del orden del 25% en un mes. Su respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma del ⁶⁰Co, mostrada en la figura V.16, es lineal desde 5mGy hasta 1kGy, llegando a la saturación aproximadamente a los 10kGy. El espectro de emisión TL (figura V.17) corresponde a la desexcitación de los iones de Dy³⁺ cuyas bandas de emisión en 480 y 575nm, pueden ser atribuidas a las transiciones ⁴F_{9/2} ---> ⁶H_{15/2} y ⁴F_{9/2} ---> ⁶H_{13/2} respectivamente.

Las figuras V.18 y V.19 muestran los espectros de absorción y de excitación respectivamente, del material irradiado. Se observan bandas de absorción en 310, 360, 390, 410, 435, 470, 500 y 550nm que son características del ion Dy²⁺ (Rubio, 1991) y de las vacancias del ion Ca²⁺ las cuales funcionan como centros de atrapamiento para agujeros (Las et al., 1980). Mediante este mecanismo se puede proponer dos tipos de trampas: una vacancia del ion Ca²⁺ que no ha atrapado agujeros (centro V⁼) y una vacancia del ion Ca²⁺ que ha atrapado uno o dos agujeros (centro V[·] o centro V⁰ respectivamente). El espectro de excitación fotoluminiscente del CaF₂:Dy sin irradiar tiene picos que coinciden con las bandas de absorción observadas en el mismo material sin irradiar (330, 350, 370, 400nm) los que dan una indicación de que el ion Dy está en el estado Dy³⁺ antes de la irradiación para convertirse en Dy²⁺ por captura electrónica con la irradiación y regresar a Dy³⁺ al atrapar un agujero liberado térmicamente durante el calentamiento. Así, el proceso de emisión TL se puede basar en la ecuación de equilibrio siguiente:



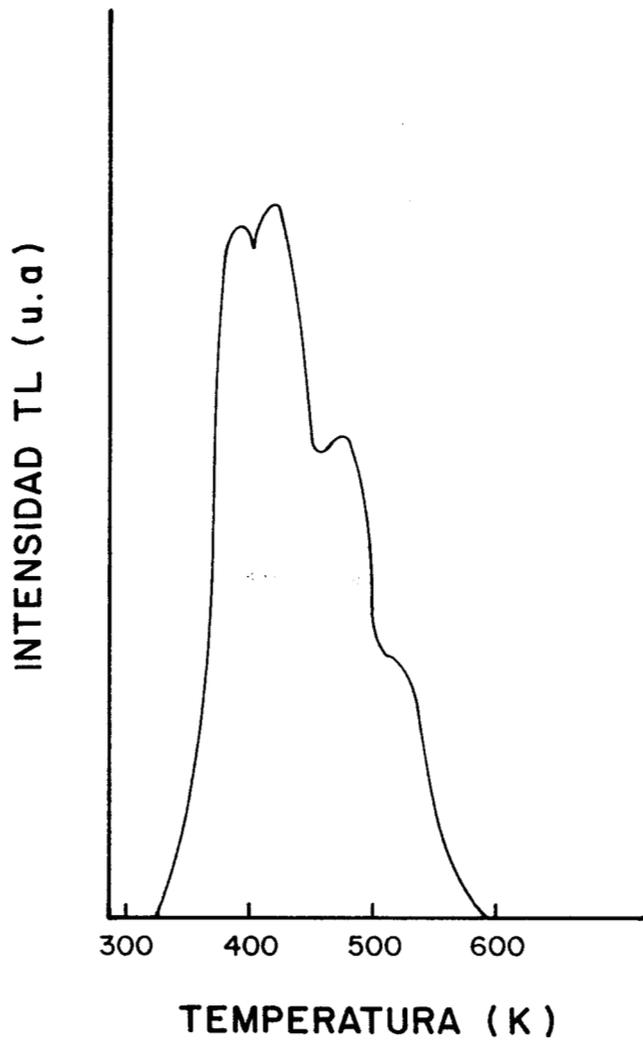


FIG. V.15 CURVA TL DEL $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ OBTENIDA AL IRRADIARLO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

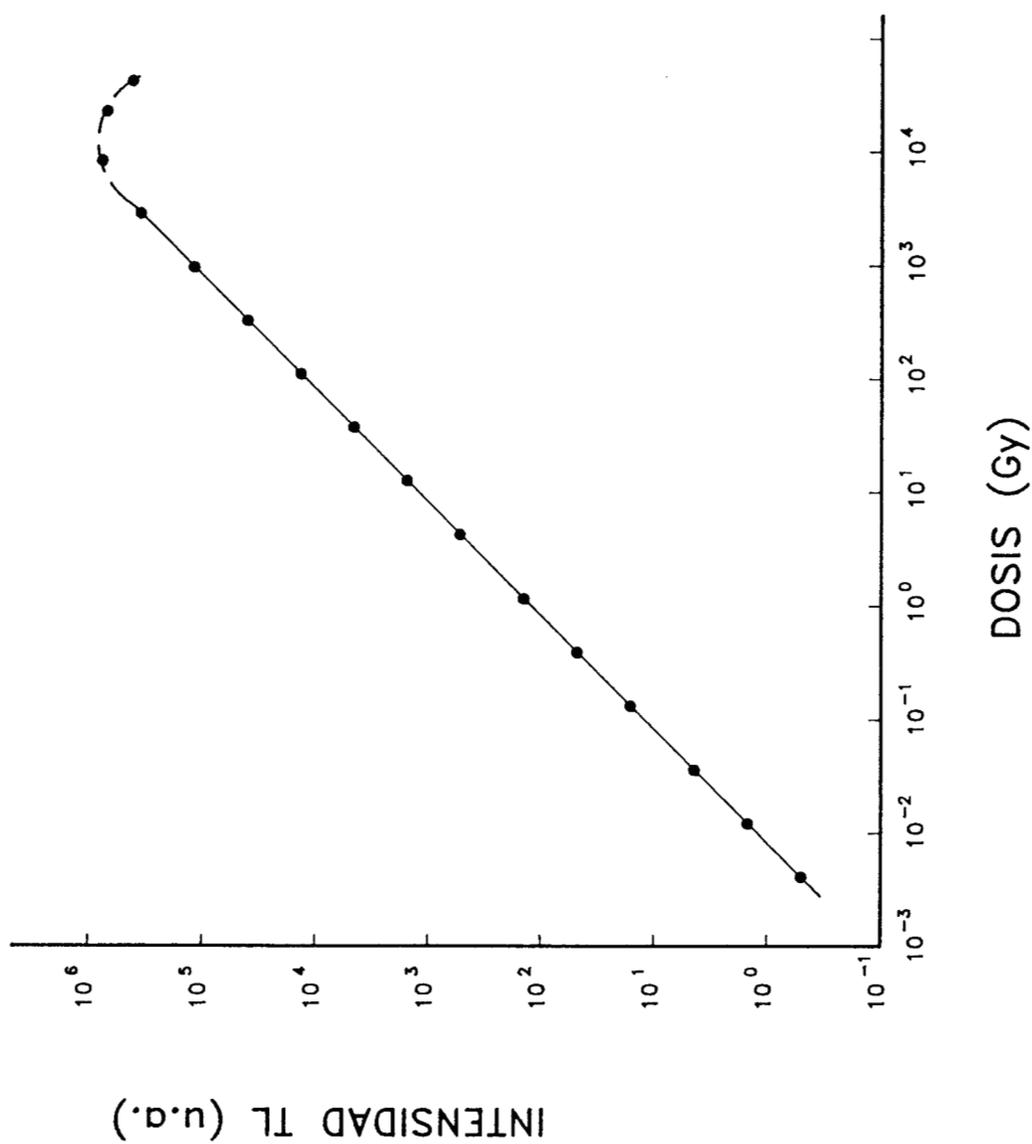


FIG. V.16 RESPUESTA TL DEL $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

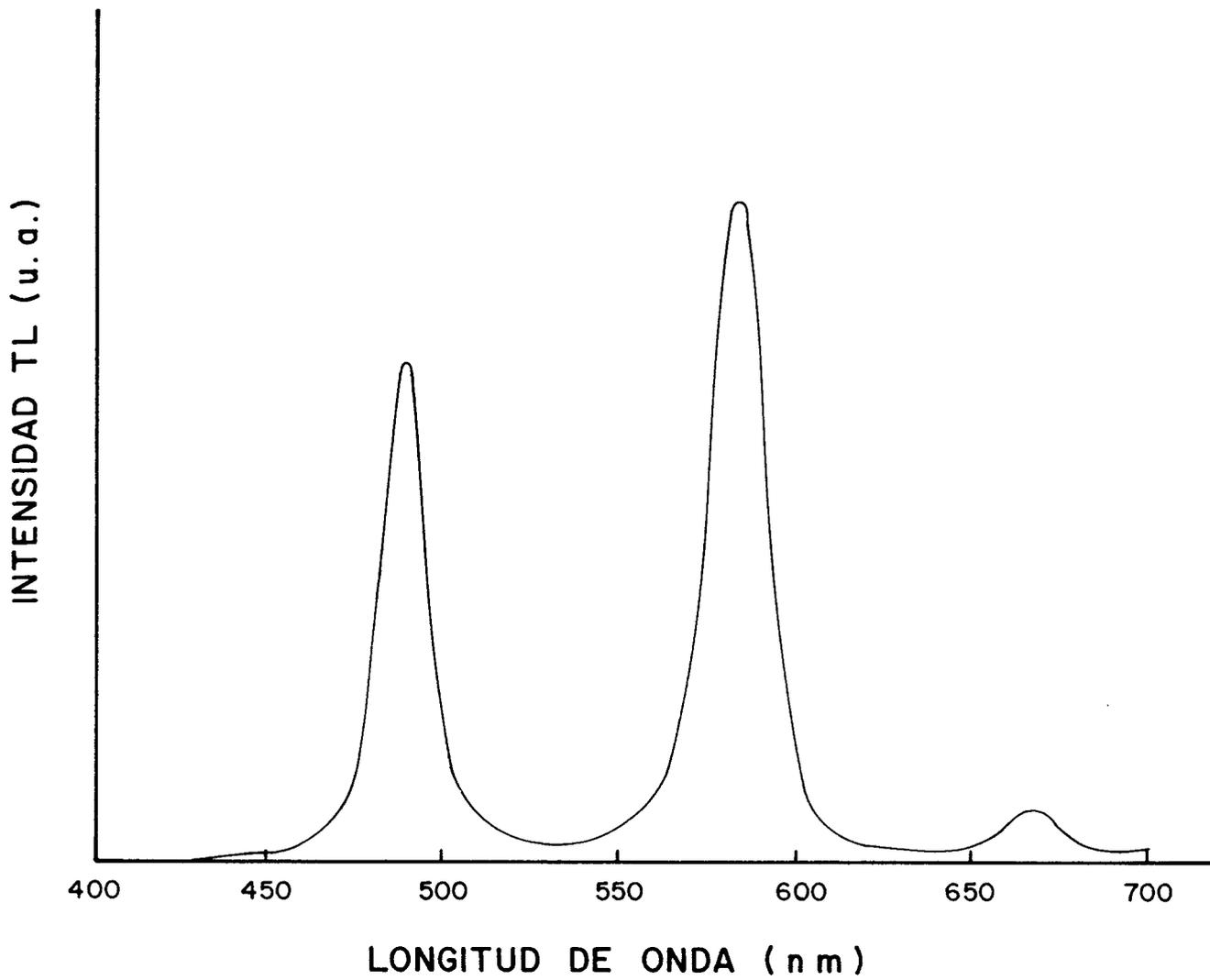


FIG. V.17 ESPECTRO DE EMISION DEL CaF₂:Dy IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

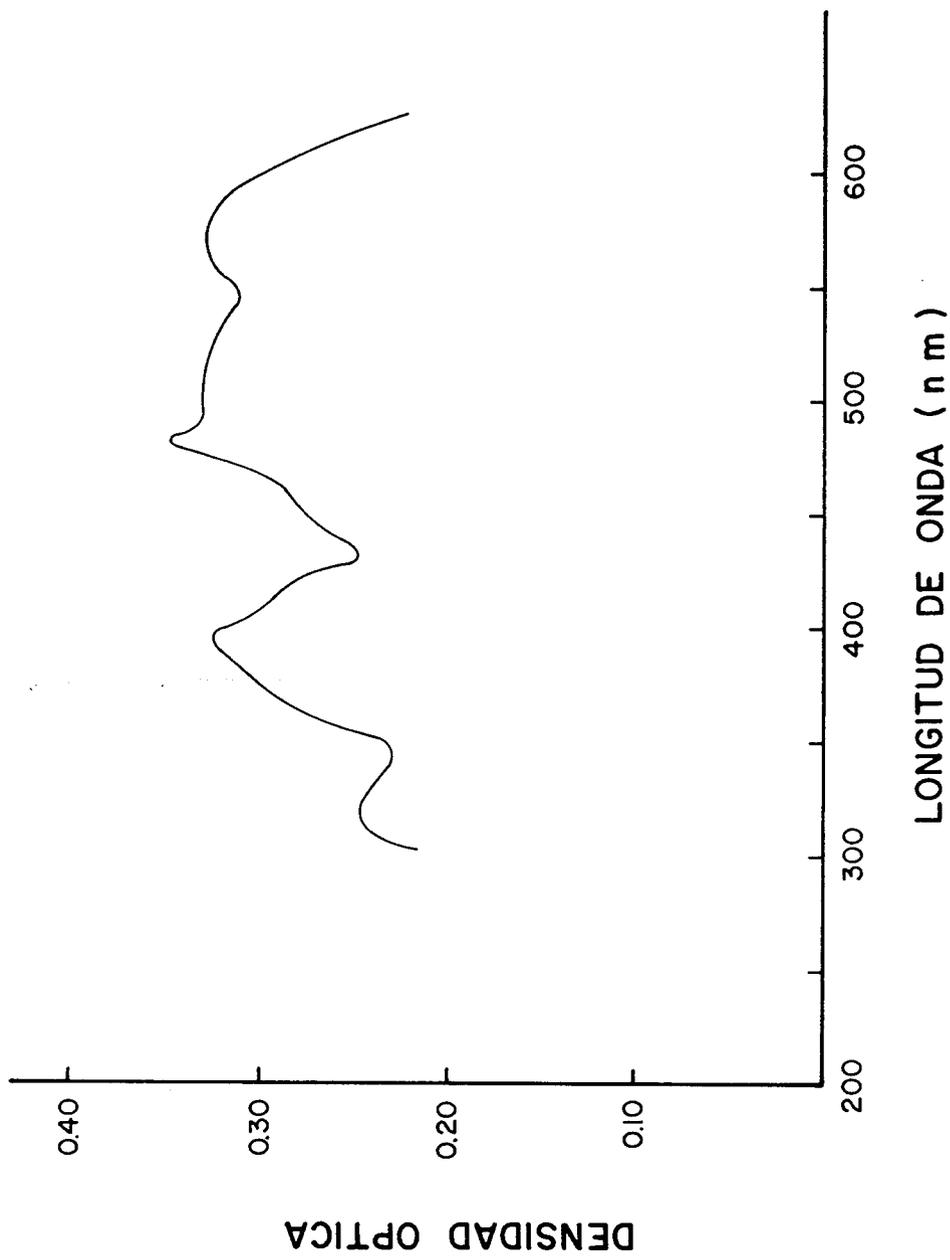


FIG. V.18 ESPECTRO DE ABSORCION DEL CaF₂:Dy IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

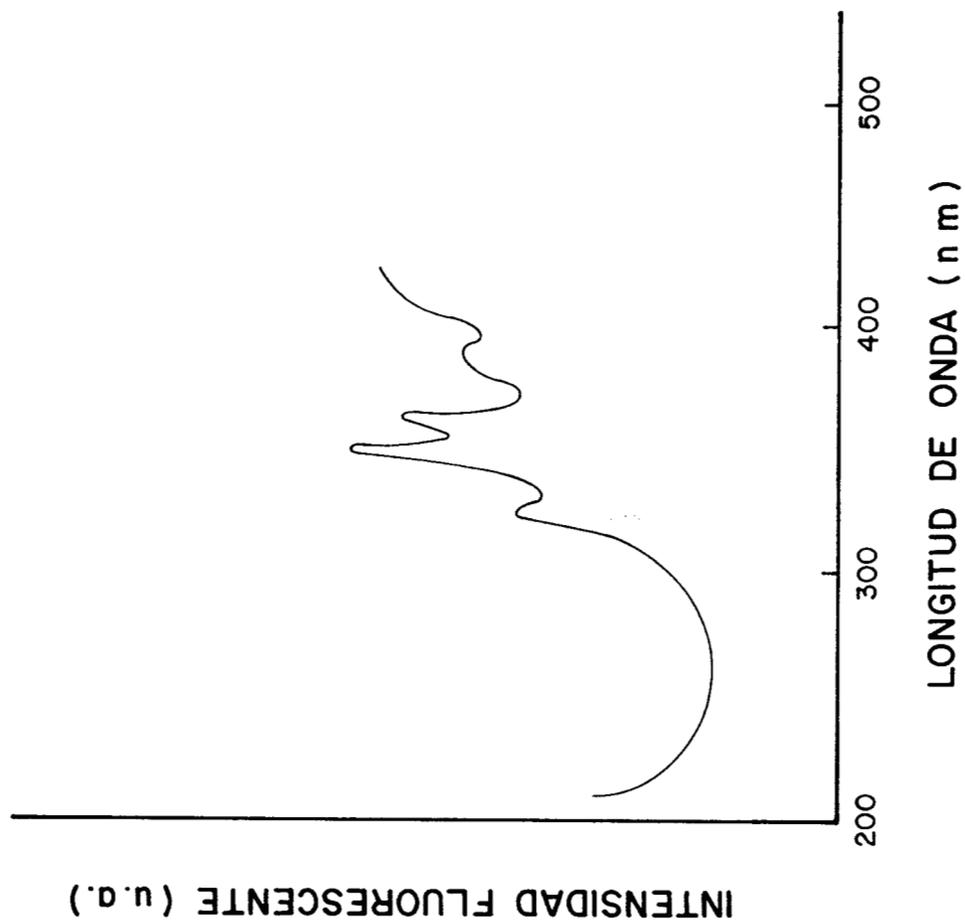


FIG. V.19 ESPECTRO DE EXCITACION DEL $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

Fluoruro de calcio activado con tulio (CaF₂:Tm)

La curva TL del CaF₂:Tm, mostrada en la figura V.20, exhibe varios picos que representan diversos niveles de atrapamiento en el intervalo entre 323 y 573K. Tres de estos picos están bien definidos, se les denomina picos I, III y V y aparecen alrededor de 390, 438 y 523K respectivamente. El orden de la cinética obtenido para cada uno de los tres picos, mediante el factor de simetría de Chen, fue primer orden para el primero y el tercer picos y segundo orden para el pico V. Los parámetros TL fueron determinados por los siguientes métodos: surgimiento inicial del pico, diferentes velocidades de calentamiento, forma de la curva TL, desexcitación isotérmica y ajuste numérico.

El método de la pendiente inicial del pico TL se aplicó al primero y tercer picos una vez que fueron aislados mediante el método de Hoogenstraaten (Hoogenstraaten, 1958); el pico V no fue posible aislarlo por este método. Al graficar $\ln(I)$ en función de $1/T$ para la parte inicial de cada pico, se obtuvieron las gráficas de la figura V.21, de cuyas pendientes se obtuvieron los valores de E. Una vez obtenidos los valores de E, los correspondientes valores de s se determinaron de la ecuación IV.23.

Para los picos de primer orden (I y III) se aplicó el método de diferentes velocidades de calentamiento, obteniéndose la relación lineal entre $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ y $1/T_m$ mostrada en la figura V.22 (ecuación IV.19), a partir de cuya pendiente se determinó el valor de E. El correspondiente valor de s se obtuvo de la ecuación IV.23.

Los valores de la energía de activación correspondientes a los picos III y V fueron obtenidos mediante el método basado en la forma de la curva TL aplicando las ecuaciones IV.35; mientras que, los correspondientes valores de s se determinaron mediante la ecuación IV.23.

El método de desexcitación isotérmica se aplicó sometiendo los dosímetros a calentamientos de $473 \pm 1K$ y $483 \pm 1K$ durante diferentes tiempos entre 10 y 120s y midiendo su decaimiento fosforescente a estas temperaturas (ver figura V.23) Las gráficas de $\ln(I)$ en función de t se ajustaron

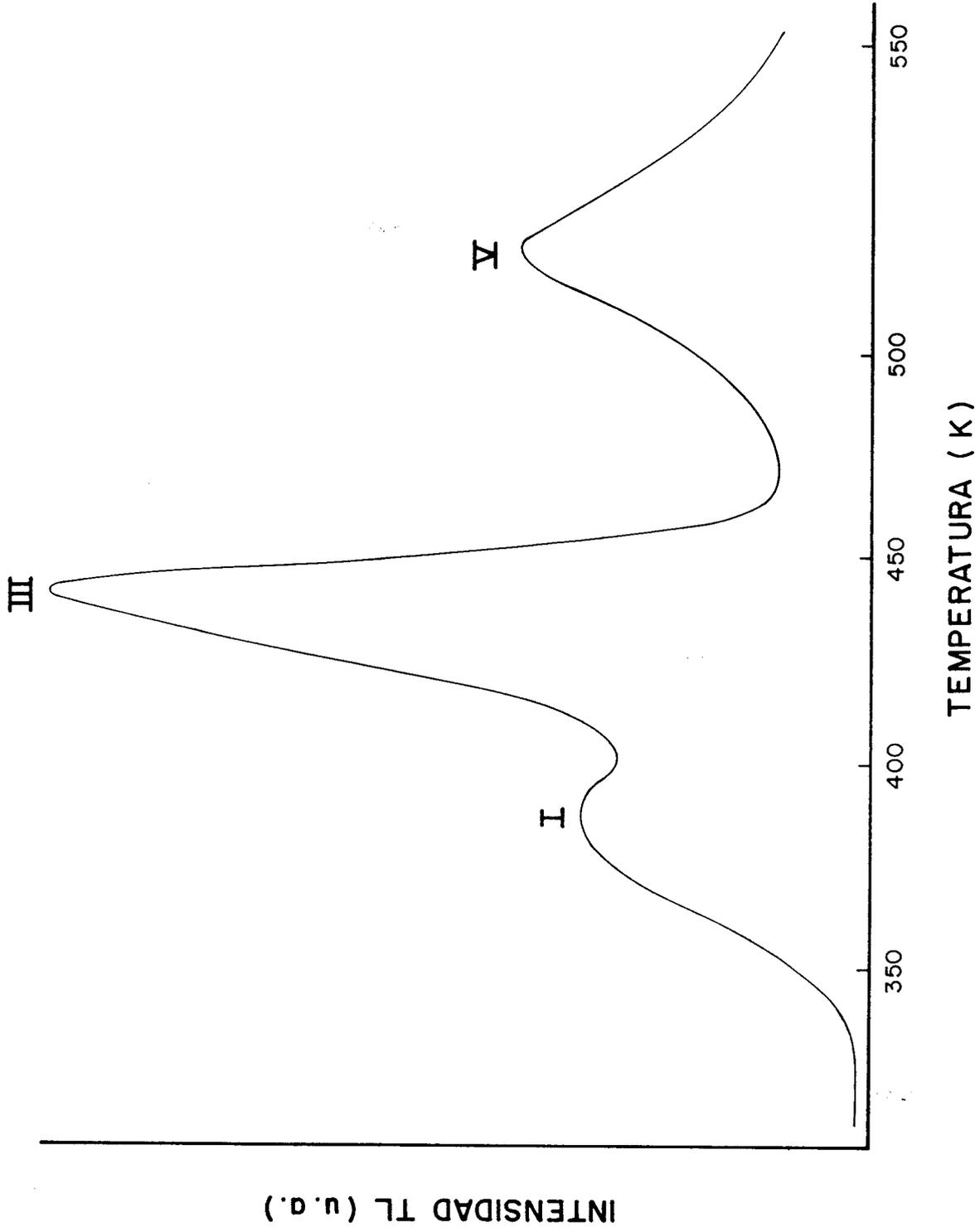


FIG. V.20 CURVA TL DEL CaF₂:Tm OBTENIDA AL IRRADIARLO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

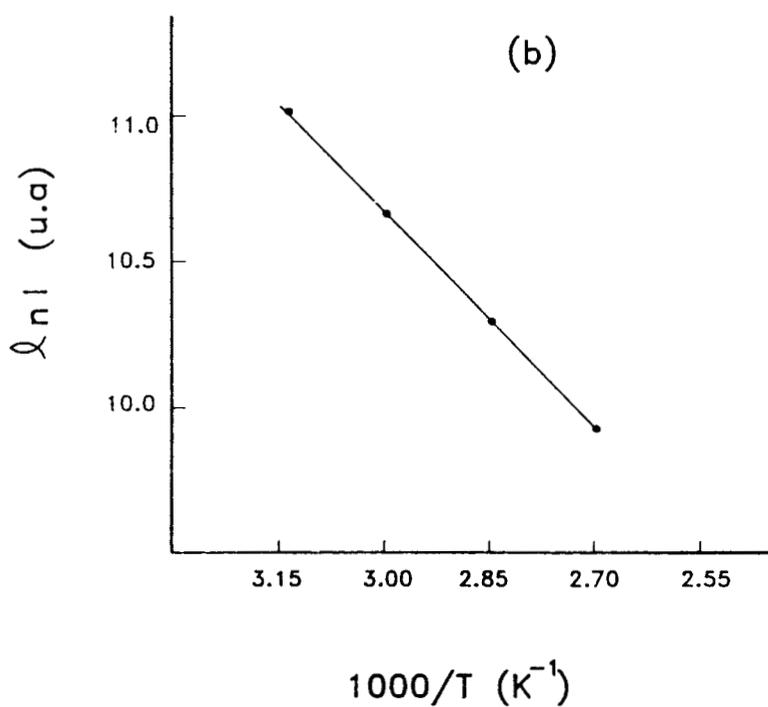
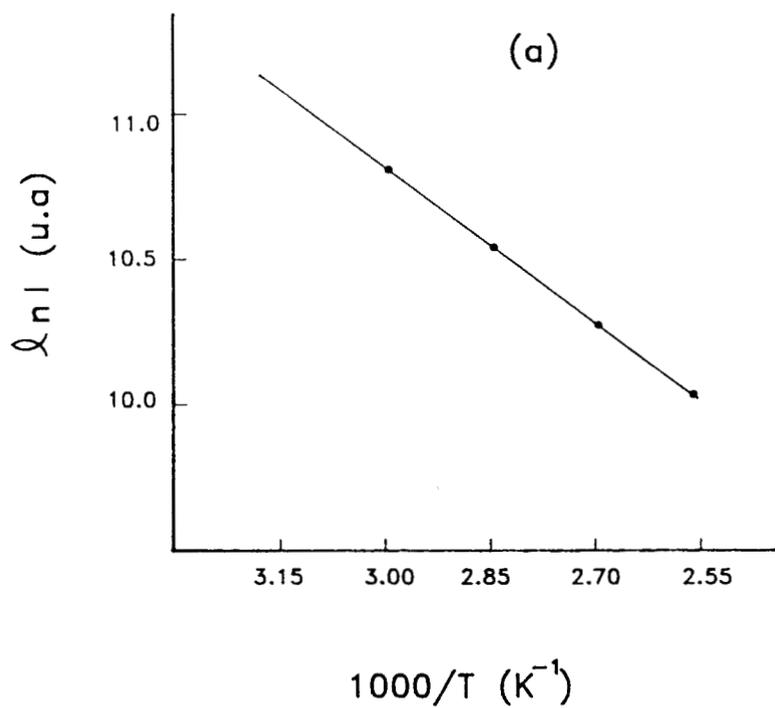


FIG. V.21 RELACION LINEAL OBTENIDA AL GRAFICAR $\ln(I)$ EN FUNCION DE $1/T$ PARA LA PARTE INICIAL DE CADA PICO DE LA CURVA TL DEL $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (a) PICO I, (b) PICO III

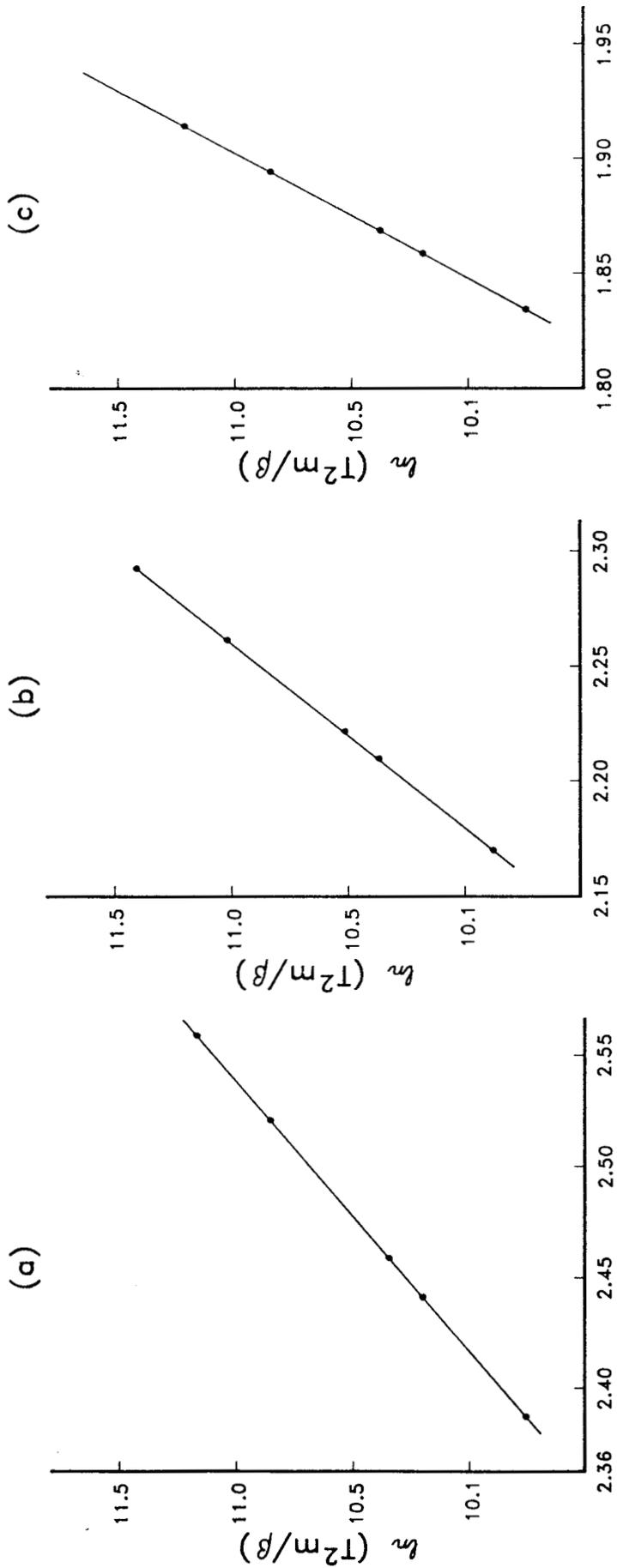


FIG. V.22 RELACION LINEAL ENTRE $\ln(T_{2m}/\beta)$ Y $1/T_m$ PARA EL $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (a) PICO I, (b) PICO III Y (c) PICO V

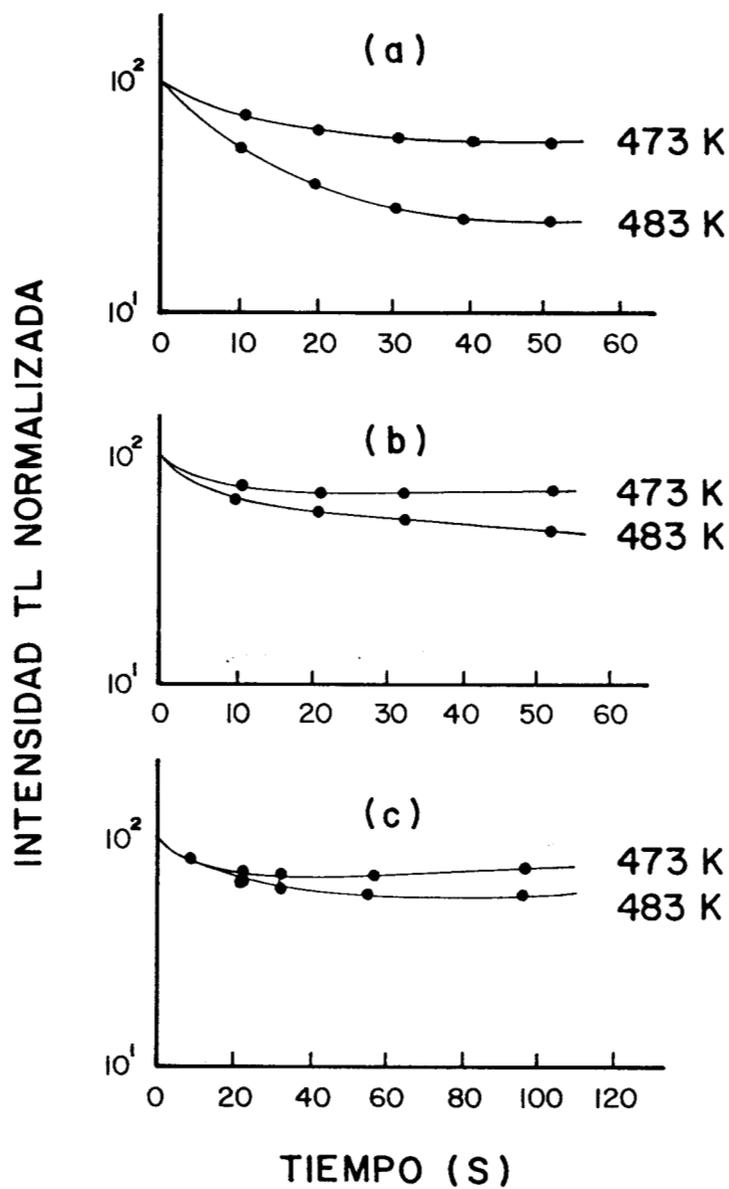


FIG. V.23 DECAIMIENTO FOSFORESCENTE DEL $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (a) PICO I, (b) PICO III Y (c) PICO V.

a la relación lineal de la ecuación IV.6a para los tres picos TL (ver figura V.24), obteniéndose los valores de E a partir de las pendientes correspondientes (ecuación IV.7).

El método de ajuste numérico fue utilizado para determinar los parámetros de los tres picos considerando primer orden para los picos I y III y segundo orden para el pico V. De la curva TL experimental se midieron las intensidades I_i correspondientes a 20 temperaturas T_i en el intervalo de $0.9T_m$ a $1.1T_m$ usando como valor inicial para E uno determinado por otro método. El proceso iterativo se dió por terminado cuando la diferencia entre el valor teórico y el experimental de I fue menor del 0.1%. Los valores de E y s obtenidos por los diferentes métodos, se muestran en la tabla V.4.

La respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co resultó lineal en el intervalo de $50\mu\text{Gy}$ a 100mGy volviéndose supralineal a partir de este punto como se observa en la figura V.25. La figura V.26 muestra la respuesta TL de este material en función de la dosis de electrones acelerados de 6 MeV en el intervalo de 5 a 10^2Gy . Mientras que el desvanecimiento observado durante un mes fue del 20%. La sensibilidad relativa del $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ resultó de 15.

El espectro de emisión TL del material irradiado consiste de tres bandas a 360, 430 y 470nm, la primera muy bien definida, mientras que las otras dos se traslapan, como se observa en la figura V.27. Estas bandas corresponden a las emisiones características de las transiciones 4f del ion Tm^{2+} .

La figura V.28 muestra las bandas de absorción exhibidas por el $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ aproximadamente a 310, 335, 410 y 450nm con una pequeña protuberancia alrededor de 570nm. el espectro fotoluminiscente del material sin irradiar (Fig. V.29) resultó el característico del ion Tm^{3+} . Una vez borrado térmicamente el material, el espectro fotoluminiscente reproduce el de la figura V.29; es decir, el espectro del material sin irradiar.

Esto sugiere que la TL se debe a la reducción del ion Tm^{3+} por captura de un electrón durante la irradiación a Tm^{2+} y el posterior regreso a Tm^{3+} al capturar un agujero liberado térmicamente durante el calentamiento, influenciado por los centros de atrapamiento producidos por las vacancias del ion Ca^{2+} las cuales han atrapado uno o dos agujeros. Así, se puede proponer un mecanismo similar al del $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ mediante la ecuación:

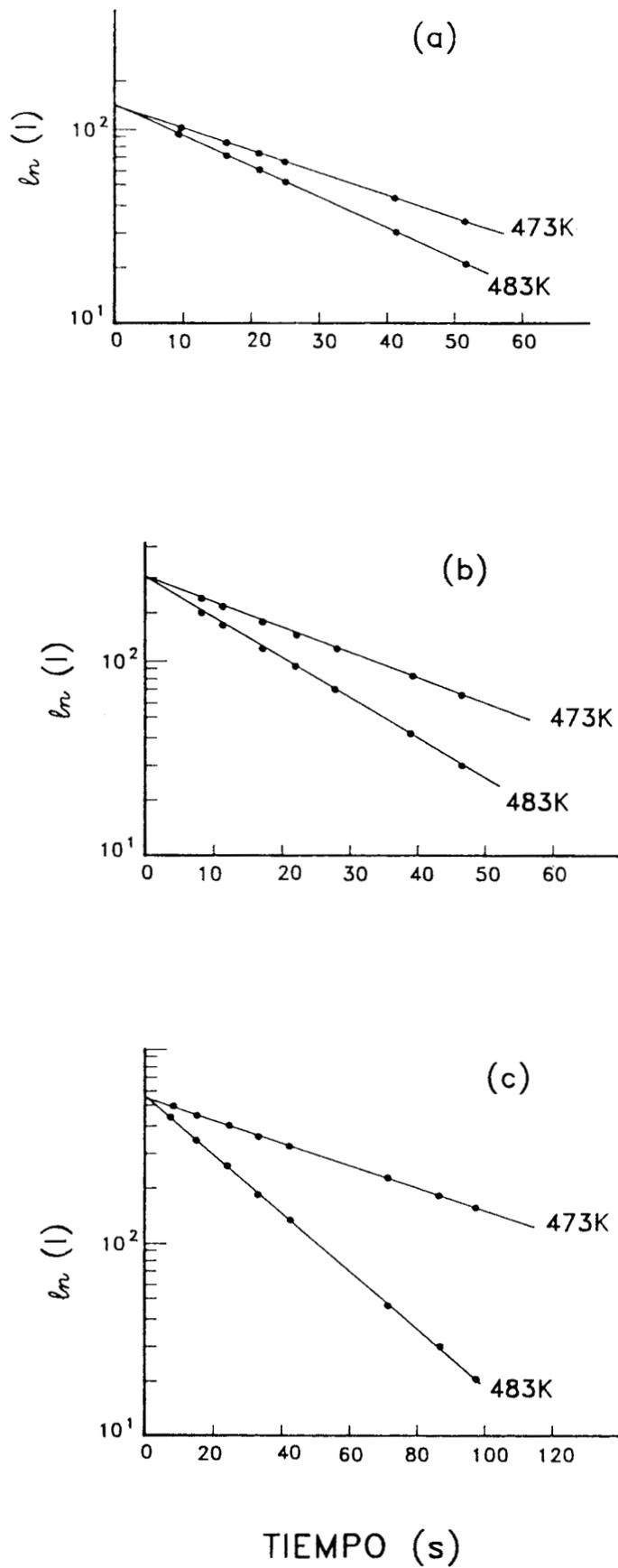


FIG. V.24 RELACION LINEAL ENTRE $\ln(I)$ Y t OBTENIDA PARA $\text{CaF}_2:\text{Tm}$
 (a) PICO I, (b) PICO III, Y (c) PICO V

TABLA V.4 VALORES DE LA ENERGIA DE ACTIVACION Y DEL FACTOR DE FRECUENCIA PARA EL CaF₂:Tm OBTENIDOS POR DIFERENTES METODOS

Método	Pico I		Pico III		Pico V	
	E(eV)	s(s ⁻¹)	E(eV)	s(s ⁻¹)	E(eV)	s(s ⁻¹)
Pendiente inicial	0.712 ± 0.005	1.69x10 ⁸	1.103 ± 0.007	6.4x10 ¹¹	1.68 ± 0.04	2.5x10 ¹⁵
Chen	^b		1.20 ± 0.03	9.57x10 ¹²	1.90 ± 0.04	3.17x10 ¹⁷
	^c		1.10 ± 0.03	6.19x10 ¹¹	1.70 ± 0.02	3.34x10 ¹⁵
	^(A)		1.10 ± 0.03	6.08x10 ¹¹	1.80 ± 0.03	3.16x10 ¹⁵
Diferentes velocidades de calentamiento	0.74 ± 0.07	4.18x10 ⁸	1.11 ± 0.02	7.08x10 ¹¹		
Desexcitación isotérmica	0.69 ± 0.06	1.42x10 ⁸	1.07 ± 0.06	2.08x10 ¹²	1.76 ± 0.05	2.69x10 ¹⁵
Ajuste numérico	0.742 ± 0.002	4.42x10 ⁸	1.320 ± 0.002	2.51x10 ¹⁴	1.842 ± 0.002	2.96x10 ¹⁶

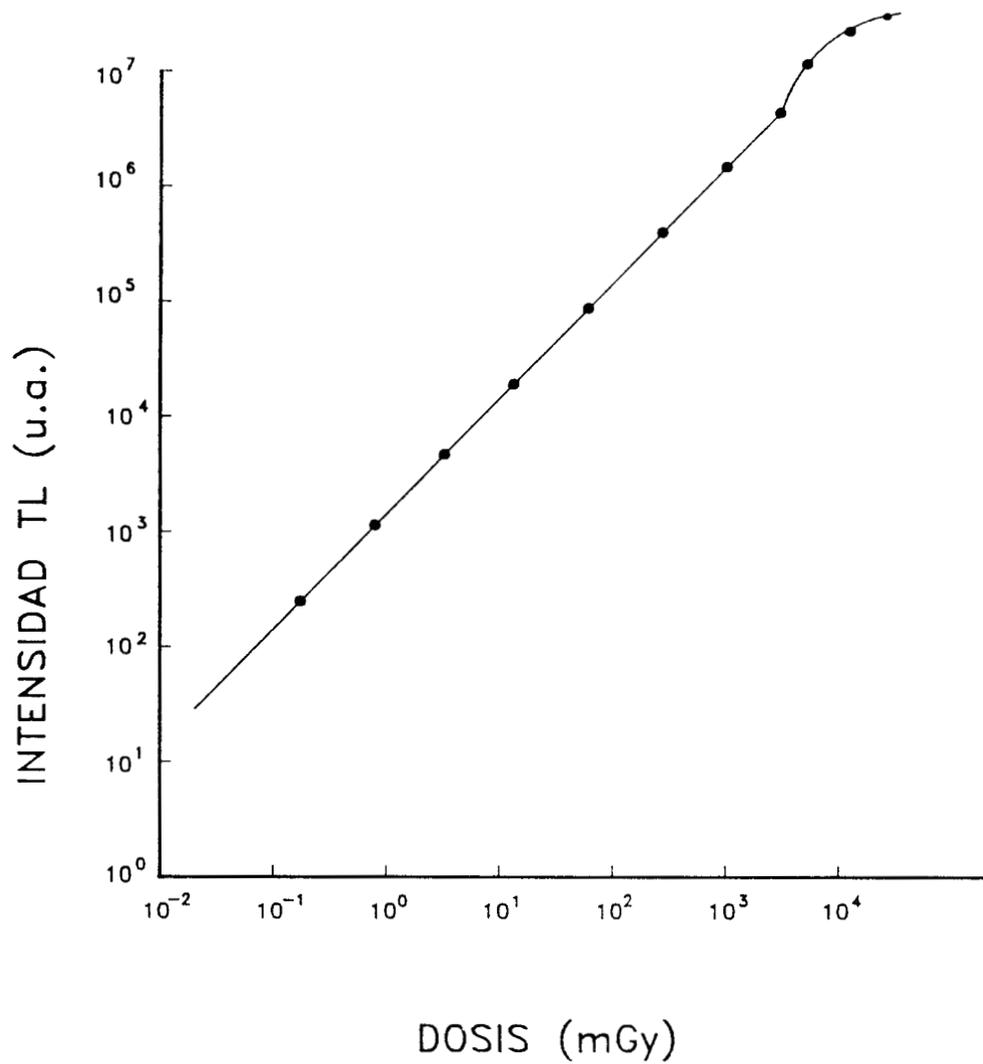


FIG. V.25 RESPUESTA TL DEL CaF₂:Tm EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIA-
CION GAMMA DE ⁶⁰Co.

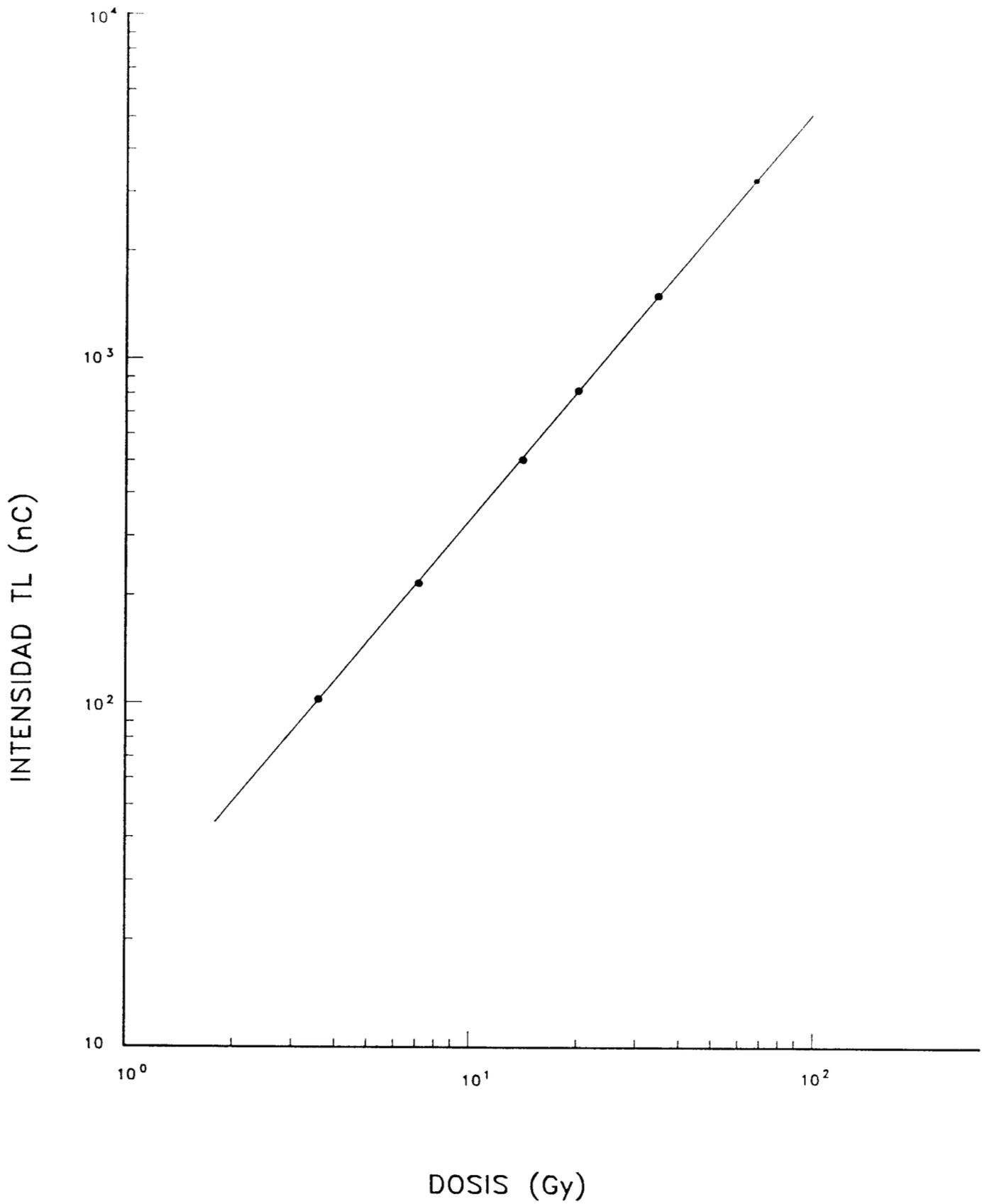


FIG. V.26 RESPUESTA TL DEL CaF₂:Tm EN FUNCION DE LA DOSIS DE ELECTRONES ACELERADOS DE 6MeV

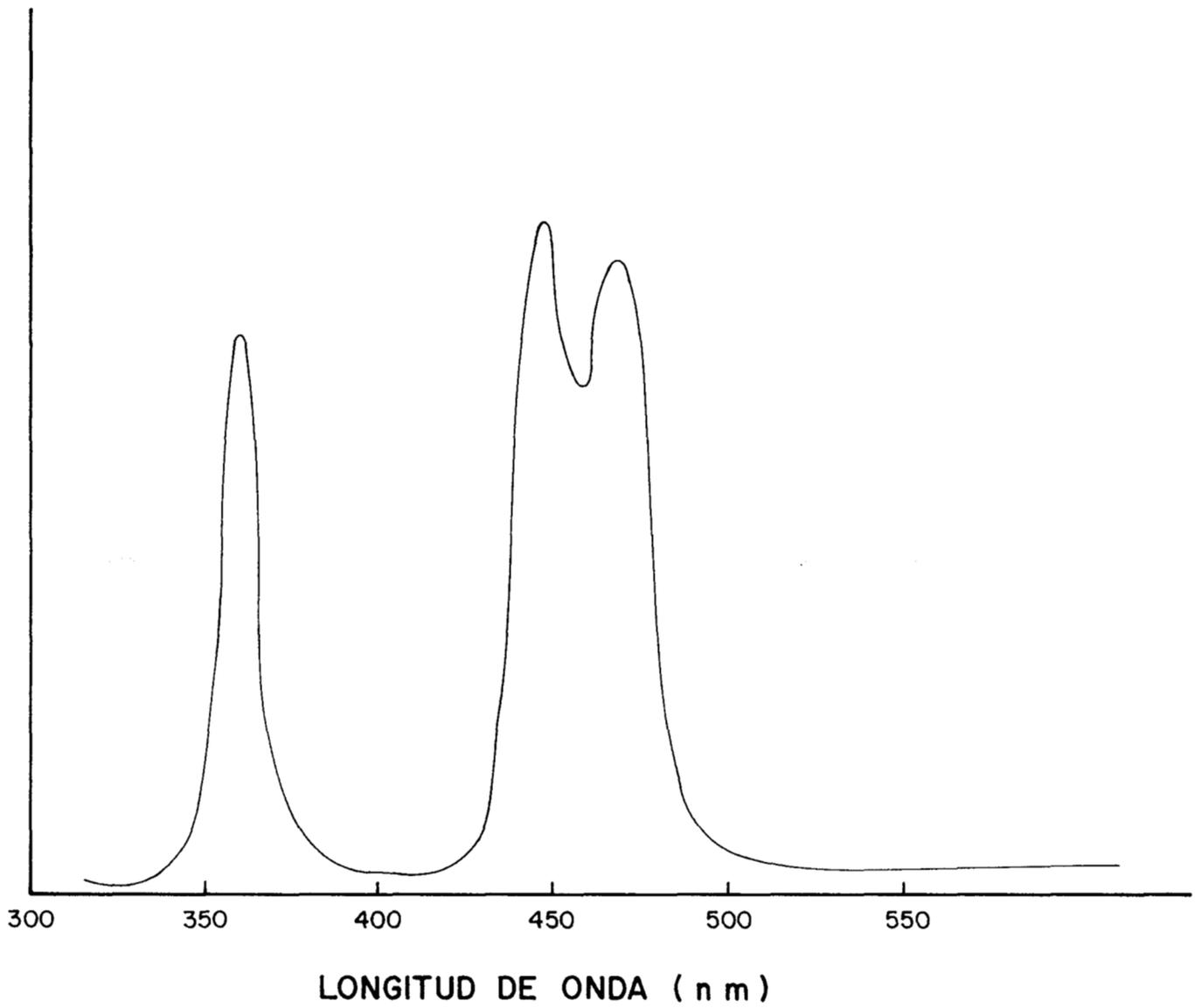


FIG. V.27 ESPECTRO DE EMISION DEL CaF₂:Tm IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

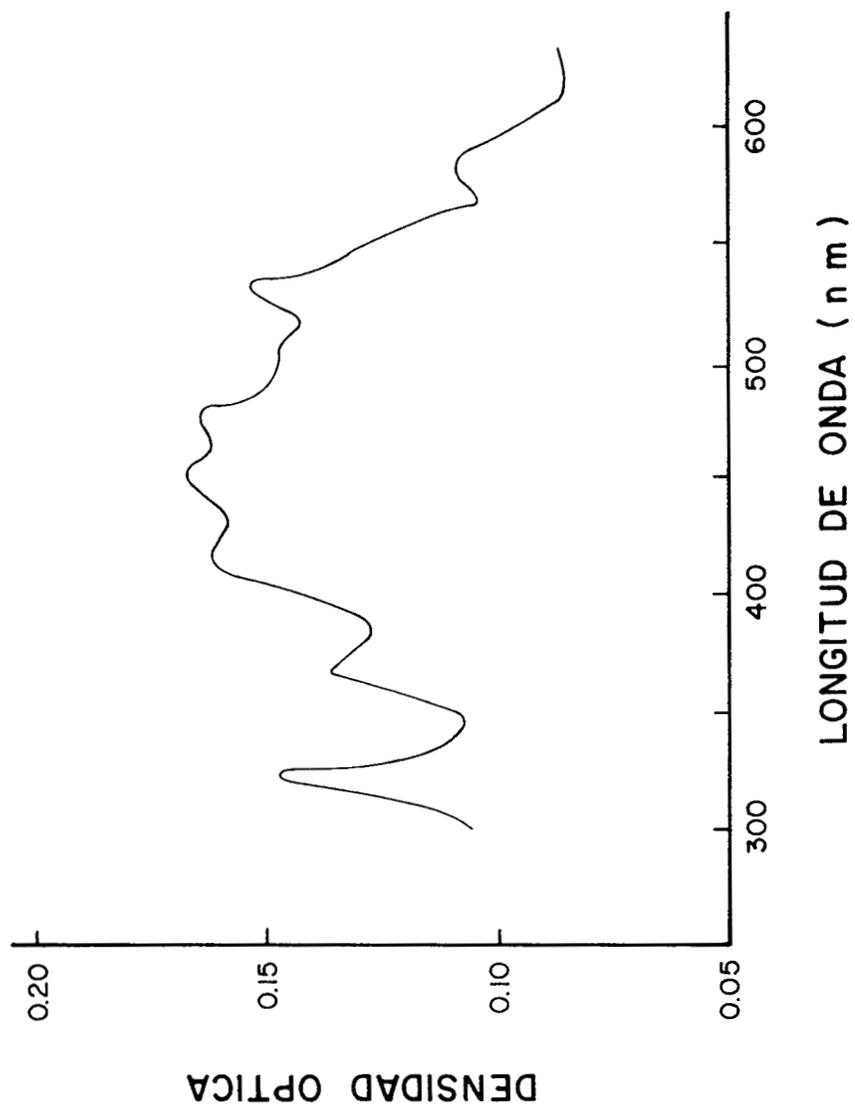


FIG. V.28 ESPECTRO DE ABSORCION DEL $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

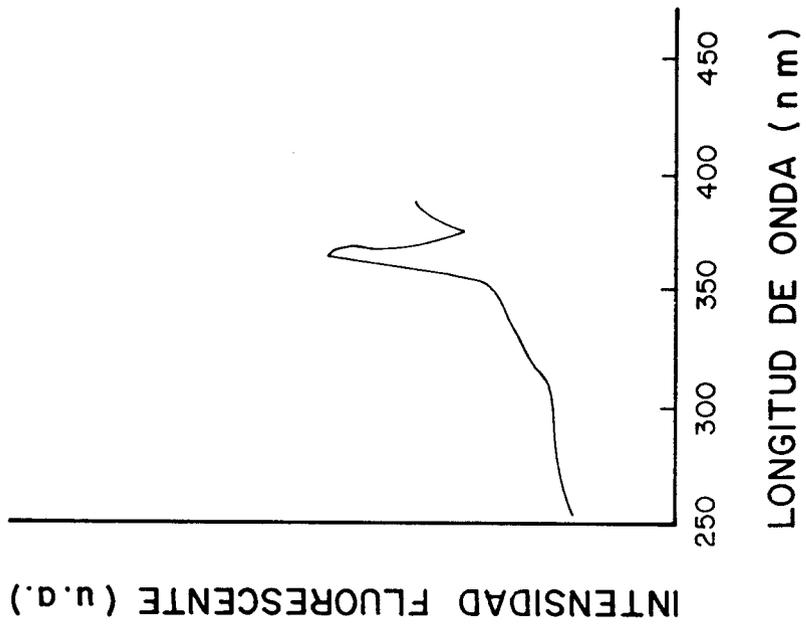
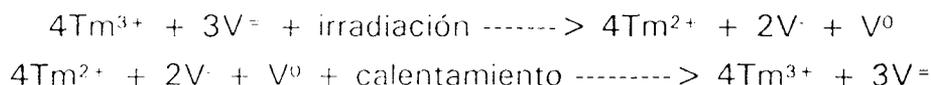


FIG. V. 29 ESPECTRO FOTOLUMINISCENTE DEL CaF₂:Tm SIN IRRADIAR.



Sulfato de calcio activado con disprosio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$)

La figura V.30 muestra la curva TL del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ en la cual se observan dos picos a 393 y 493K los cuales corresponden a los picos II y III de los cuatro reportados por otros autores (Yamashita et al., 1971; Nambi, et al., 1974) a las temperaturas de 353, 393, 493 y 523K. Los picos de baja temperatura (I y II) desaparecen de inmediato a temperatura ambiente, por lo que no fue posible observarlos. Además, el pico de alta temperatura (IV) aparece cuando el material se irradia a dosis de varias decenas de Gy y en este experimento se usaron dosis del orden de 100mGy.

Así mismo, se observó que el pico de 393K desaparece en unas cuantas horas a temperatura ambiente, o bien al someter el material a un tratamiento térmico a baja temperatura (100°C; 10 min.); por lo que la determinación del orden de la cinética y de los parámetros TL sólo se realizó para el pico de 493K. Al aplicar los criterios de Chen (Chen, 1969a) y de Balarin (Balarin, 1975) para determinar el orden de la cinética, se encontró que este pico sigue una cinética de segundo orden como lo han sugerido otros autores (Srivastava and Supe, 1979; Furetta and Gennai, 1981).

Los métodos que se aplicaron para determinar los parámetros TL fueron crecimiento inicial del pico, desexcitación isotérmica, diferentes velocidades de calentamiento y forma de la curva TL.

El método de la pendiente inicial del pico TL no requiere un conocimiento previo del orden de la cinética; para aplicar este método, los dosímetros usados fueron divididos en dos grupos después de irradiarlos. Un grupo se usó para registrar la curva TL completa, mientras que los dosímetros del otro grupo fueron calentados varias veces de tal manera que cada calentamiento terminara a una temperatura a la cual la intensidad TL fuera aproximadamente el 1% de la intensidad total. Luego, se procedió a graficar $\ln(I)$ en función de $1/T$ para cada ciclo de calentamiento, obteniéndose el conjunto de rectas paralelas

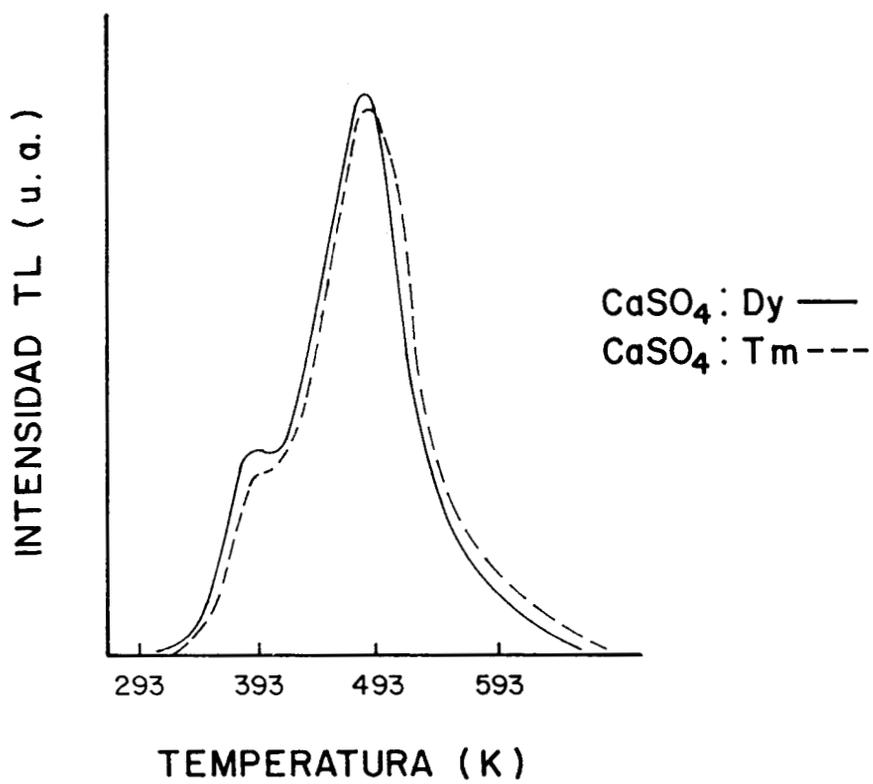


FIG. V.30 CURVAS TL DE CaSO₄:Dy Y CaSO₄:Tm OBTENIDAS AL IRRADIARLOS CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

mostradas en la figura V.31 cuya pendiente es igual a E/k y su ordenada al origen igual a $\ln(sk/E)$, a partir de las cuales se obtuvieron los valores de E y s .

Para aplicar el método de desexcitación isotérmica al caso de orden general, los dosímetros irradiados se sometieron a tratamientos térmicos de $473 \pm 1K$ y $483 \pm 1K$ por periodos comprendidos entre 1 y 10 min. Posteriormente se graficó $(I_0/I)^{(1-1/b)}$ en función de t probando varios valores de b para seleccionar como valor correcto para el orden de la cinética aquél tal que la gráfica $(I_0/I)^{(1-1/b)}$ en función de t sea una línea recta. La figura V.32 muestra estas gráficas para las dos temperaturas usadas.

El método basado en diferentes velocidades de calentamiento se aplicó obteniendo las curvas TL a 2.8, 3.6, 4.8, 5.5, 6.7, 7.5, 8.5, 9.7, 10.5, 11.3 y $12.5Ks^{-1}$ (Ver figura V.33). Una vez determinados los valores de T_m a partir de cada curva TL, se graficó $\ln\left(\frac{T_m}{E}\right)$ en función de $1/T_m$, obteniéndose la línea recta mostrada en la figura V.34, cuya pendiente es igual a E/k y cuya ordenada al origen es $\ln(sk/E)$. A partir de estos parámetros se obtuvieron los valores de E y s .

Para usar los métodos basados en la forma de la curva TL se determinaron primero los parámetros de forma del pico TL mostrados en la figura I.15. Una vez determinados estos parámetros, se evaluaron los valores de E y s mediante las ecuaciones IV.35 y IV.23 respectivamente. La tabla V.5 presenta los valores de los parámetros TL evaluados por diferentes métodos.

Este material resultó 20 veces más sensible que el TLD-100 y su respuesta en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co se ajustó a una línea recta en escala logarítmica en el intervalo de $3\mu Gy$ a $100Gy$ como lo muestra la figura V.35. La figura V.36 muestra la respuesta TL de este material en función de la dosis de electrones acelerados de 6MeV en el intervalo de 5 a 10^2Gy . Mientas que en la figura V.37 se presenta la respuesta TL a partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ en el intervalo de dosis de $50\mu Gy$ hasta $10Gy$.

El desvanecimiento promedio en un año resultó del 4%. Este parámetro varía según el método de preparación; así, diversos autores reportan diferentes valores (Yamashita et al., 1971; Nambi et al., 1974).

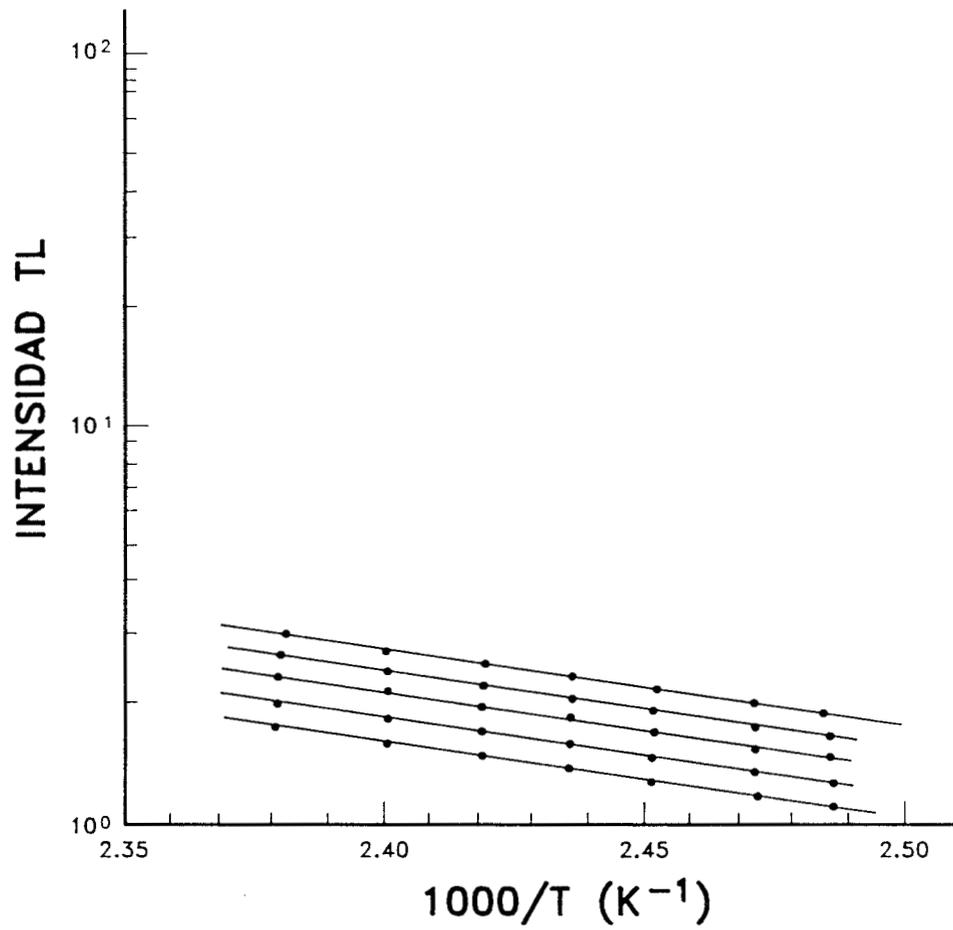


FIG. V.31 RELACION LINEAL ENTRE $\ln(I)$ Y $1/T$ PARA EL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

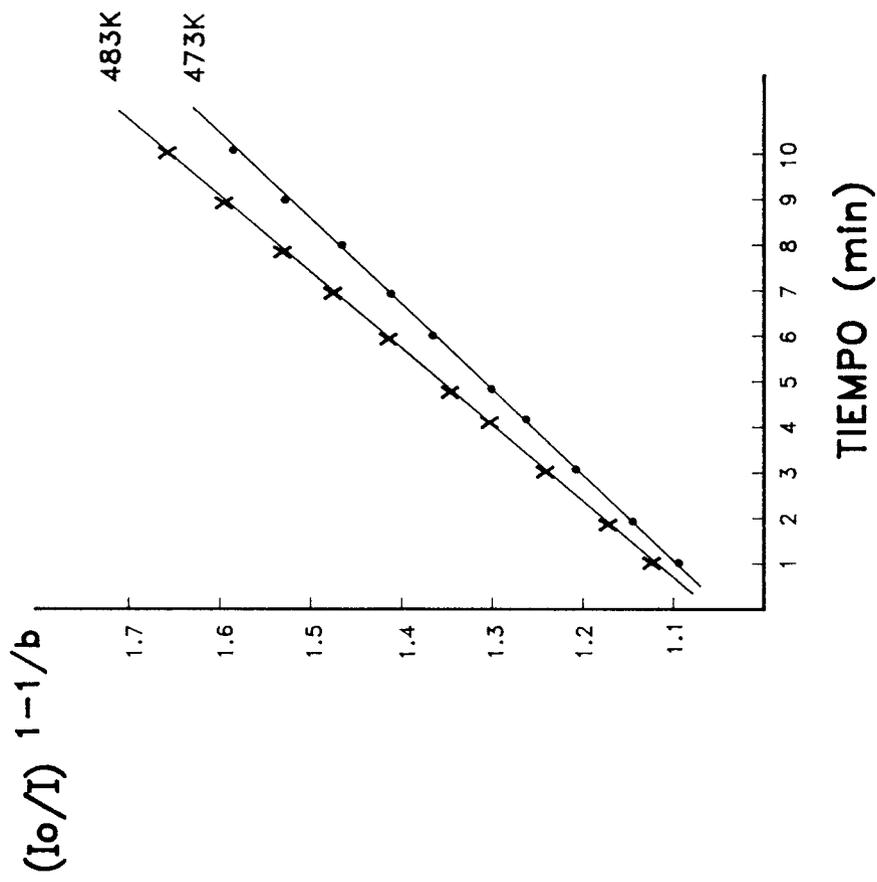


FIG. V.32 GRAFICA DE $(I_0/I)^{1-1/b}$ EN FUNCION DE t OBTENIDA PARA EL $CaSO_4:Dy$ SOMETIDO A DESEXCITACION ISOTERMICA A DOS TEMPERATURAS DIFERENTES.

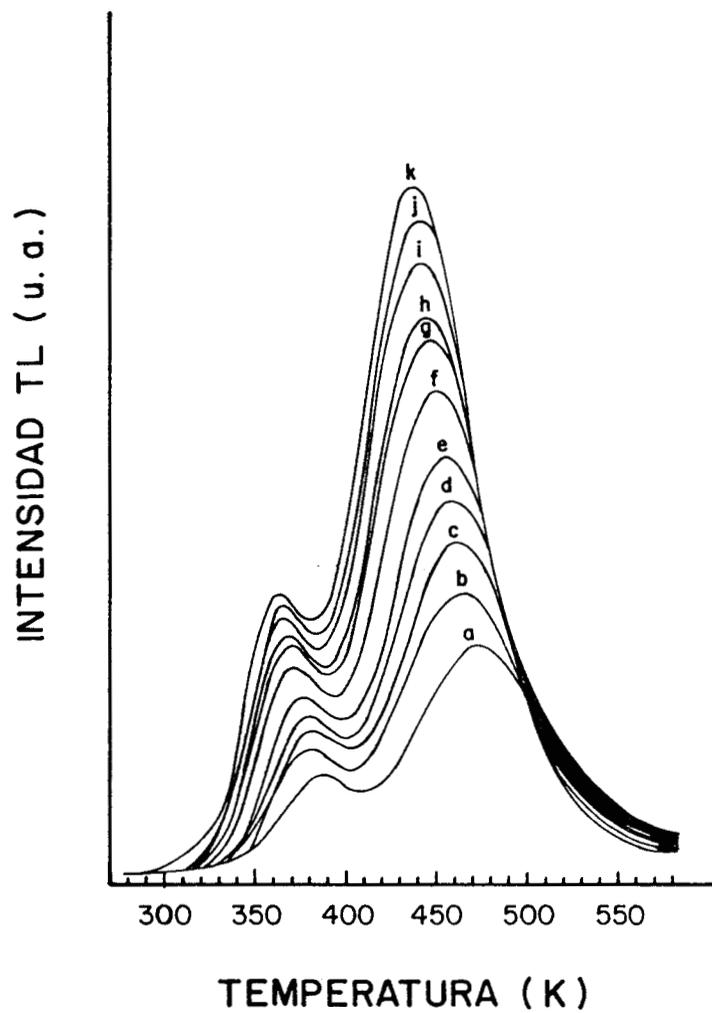


FIG. V.33 CURVAS TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ OBTENIDAS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k CORRESPONDEN A 2.8, 3.6, 4.8, 5.5, 6.7, 7.5, 8.5, 9.7, 10.5, 11.3 Y 12.5 $\text{K}\cdot\text{S}^{-1}$ RESPECTIVAMENTE.

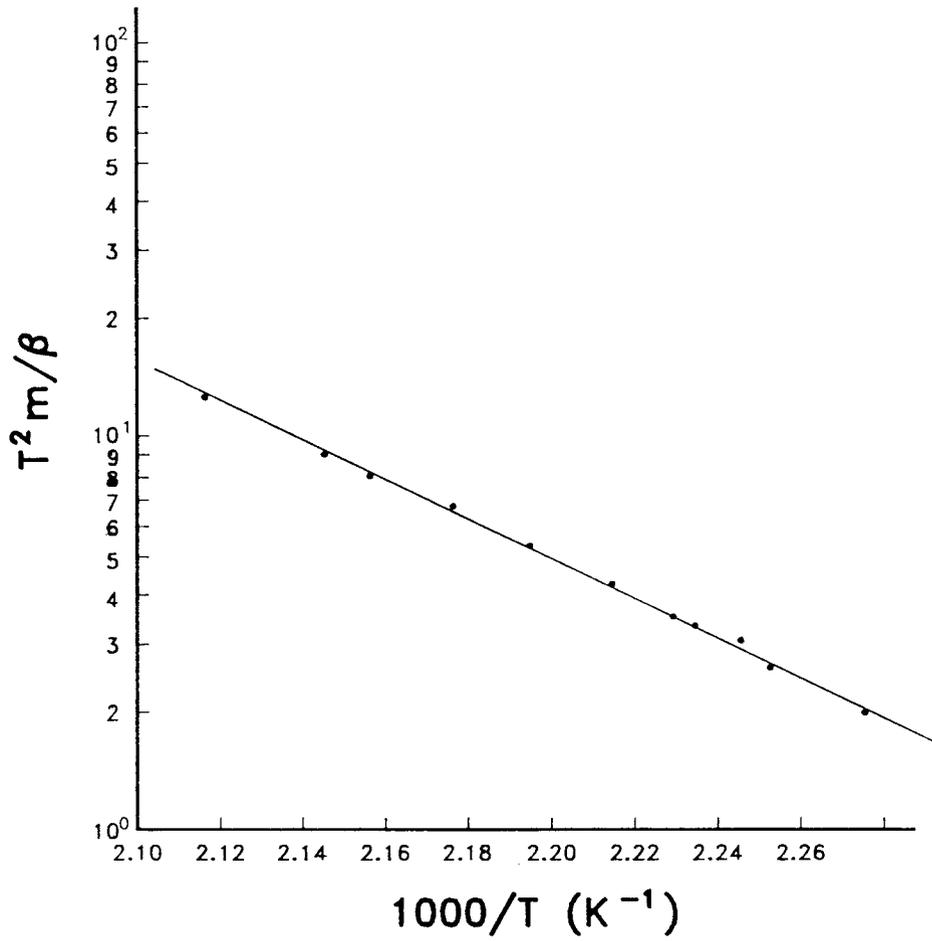


FIG. V.34 GRAFICA DE $\ln (T^2 m / \beta)$ EN FUNCION DE $1/T_m$ OBTENIDA PARA EL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Y DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.

TABLA V.5 PARAMETROS TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ DETERMINADOS POR DIFERENTES METODOS

Método	E(eV)	s(s ⁻¹)
Desexcitación isotérmica	0.86 ± 0.10	2.52x10 ⁹⁻¹⁰
Diferentes velocidades de calentamiento	0.85 ± 0.07	2.37x10 ⁹⁻¹⁰
Pendiente inicial del pico TL	0.83 ± 0.07	3.06x10 ⁹⁻¹⁰
Forma de la curva TL	δ	0.84 ± 0.07
	τ	0.87 ± 0.06
	λ	0.82 ± 0.05

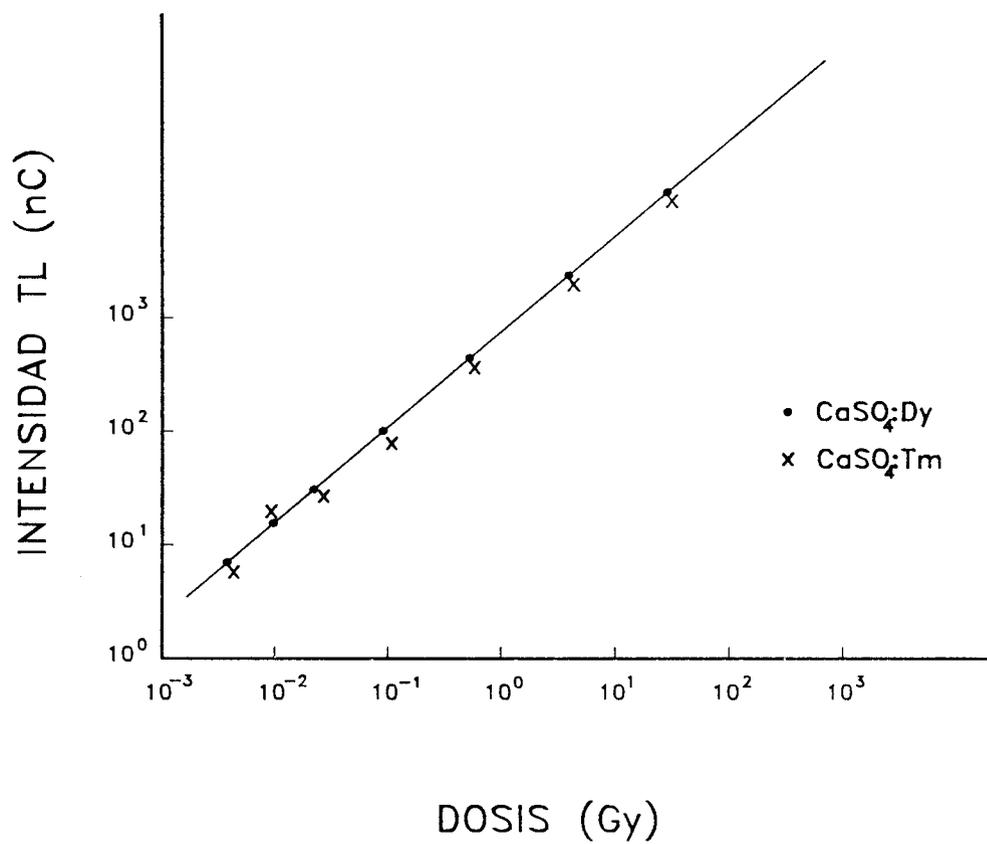


FIG. V.35 RESPUESTA TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Y DEL $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ^{60}Co

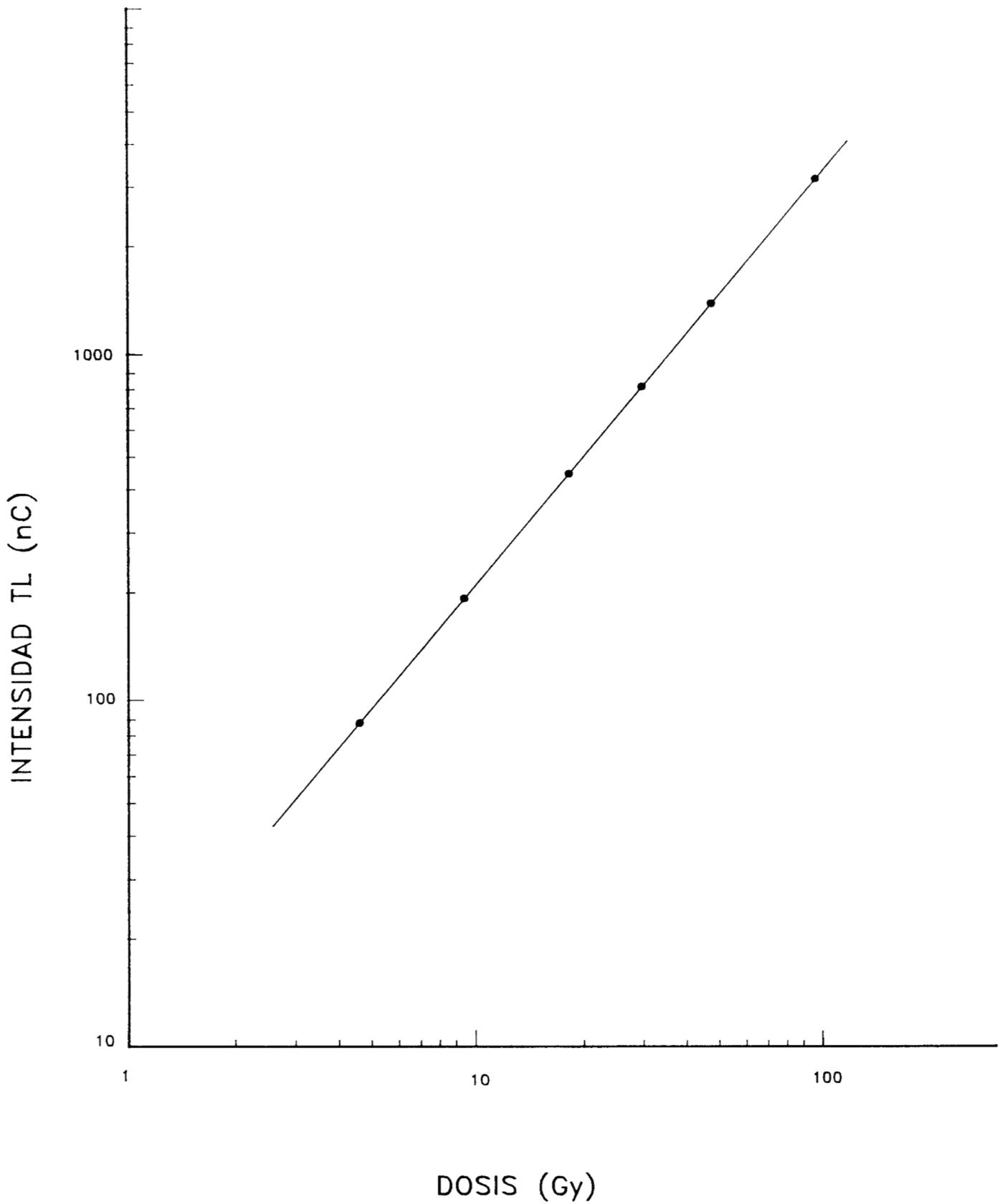


FIG. V.36 RESPUESTA TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ EN FUNCION DE LA DOSIS DE ELECTRONES ACELERADOS 6MeV

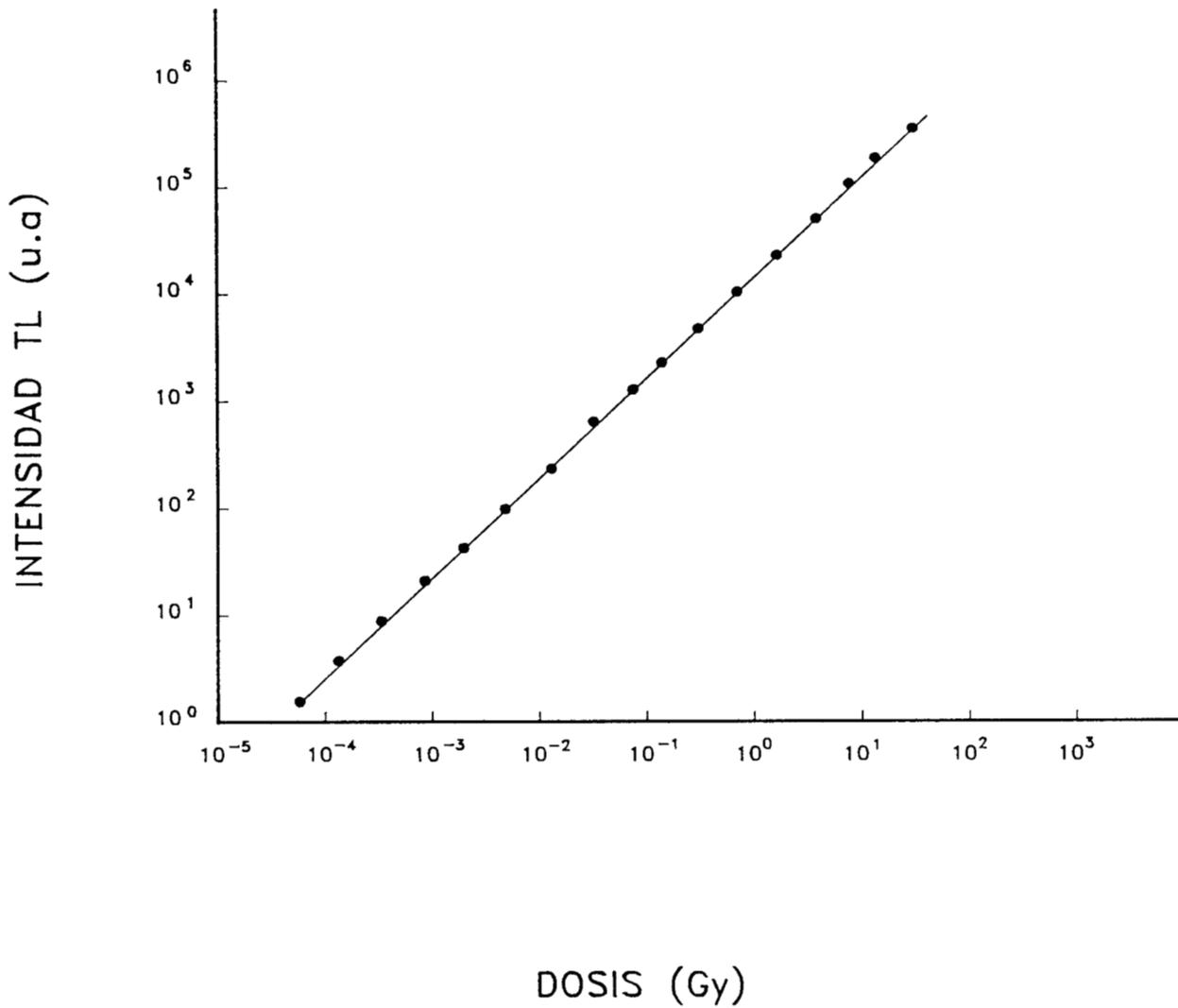


FIG. V.37 RESPUESTA TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ EN FUNCION DE LA DOSIS DE PARTICULAS BETA DE $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

El espectro de emisión TL para los dos picos TL (ver figura V.38) resultó ser el característico de las transiciones 4f del ion Dy^{3+} , lo que sugiere que el origen de la TL en este material se debe a la reducción del ion Dy^{3+} a Dy^{2+} por captura electrónica, durante la irradiación, y la posterior reconversión a Dy^{3+} , durante el calentamiento, por la combinación de un agujero, liberado térmicamente, con un electrón en el ion Dy^{2+} produciendo un ion Dy^{3+} residual en estado excitado; el que emitirá un fotón TL al desexcitarse.

El espectro de absorción óptica de las muestras irradiadas, mostrado en la figura V.39, presenta una absorción intensa en el U.V. (- 220nm) y una banda ancha en el visible (350-600nm) centrada en 450nm. Este espectro es similar al reportado por otros autores (Morgan and Stoebe, 1989) quienes reportan que los picos de absorción en 380, 575, 620 y 650nm confirman la presencia de los radicales SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- y O_3^- , lo que hace evidente la importancia de estos radicales así como de los iones Dy^{2+} en el proceso de emisión TL en este material. La figura V.40 muestra el espectro de excitación el cual resultó el mismo tanto antes como después de la irradiación (320, 355, 370nm).

Sulfato de calcio activado con tulio ($CaSO_4:Tm$)

La mayoría de las características TL más importantes del $CaSO_4:Tm$, tales como la curva TL, la cinética de recombinación, la sensibilidad, la respuesta en función de la dosis y el desvanecimiento, son muy similares a las del $CaSO_4:Dy$ ver figuras V.30 y V.35. Por tal motivo, nos limitaremos a discutir las características ópticas, las cuales son diferentes para los dos compuestos.

El espectro de emisión del $CaSO_4:Tm$ tiene un pico muy pronunciado a 425nm y tres más pequeños a 360, 470 y 520nm (ver figura V.41)

Este material irradiado exhibe bandas de absorción características del ion Tm^{2+} (figura V.42) las cuales son similares a los que se observaron para el $CaF_2:Tm$. El espectro de excitación del material sin irradiar mostrado en la figura V.43 es característico del ion Tm^{3+} .

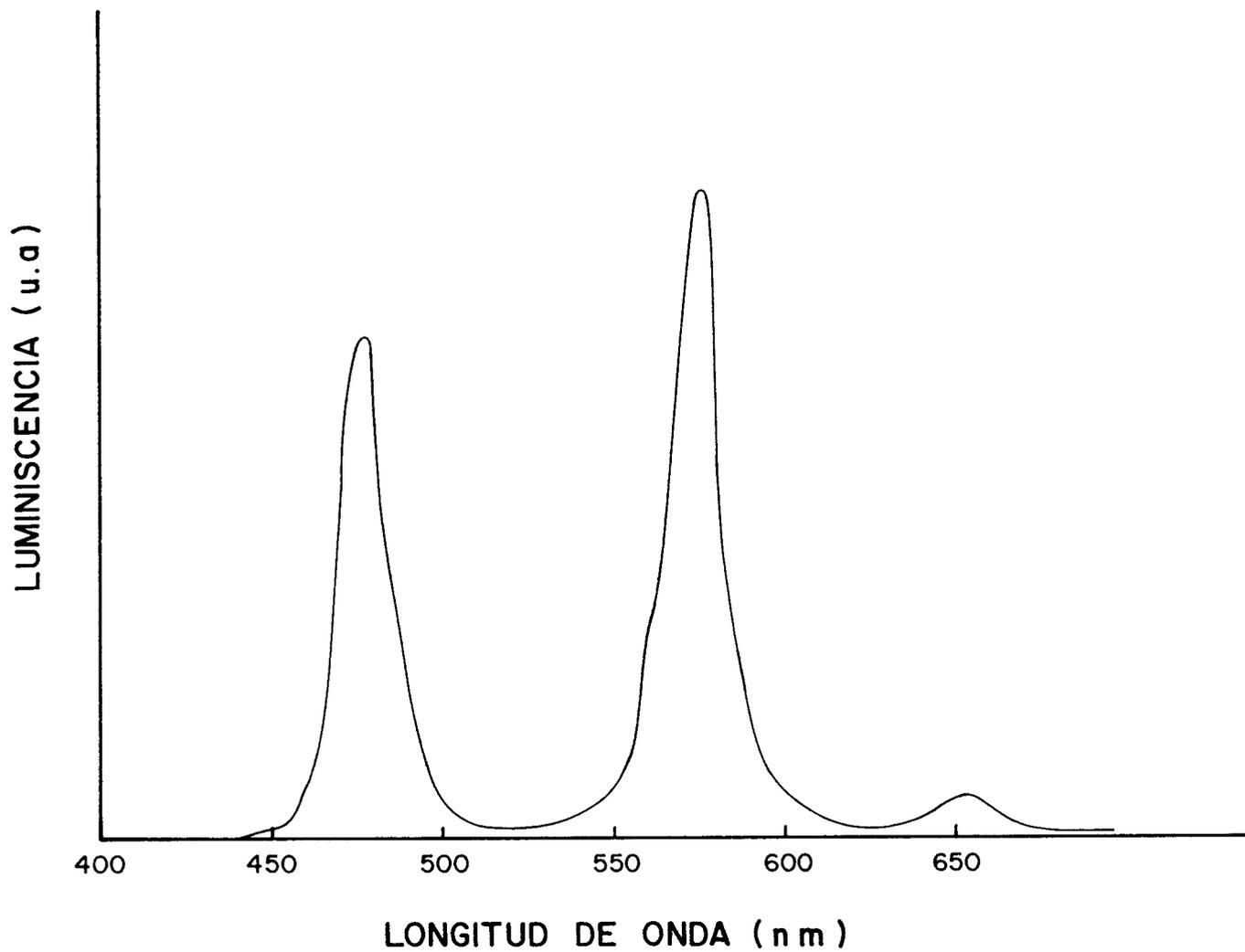


FIG. V.38 ESPECTRO DE EMISION TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

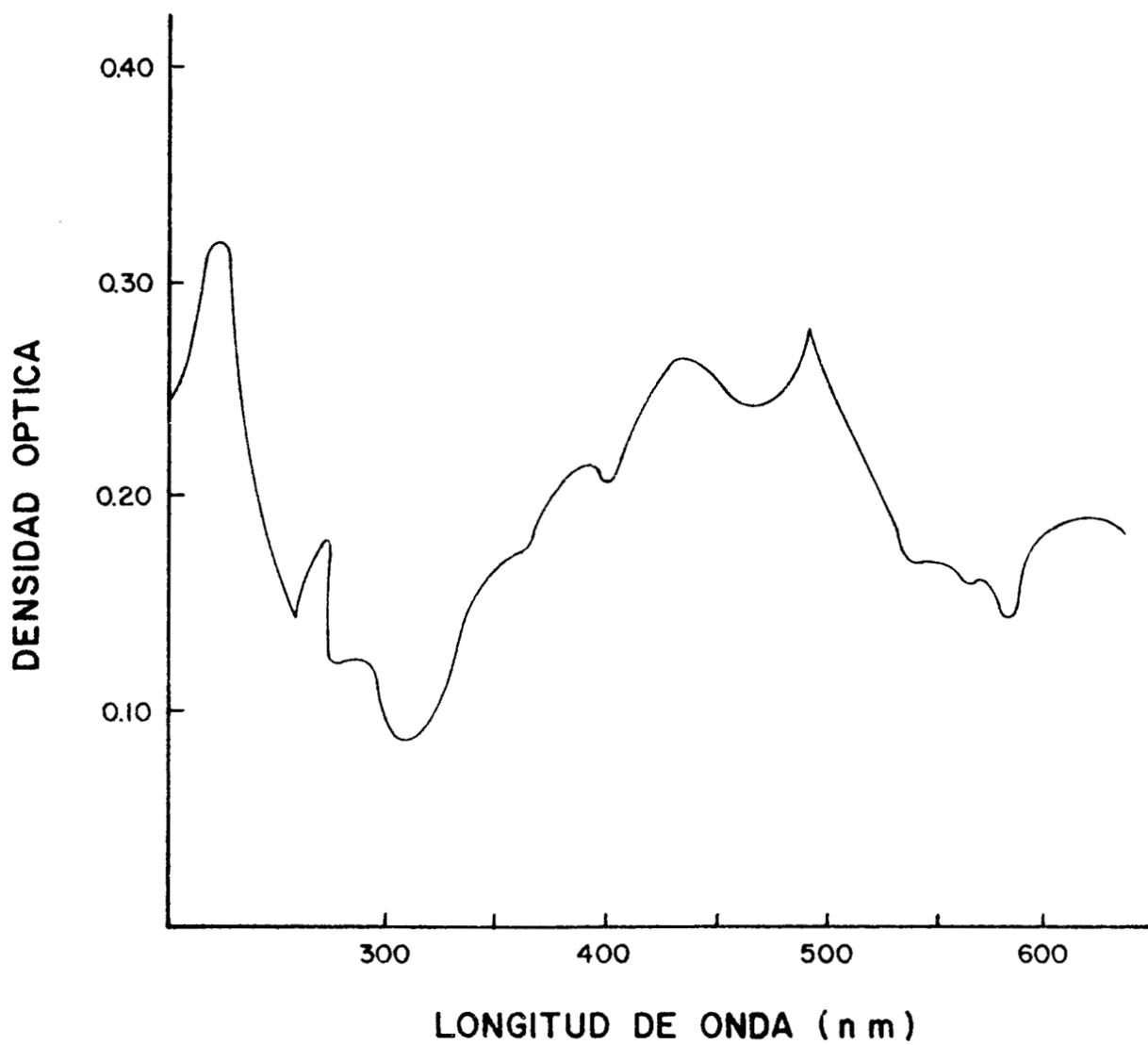


FIG. V.39 ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

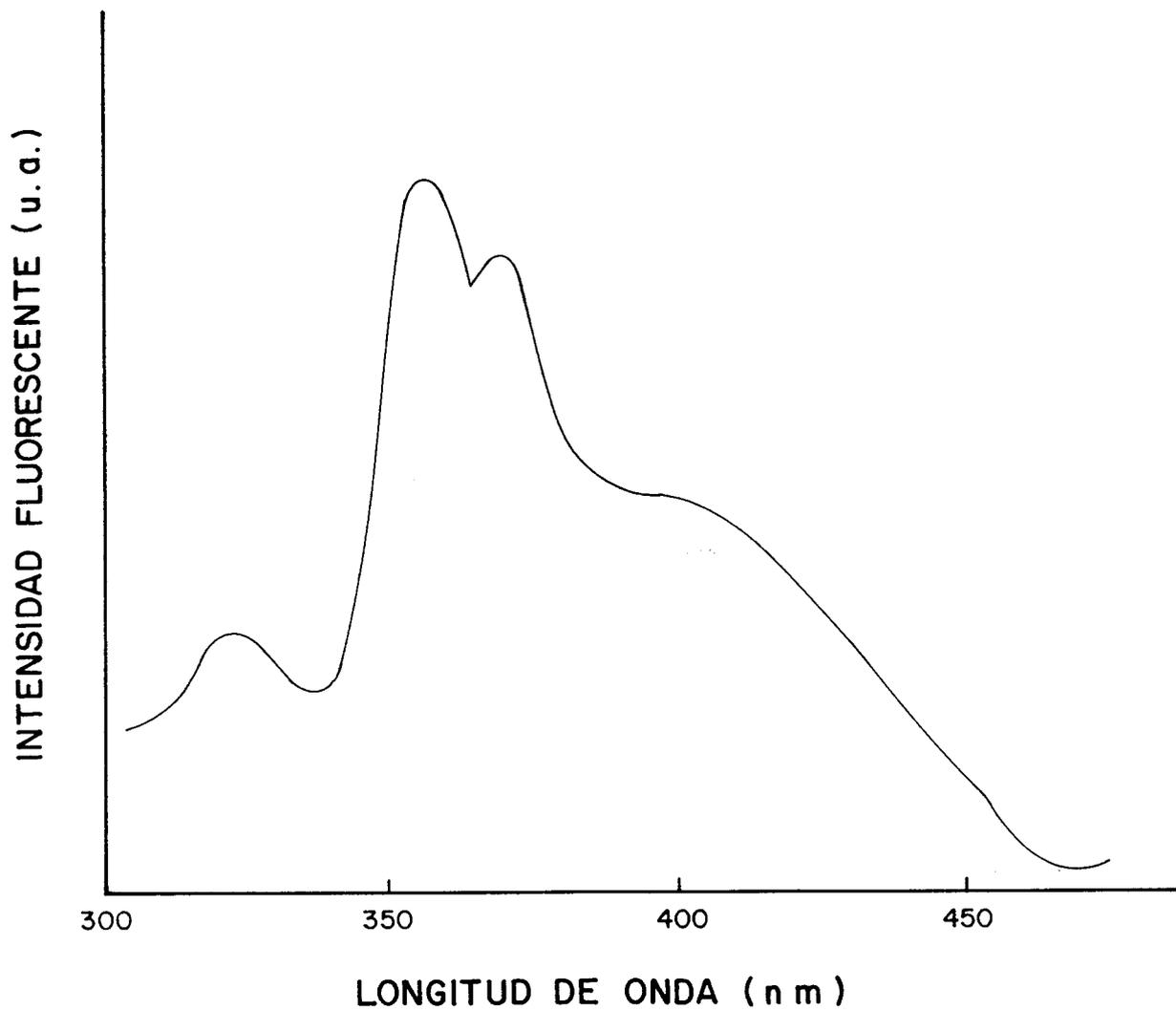


FIG. V.40 ESPECTRO DE EXCITACION DEL CaSO₄:Dy

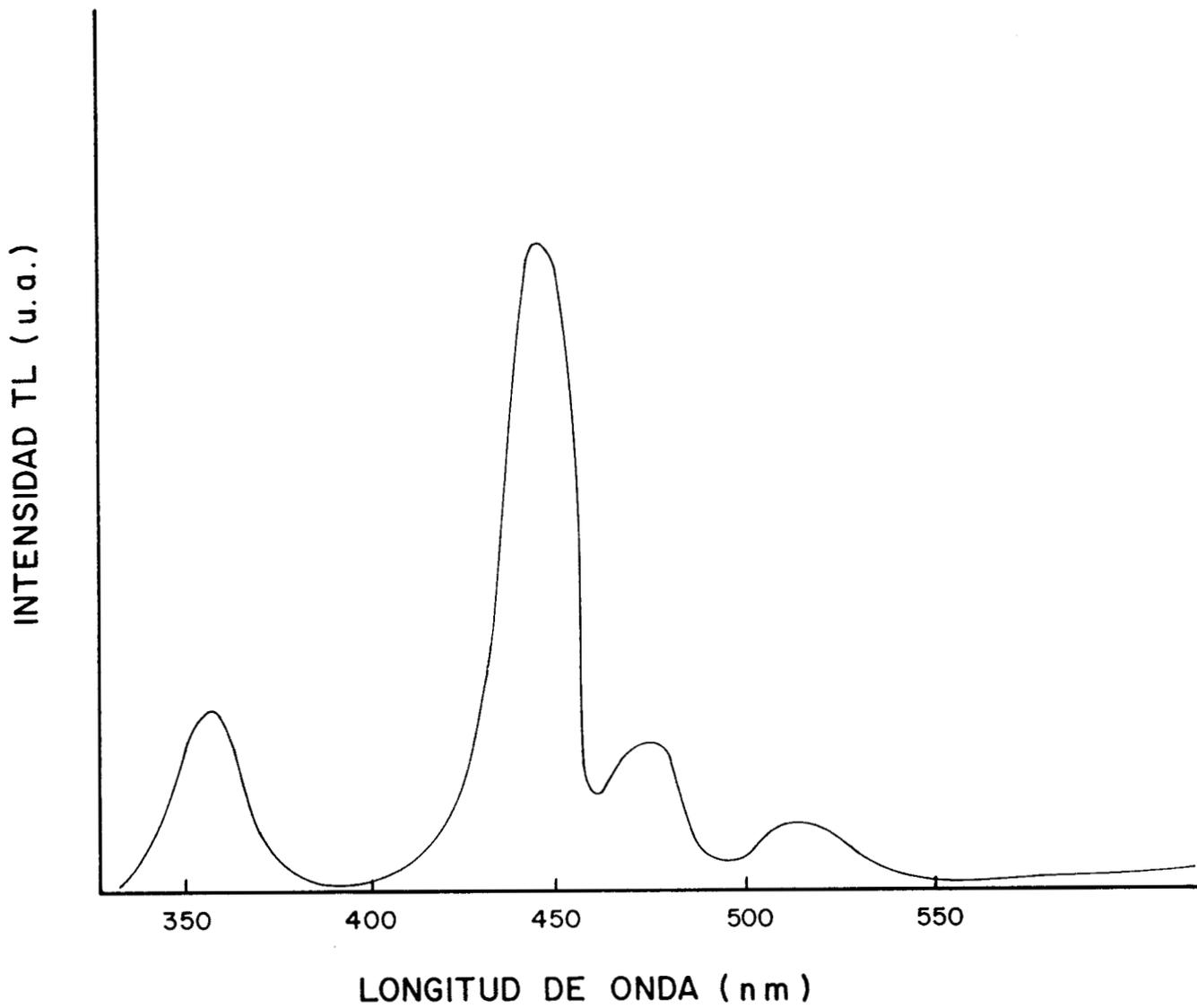


FIG. V.41 ESPECTRO DE EMISION TL DEL CaSO₄:Tm IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

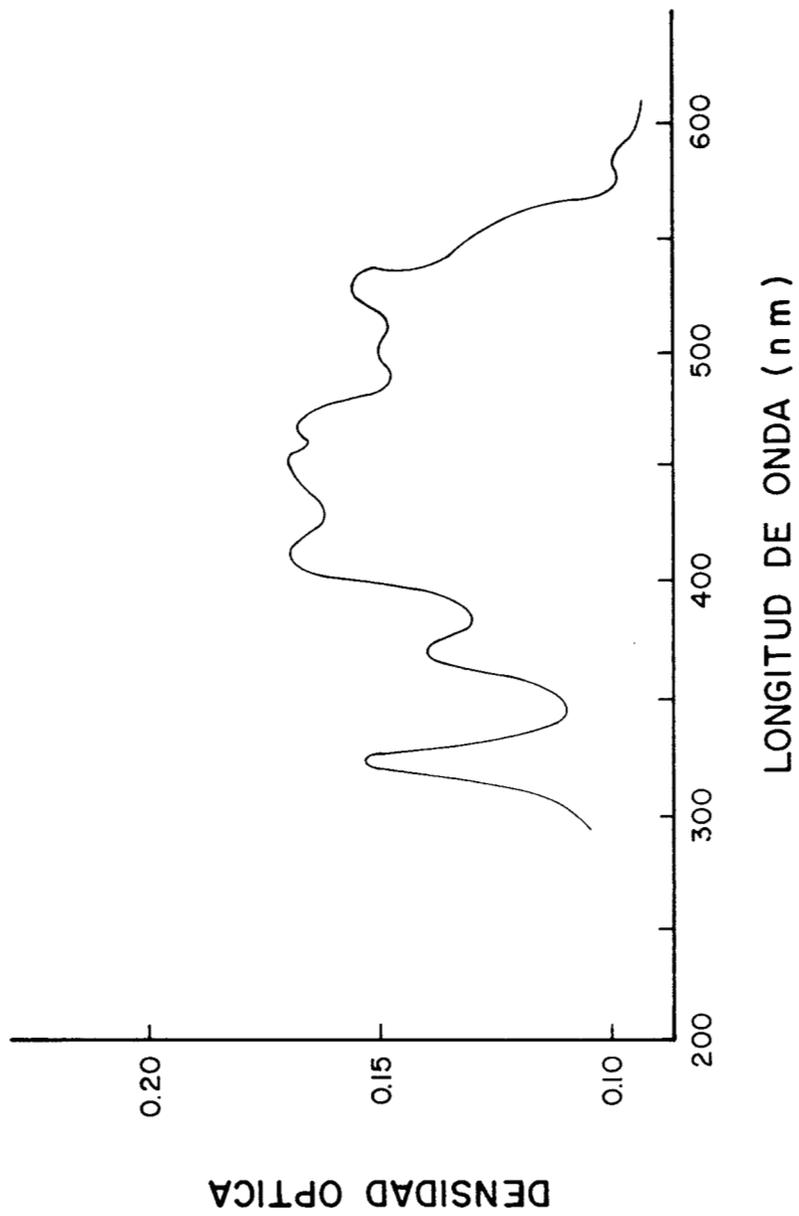


FIG. V.42 ESPECTRO DE ABSORCION DEL $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

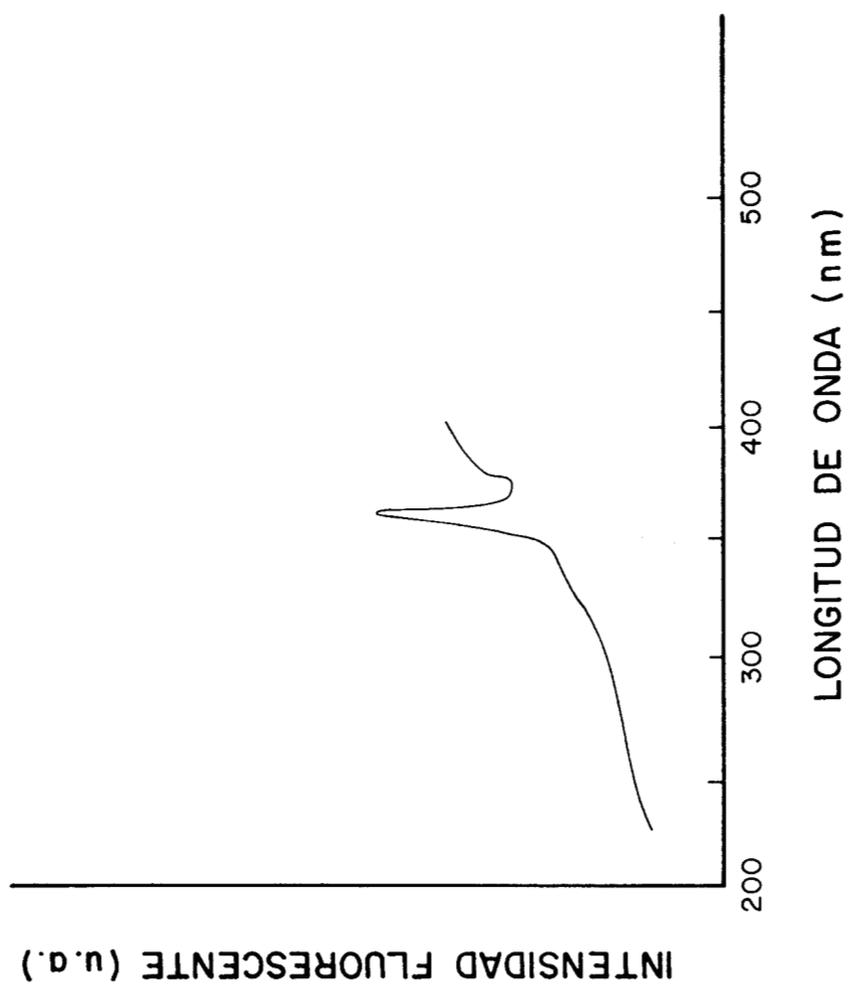
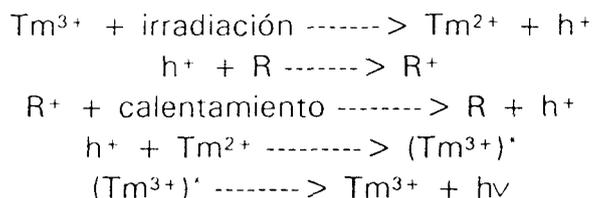


FIG. V.43 ESPECTRO DE EXCITACION DEL CaSO₄:Tm.

Esto sugiere que la emisión TL en este material se debe a la reducción del ion Tm^{3+} al capturar un electrón con la irradiación al ion Tm^{2+} para después regresar al estado Tm^{3+} al atrapar un agujero liberado térmicamente durante el calentamiento, influenciado por los radicales SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , SO^- y O^- , de acuerdo con la ecuación:



donde h representa un agujero, R alguno de los radicales SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , SO^- , O^- , y $h\nu$ un fotón TL.

Sulfato de bario activado con disprosio ($BaSO_4:Dy$)

La forma de la curva TL característica del $BaSO_4:Dy$ depende del método de preparación y de los reactivos usados en ésta. En este estudio se usó el método de recristalización del $BaSO_4$ junto con el activador, a partir de una solución de $BaSO_4$ de grado analítico y Dy_2O_3 ultrapuro en H_2SO_4 concentrado. En la curva TL de la figura V.44 se identificaron cuatro picos a 405, 420, 440 y 493K. La figura V.45 muestra que la respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co es lineal en el intervalo de 10 mGy a 10Gy. Este material resultó 15 veces más sensible que el TLD-100 y mostró un desvanecimiento del 14% en un mes a temperatura ambiente.

Los parámetros cinéticos fueron determinados efectuando la deconvolución de la curva TL para aislar, por métodos numéricos, los cuatro picos observados experimentalmente. La curva TL obtenida se ajustó a una ecuación de orden general, comprobando la bondad del ajuste mediante el cálculo del nivel de probabilidad correspondiente a χ^2 mayor que el valor experimental.

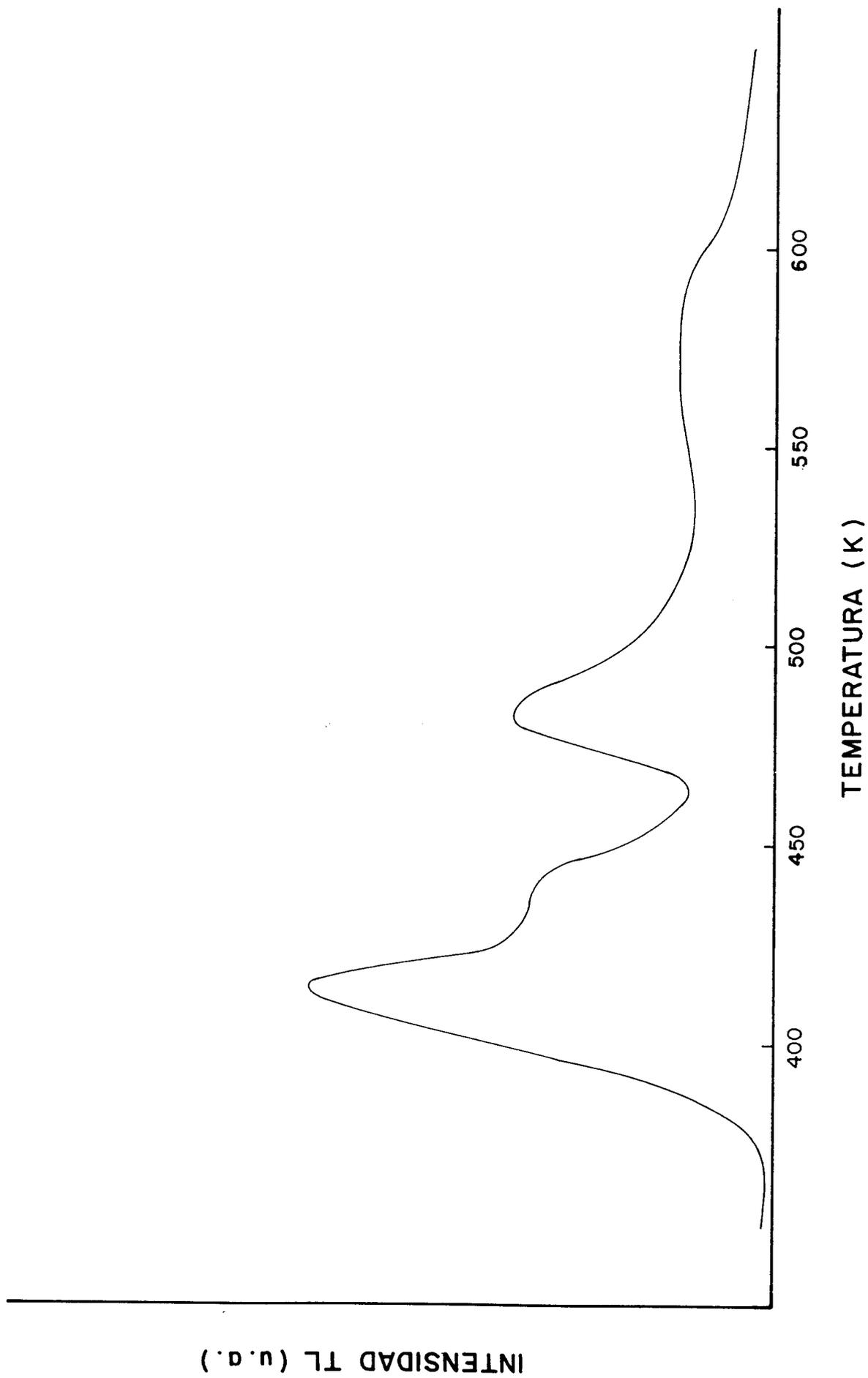


FIG. V.44 CURVA TL DEL BaSO₄:Dy IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co.

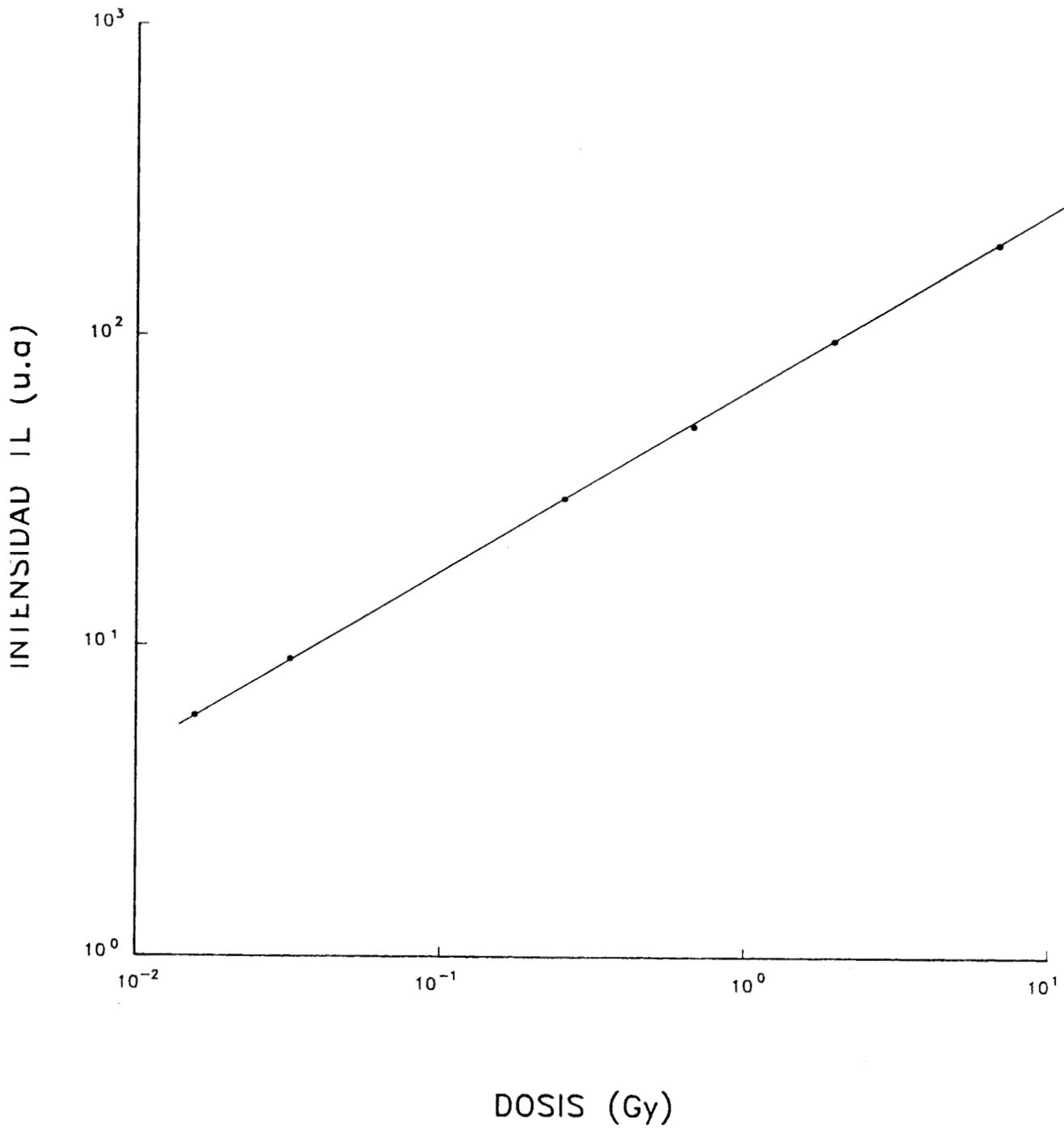


FIG. V.45 RESPUESTA TL DEL BaSO₄:Dy EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co

La tabla V.6 muestra los resultados de aplicar el método de deconvolución para obtener el orden de la cinética, la energía de activación y el factor de frecuencia del $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ irradiado con radiación gamma de ^{60}Co .

El espectro de emisión TL del $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ mostrado en la figura V.46, exhibe máximos en 478 y 571nm los cuales corresponden a las transiciones 4f del ion Dy^{3+} . La figura V.47 muestra los espectros de absorción del BaSO_4 sin contaminar y activado con Dy; tanto irradiados (figuras V.47a y V.47b) como sin irradiar (figura V.47c).

Los materiales sin irradiar prácticamente no mostraron absorción ni en el UV cercano ni en el visible. El material sin contaminar irradiado, mostró una banda de absorción débil con un pico alrededor de 300nm; mientras que el material activado con Dy, también irradiado, mostró líneas de absorción intensas en 380, 575, 620 y 650nm. Esto nos conduce a suponer que los radicales SO_4^- , SO_3^- o SO_2^- producidos por la radiación, forman sitios estables de atrapamiento con diversas energías de activación, y que además, la emisión TL se debe a la reducción de los iones Dy^{3+} a Dy^{2+} por captura electrónica durante la irradiación, y su posterior reconversión a Dy^{3+} en el momento del calentamiento debido a la liberación térmica de agujeros que se combinan con los electrones atrapados en Dy^{2+} produciendo el ion Dy^{3+} en estado excitado.

Varios autores (Chaudury, et al., 1984) han relacionado las bandas de absorción observadas en el $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ con diversos defectos tales como SO_4^- con la banda de 380nm, SO_3^- con la de 575nm y O^- con las bandas de 620 y 650nm.

El espectro de excitación del $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ es muy similar al que se obtuvo para el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (ver figura V.40). Las estructuras observadas a 355 y 370nm, pueden atribuirse al ion Dy^{2+} (Morgan and Stoebe, 1989).

Sulfato de bario activado con europio ($\text{BaSO}_4:\text{Eu}$)

La curva TL del $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$, mostrada en la figura V.48, exhibe esencialmente un solo pico aproximadamente a 540K, con dos bordes a ambos lados alrededor de 480 y 590K respectivamente.

TABLA V.6 PARAMETROS CINETICOS DEL BaSO₄:Dy DETERMINADOS POR EL METODO DE DECONVOLUCION

Pico	Temperatura (K)	Orden de la cinética	E(eV)	s(s ⁻¹)
I	415	1.07 ± 0.03	0.88 ± 0.02	(3.18 ± 0.02)x10 ¹⁰
II	440	0.98 ± 0.02	1.20 ± 0.03	(4.02 ± 0.03)x10 ¹³)
III	480	2.11 ± 0.09	2.02 ± 0.03	(5.54 ± 0.05)x10 ¹⁴)
IV	557	2.02 ± 0.05	1.92 ± 0.01	(8.90 ± 0.05)x10 ²¹)
V	580	2.03 ± 0.02	2.08 ± 0.02	(7.21 ± 0.04)x10 ²²

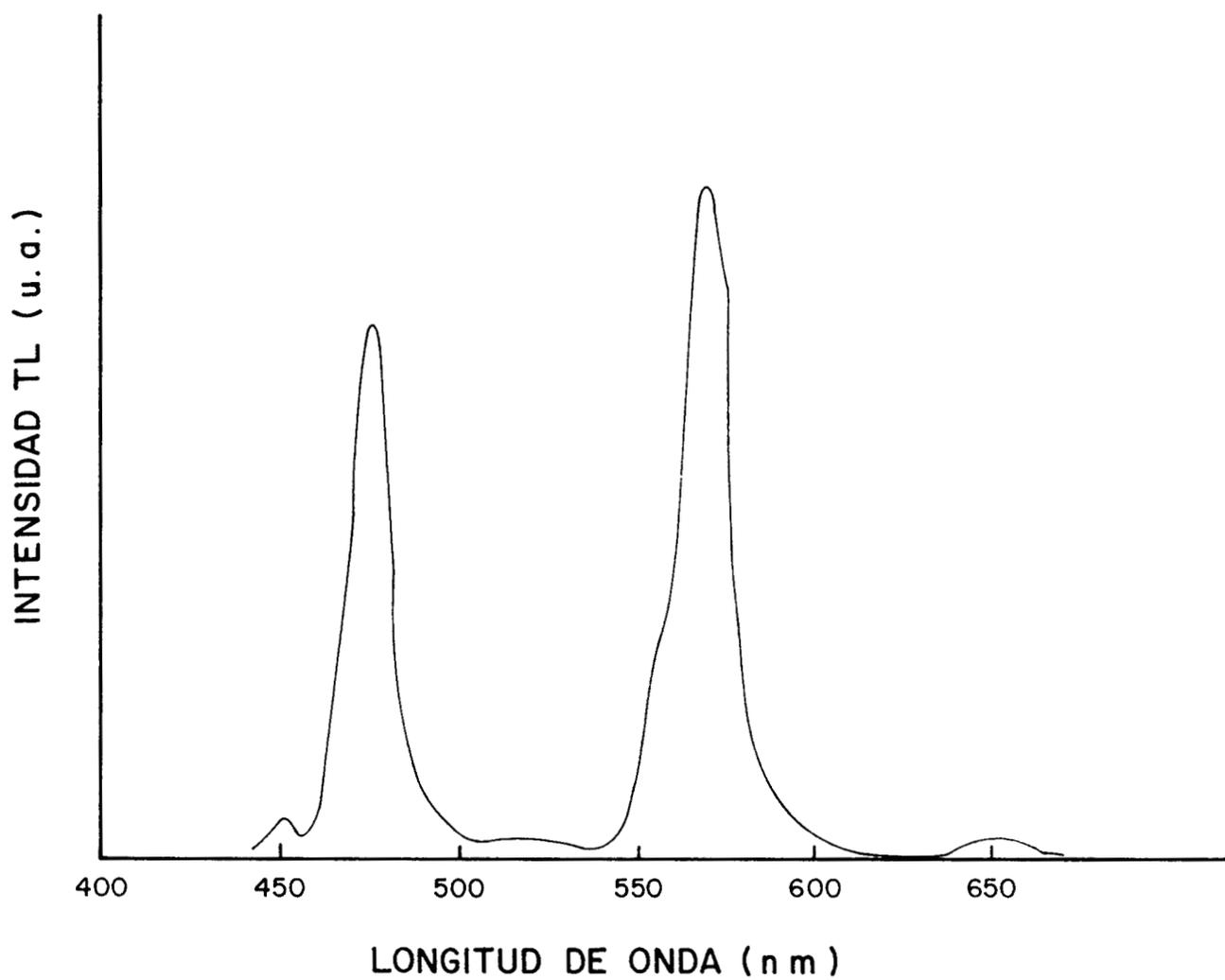


FIG. V.46 ESPECTRO DE EMISION DEL $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

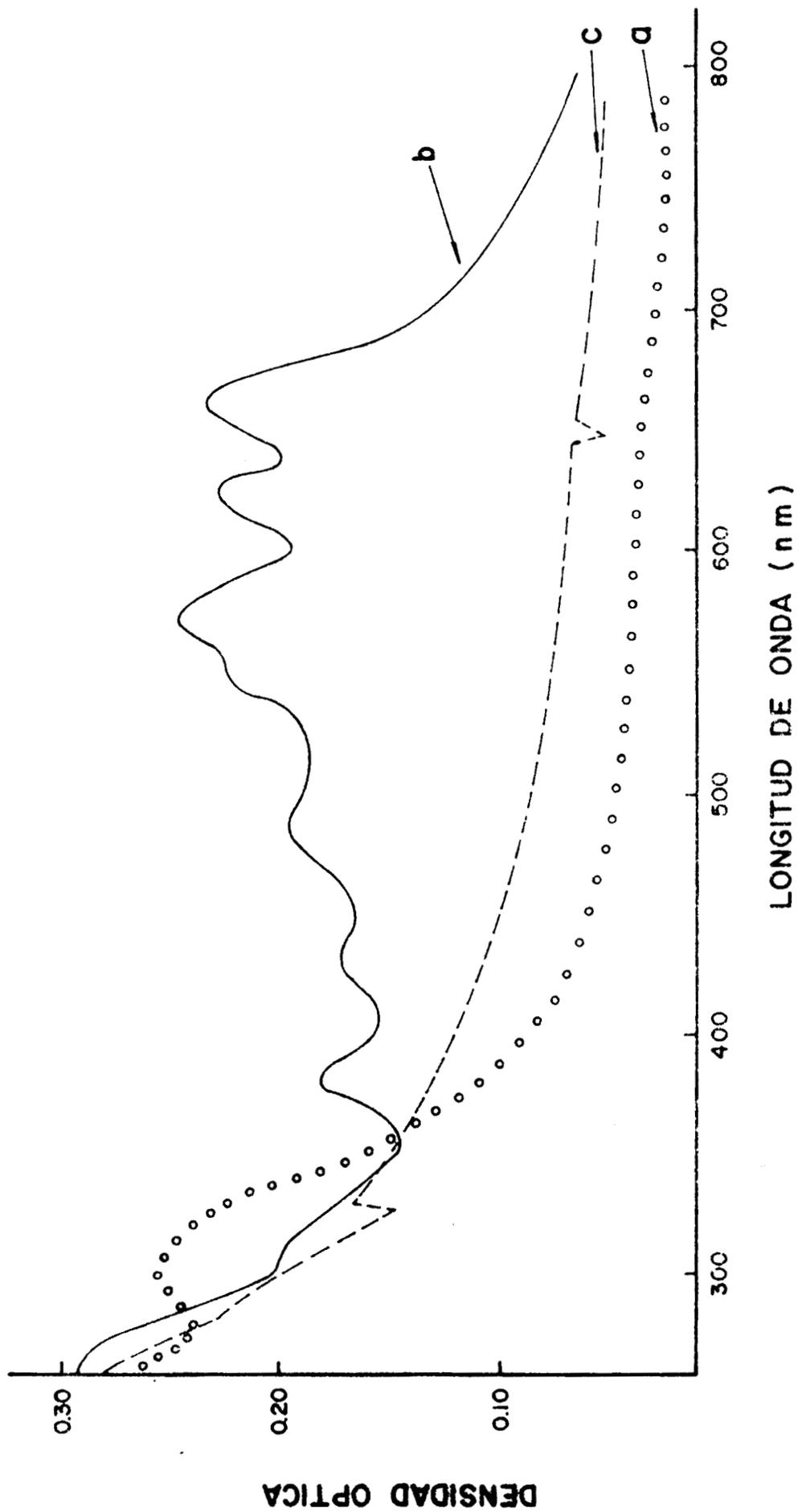


FIG. V.47 ESPECTRO DE ABSORCION DE BaSO_4

- a) BaSO_4 IRRADIADO
- b) $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ IRRADIADO
- c) BaSO_4 Y $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ SIN IRRADIAR

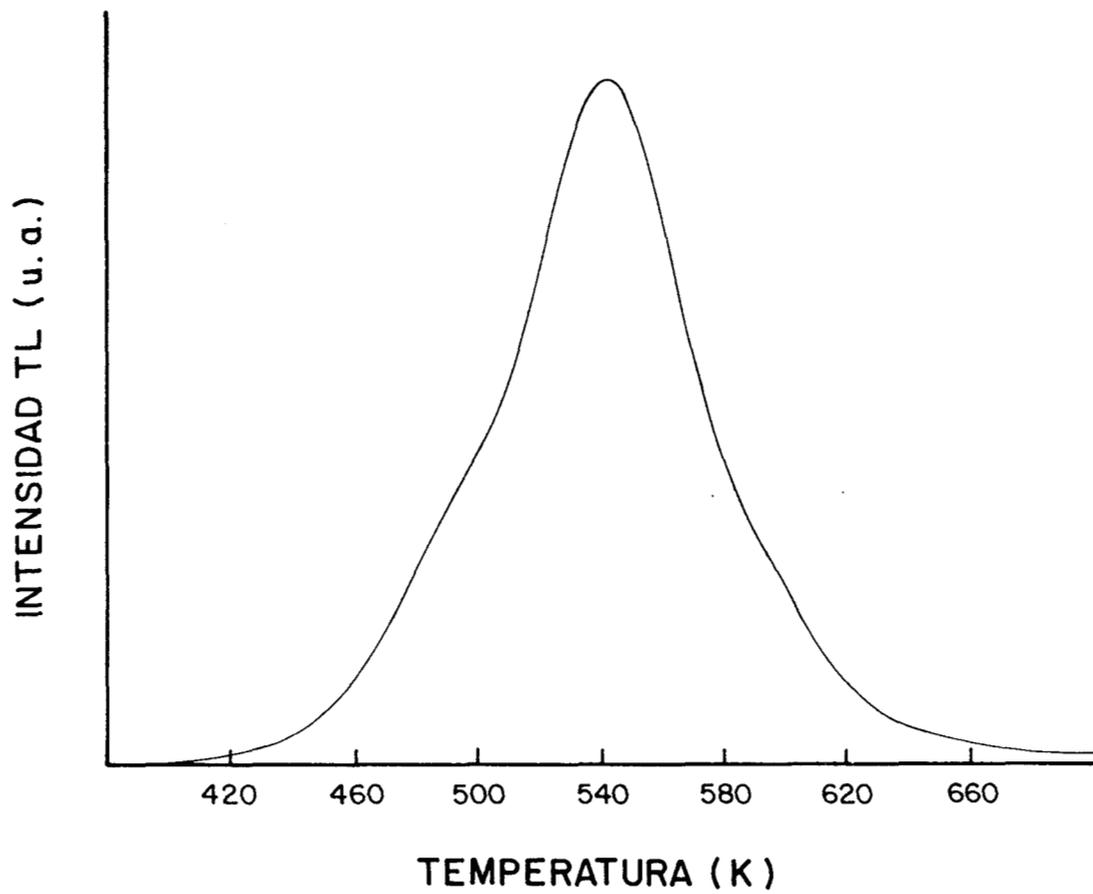


FIG. V.48 CURVA TL DEL $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

Los parámetros TL se determinaron aplicando los métodos de desexcitación isotérmica y de forma de la curva TL.

Para determinar el orden de la cinética por el método de desexcitación isotérmica, se irradiaron muestras del material a una dosis de 100mGy y se colocaron en un horno a temperaturas controladas de $473 \pm 1\text{K}$ y $483 \pm 1\text{K}$ por periodos de 1 a 10 minutos. Una vez medida la intensidad TL, se graficó $(I_0/I)^{1-1/b}$ en función de t, probándose varios valores de b para seleccionar como correcto el valor $b = 1.09$ que fue el que produjo una línea recta. Mientras que el orden de la cinética obtenido usando el factor de simetría de Chen (Chen, 1969a) fue $b = 1.08 \pm 0.01$, razón por la que se consideró que el $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ sigue una cinética de primer orden.

Una vez obtenido el orden de la cinética, se procedió a determinar los valores de E y s por el método de desexcitación isotérmica, a partir de las pendientes de las rectas obtenidas al graficar $(I_0/I)^{1-1/b}$ en función de t para las dos temperaturas utilizadas, y aplicando las ecuaciones IV.13, IV.14 y IV.15. Así mismo, se obtuvieron los parámetros de forma de la curva TL y se aplicaron las ecuaciones IV.35 y IV.23 para determinar los valores de E y s respectivamente. La tabla V.7 muestra los parámetros TL obtenidos para el $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ aplicando los métodos de desexcitación isotérmica y de forma de la curva TL (Azorín, et al., 1991).

La respuesta TL del $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co resultó lineal en el intervalo de 5mGy hasta 50Gy como se observa en la figura V.49, mostrando una sensibilidad de aproximadamente 100 veces la del TLD-100 y un desvanecimiento del orden del 10% en un mes a temperatura ambiente.

El espectro de emisión del $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ irradiado, mostrado en la figura V.50 exhibe un máximo a 380nm el cual corresponde a la emisión característica del ion Eu^{2+} , de tal manera que, aparentemente el Eu interviene como Eu^{2+} en este material. Por tal motivo, se puede proponer que el origen de la TL en el $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ se debe a la recombinación de un electrón, liberado térmicamente, con un ion Eu^{3+} o a la recombinación de un agujero con un ion Eu^+ . Esta hipótesis coincide con la reacción propuesta por Camacho y colaboradores para el $\text{KCl}:\text{Eu}$ (Camacho, et al., 1988), lo que da lugar a proponer las siguientes ecuaciones:

**TABLA V.7 PARAMETROS CINETICOS DEL BaSO₄:Eu OBTENIDOS
APLICANDO DOS METODOS DIFERENTES**

Método	Orden de la cinética	E(eV)	s(s ⁻¹)
Desexcitación isotérmica	δ	1.09 ± 0.03	1.15 ± 0.04
			(2.7 ± 0.2) × 10 ⁹
Forma de la curva τ	ω	1.17 ± 0.05	
		1.08 ± 0.01	1.13 ± 0.02
		1.16 ± 0.02	(2.6 ± 0.01) × 10 ⁹

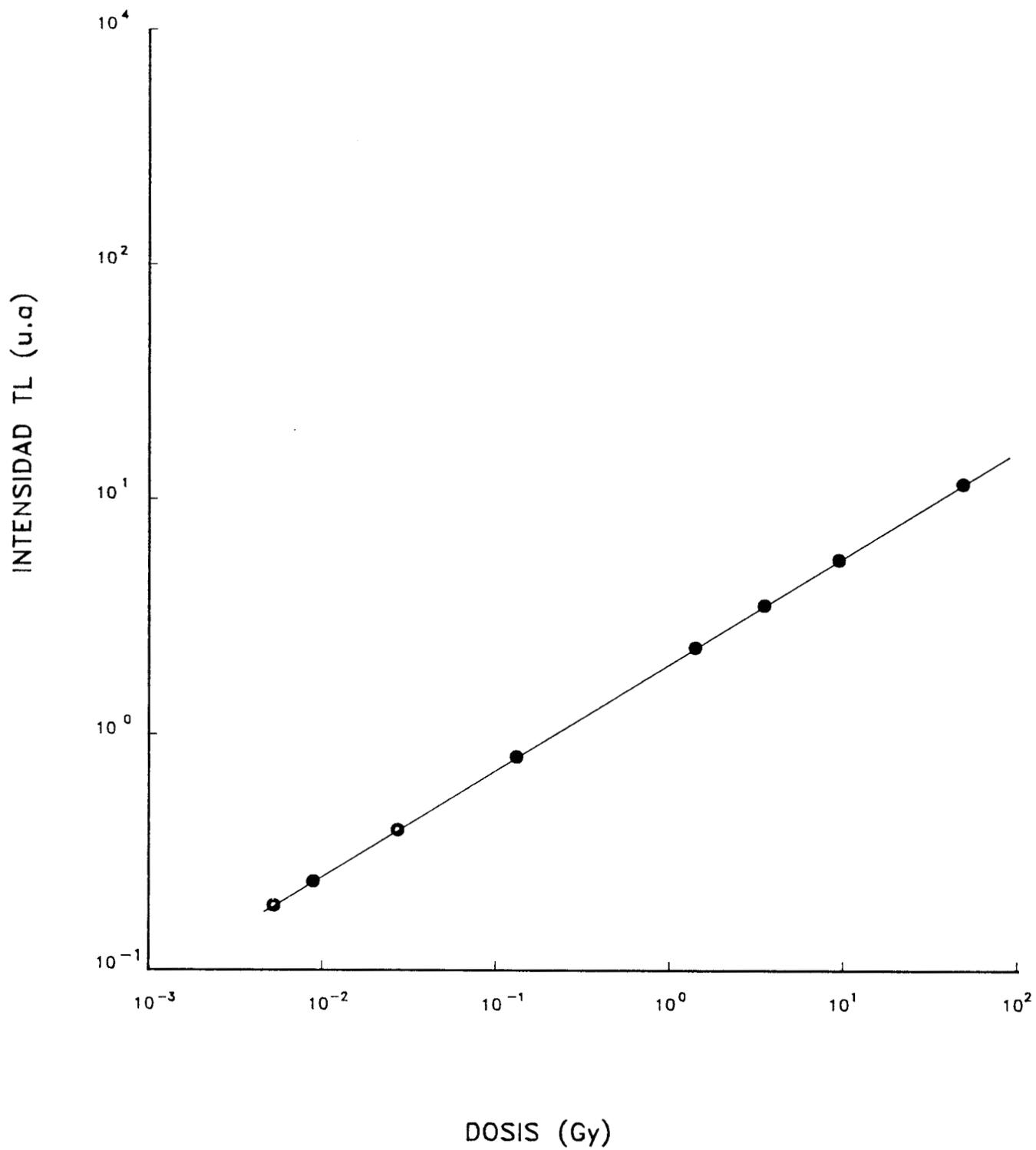


FIG. V.49 RESPUESTA TL DEL BaSO₄:Eu IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ⁶⁰Co

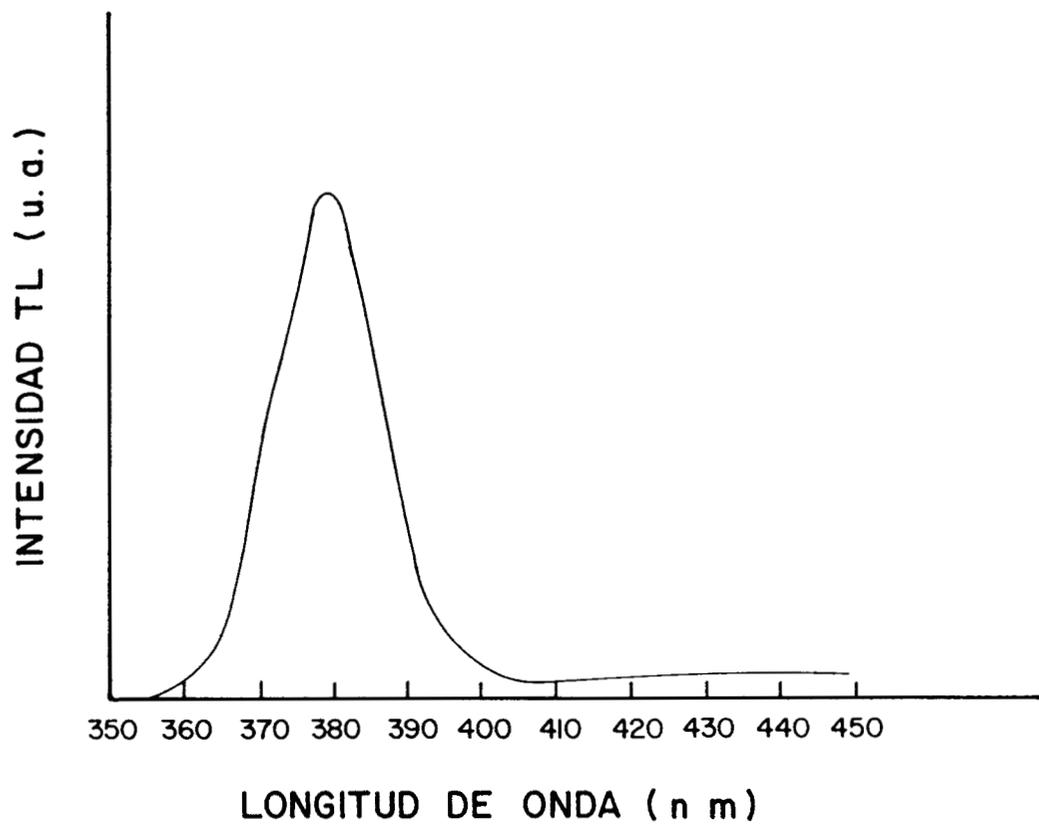
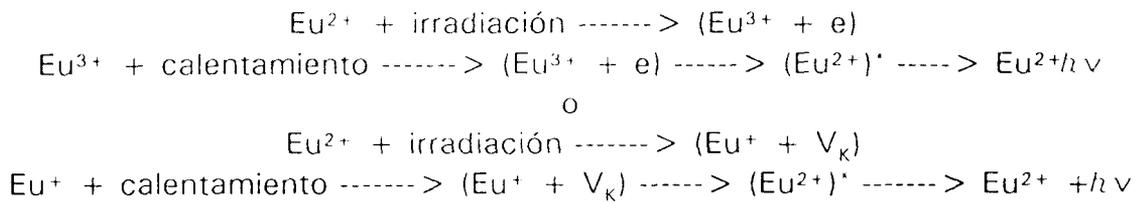


FIG. V.50 ESPECTRO DE EMISION DEL $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .



donde el asterisco indica un estado excitado y $h\nu$ un fotón TL

La presencia de la emisión característica del Eu^{2+} a todas las temperaturas, sugiere que la recombinación de los centros F con los radicales $\text{SO}_4\cdot$, $\text{SO}_3\cdot$, $\text{SO}_2\cdot$, $\text{O}_3\cdot$ y $\text{O}\cdot$ ocurre simultáneamente con la recuperación de los iones Eu^{2+} . Para explicar esta situación, se puede proponer que los centros H y V_k quedan atrapados juntos, probablemente en la forma de un ion molecular como $\text{SO}_4\cdot$, $\text{SO}_3\cdot$ o $\text{SO}_2\cdot$. Durante el calentamiento, los centros H y V_k escapan de la trampa y se recombinan con el centro complementario.

La vida media de la línea de emisión del $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ a temperatura ambiente y a 17K se determinó excitando la muestra con luz proveniente de un láser de N_2 ($\lambda = 337\text{nm}$), registrándose el cambio en la intensidad de la emisión en función del tiempo, una vez que se ha interrumpido la excitación del sistema. La figura V.51 muestra la relación exponencial obtenida al graficar la intensidad de la emisión del Eu^{2+} en función del tiempo.

Para la banda de emisión situada en 380nm se observó un tiempo de vida media de $0.23 \pm 0.01 \mu\text{s}$ a temperatura ambiente y de $0.41 \pm 0.01 \mu\text{s}$ a 17K. Estos valores son similares a los obtenidos por Muñoz (Muñoz, 1988) para $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$, aunque difieren mucho del valor excesivamente alto reportado por Yamashita y colaboradores (Yamashita et al., 1985) para $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$.

Tanto a temperatura ambiente como a 17K los tiempos de vida media que se muestran en la figura V.51 están asociados con decaimientos puramente exponenciales en función del tiempo.

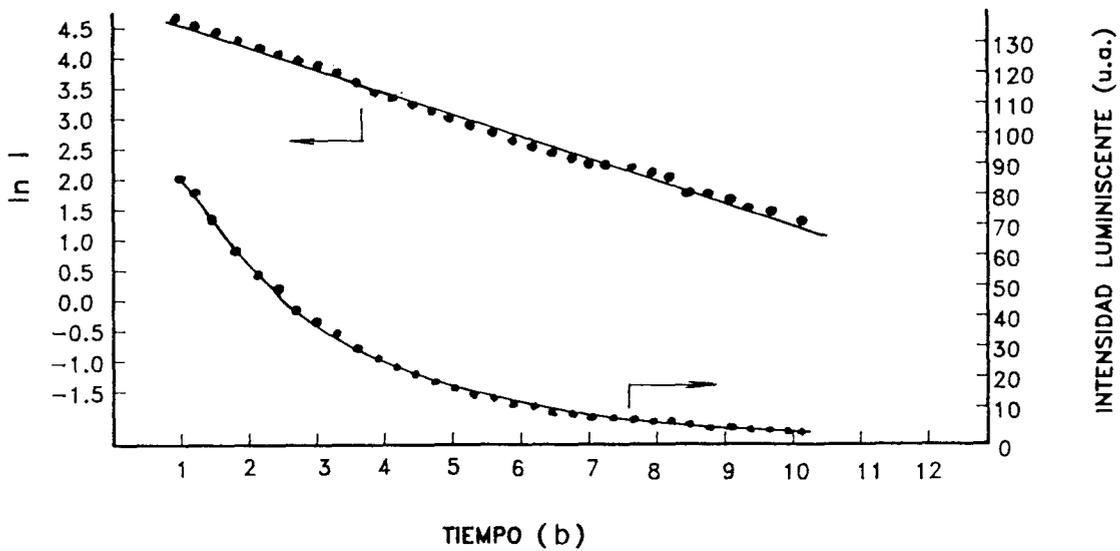
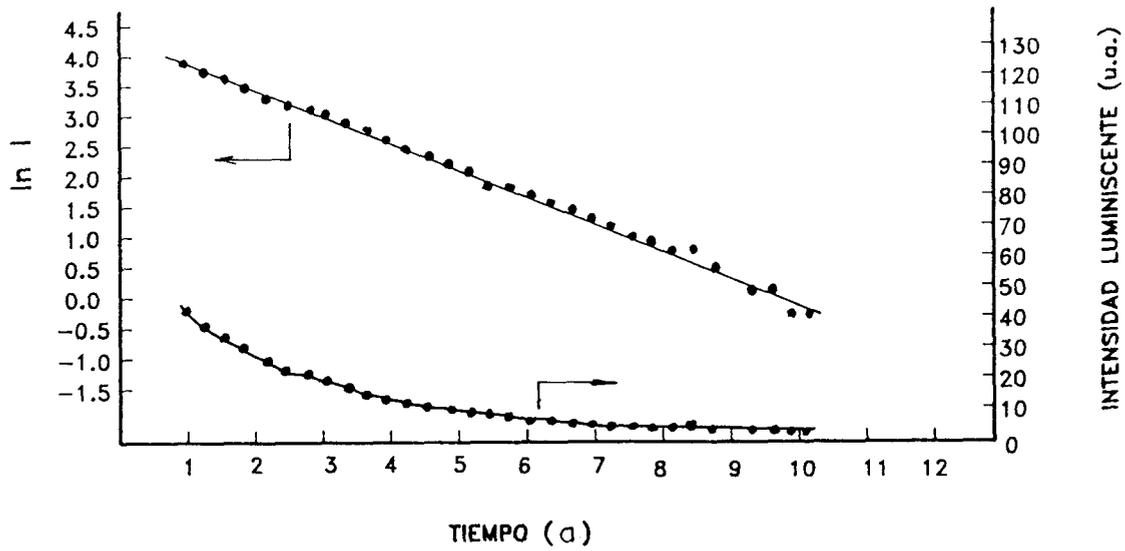


FIG. V.51 RELACION EXPONENCIAL OBTENIDA DURANTE LA DETERMINACION DE LA VIDA MEDIA DE LA LINEA DE EMISION DEL $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$

- a) A TEMPERATURA AMBIENTE
- b) A 17K

Oxido de aluminio activado con carbono $\alpha - Al_2O_3:C$

La curva TL del $\alpha - Al_2O_3:C$ mostrada en la figura V.52 exhibe dos picos a 336 y 460K, observándose que el pico de baja temperatura es menos intenso que el otro y que decae rápidamente a temperatura ambiente hasta desaparecer en el transcurso de unas cuantas horas. El pico de 460K es más estable aunque presentó un desvanecimiento de aproximadamente el 10% en un mes a temperatura ambiente, cuando el material se guardó en la oscuridad. Cuando el $\alpha - Al_2O_3:C$ se expuso a 300 lux de luz fluorescente, el desvanecimiento observado fue de 95% en 5 horas.

Para determinar los parámetros cinéticos del pico de 460K, se dejó decaer completamente el pico de baja temperatura y se procedió a aplicar los métodos de surgimiento del pico TL y de forma de la curva TL. El valor del factor de simetría obtenido para este pico ($\mu_g = 0.44 \pm 0.01$) indicó en forma definitiva que el $\alpha - Al_2O_3:C$ sigue una cinética de primer orden .

Una vez determinado el orden de la cinética, se procedió a aplicar el método de surgimiento del pico TL para lo cual se dividieron los dosímetros en dos grupos. Uno de ellos se usó para obtener la curva TL completa y el otro se calentó varias veces de tal manera que cada calentamiento se terminara a una temperatura a la cual la intensidad TL fuera de aproximadamente 1 a 2% de la intensidad inicial. Luego se graficó $\ln(I)$ en función de $1/T$ para cada ciclo de calentamiento, constituyendo así el conjunto de rectas paralelas mostrado en la figura V.53 cuya pendiente es igual a $-E/k$, de donde se evaluó el valor de E.

Para determinar los valores de E y s por el método basado en la forma de la curva TL, se usaron las ecuaciones IV.35 y IV.23 respectivamente.

Los valores de E y s obtenidos aplicando estos dos métodos, se presentan en la tabla V.8.

El espectro de emisión mostrado en la figura V.54 consiste de una banda ancha aproximadamente a 425nm, la cual se acopla bien a la sensibilidad espectral de la mayoría de los TFM usados en lectores de TL. La banda intensa a 205nm, mostrada en el espectro de absorción óptica, (ver figura V.55) se asocia a los centros F (Lee and Crawford, 1979); mientras que las bandas más

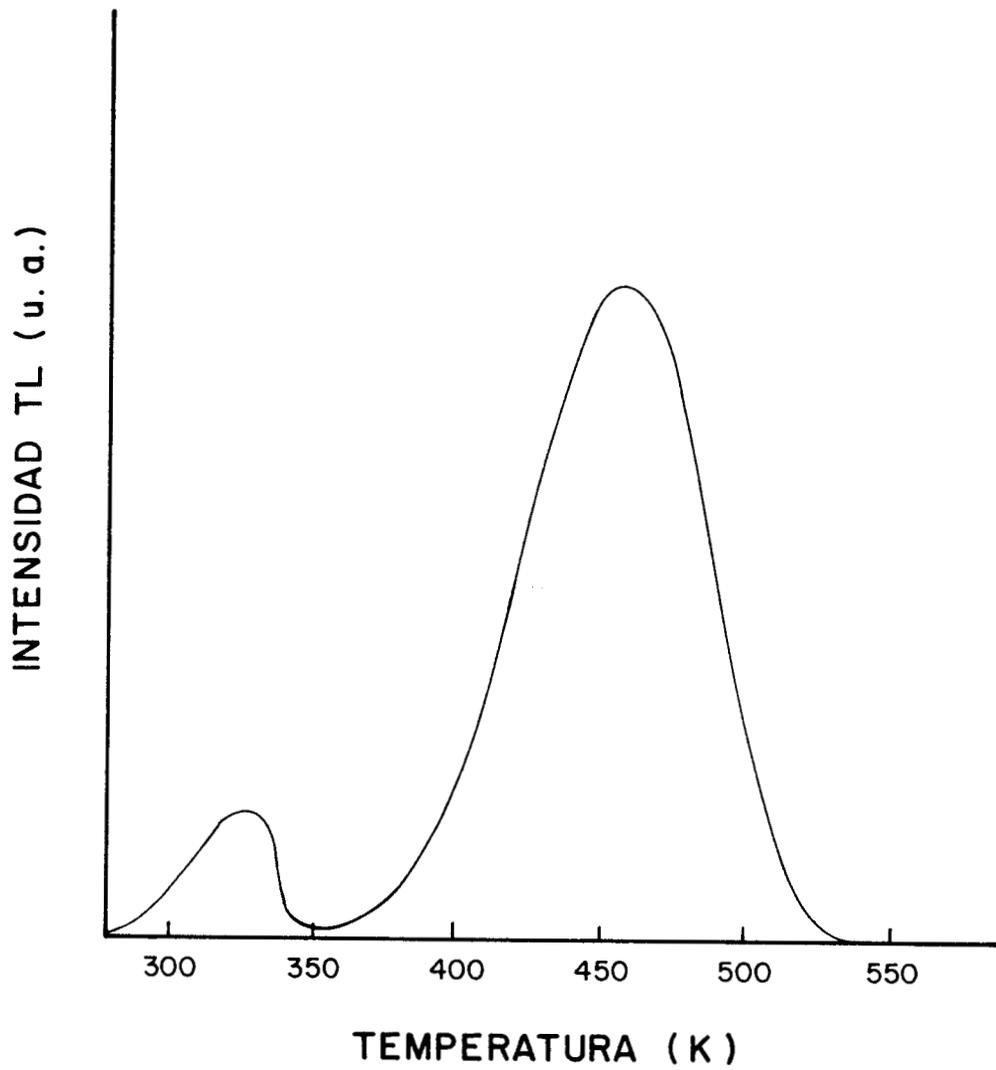


FIG. V.52 CURVA TL DEL α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

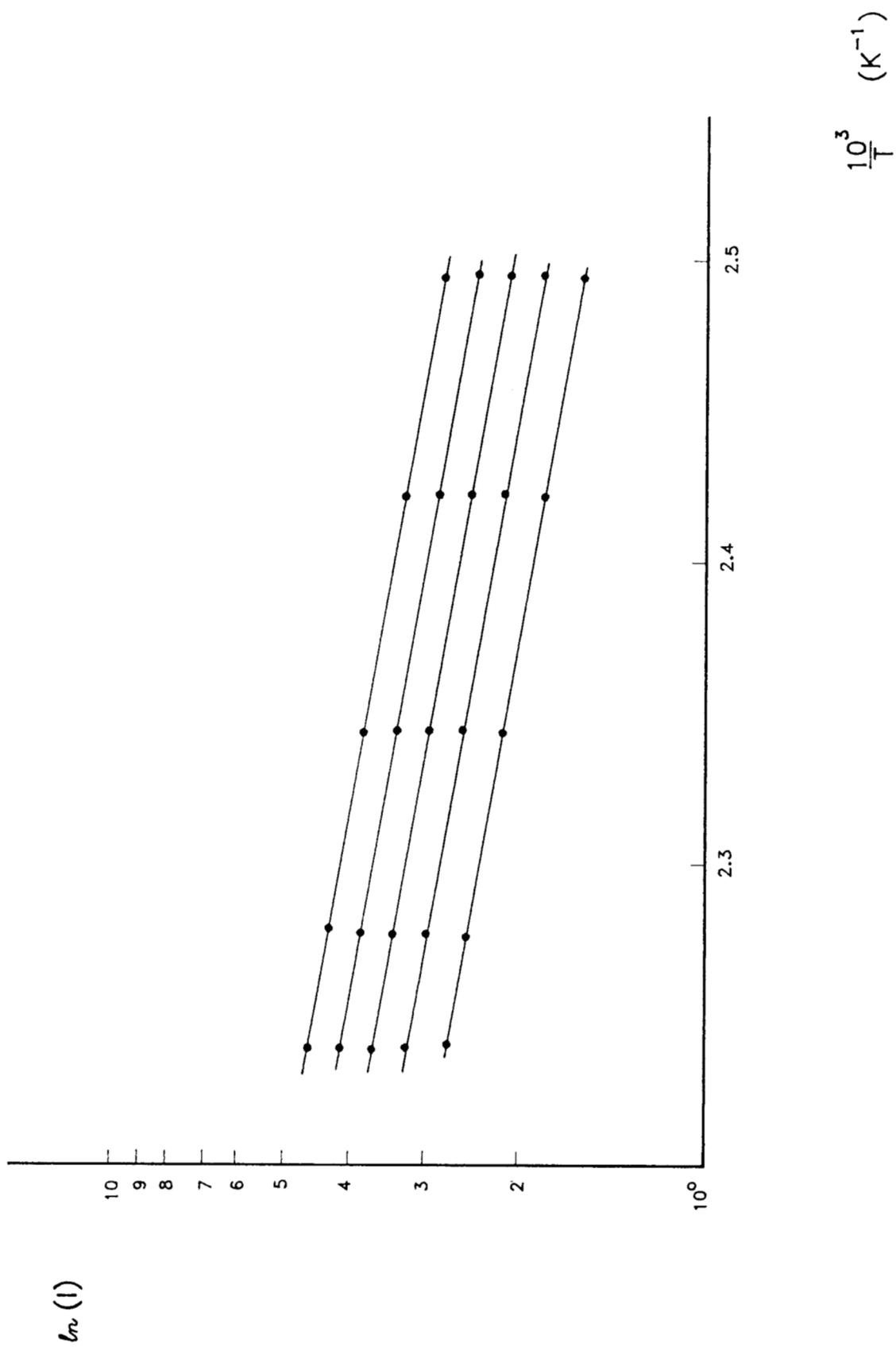


FIG. V.53 RELACION LINEAL ENTRE $\ln(l)$ Y $1/T$ PARA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Y CINCO CICLOS DE CALENTAMIENTO.

**TABLA V.8 PARAMETROS TL DEL $\alpha - Al_2O_3:C$
DETERMINADOS POR DOS METODOS DIFERENTES**

Método		E(eV)	s(s ⁻¹)
Pendiente inicial		0.60 ± 0.01	2.05 x 10 ⁶
Forma de la curva TL	δ	0.67 ± 0.02	8.19 x 10 ⁶
	γ	0.61 ± 0.02	2.07 x 10 ⁶
	ω	0.64 ± 0.01	4.71 x 10 ⁶

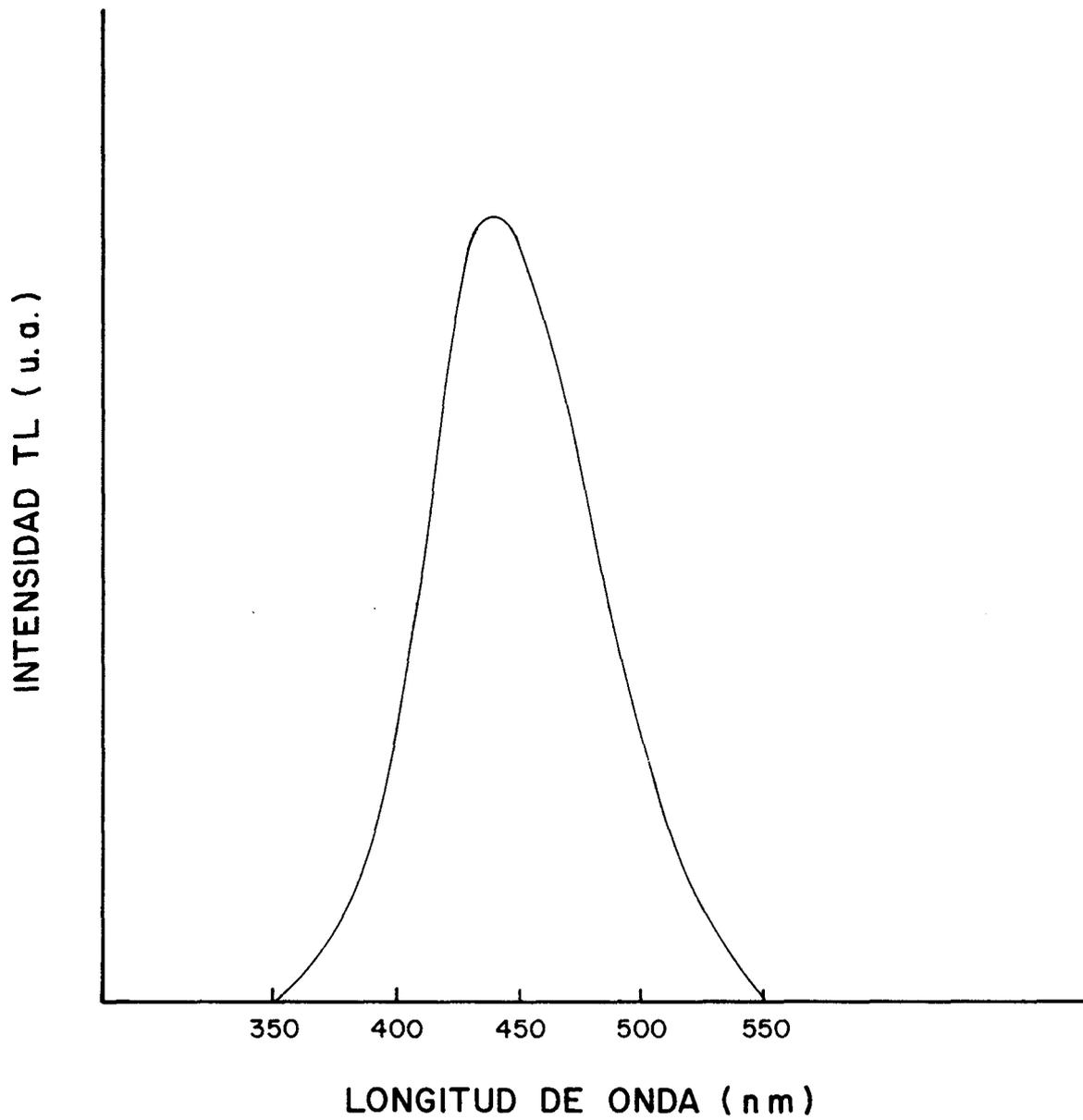


FIG. V.54 ESPECTRO DE EMISION DEL α - Al_2O_3 :C IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

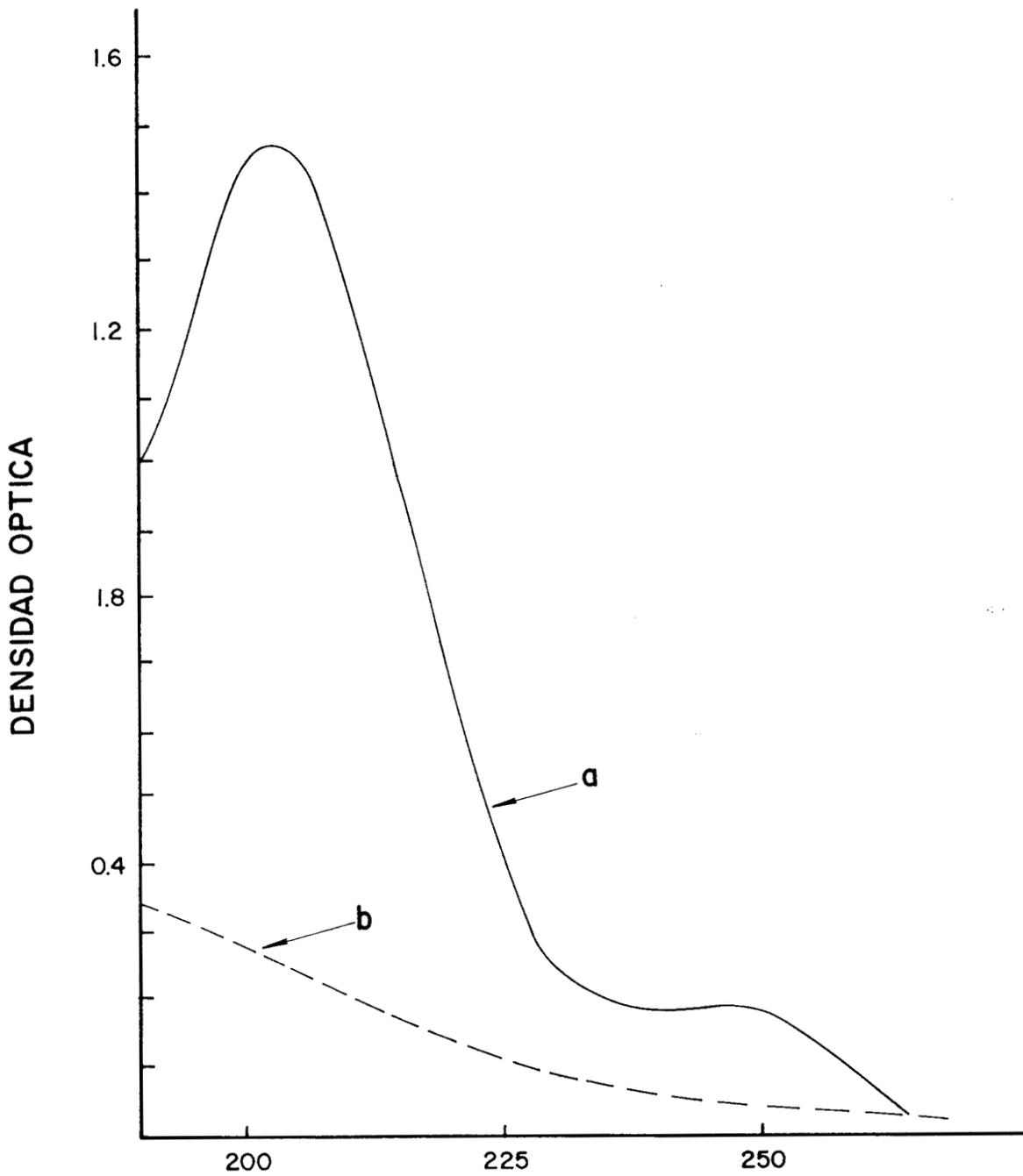


FIG. V.55 ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA DEL $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

- a) IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .
- b) SIN IRRADIAR.

débiles, a 230 y 255nm, son típicos de los centros F^+ (Evans and Stapelbroek, 1978). Por tal motivo, se puede suponer que los centros F^+ se forman para compensar la carga de la impureza C^{2+} , y consecuentemente, que la luminiscencia del $\alpha - Al_2O_3:C$ se debe principalmente a los centros F .

La respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma resultó lineal en el intervalo de $20\mu Gy$ hasta 4.5Gy (ver figura V.56). La respuesta a partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ resultó lineal en el intervalo de $50\mu Gy$ a 5Gy (figura V.57). La respuesta a luz UV en función del tiempo, se muestra en la figura V.58 para exposiciones entre 5s y 60 min.

La sensibilidad del $\alpha - Al_2O_3:C$ a radiación gamma fue de aproximadamente 20 con respecto al TLD-100.

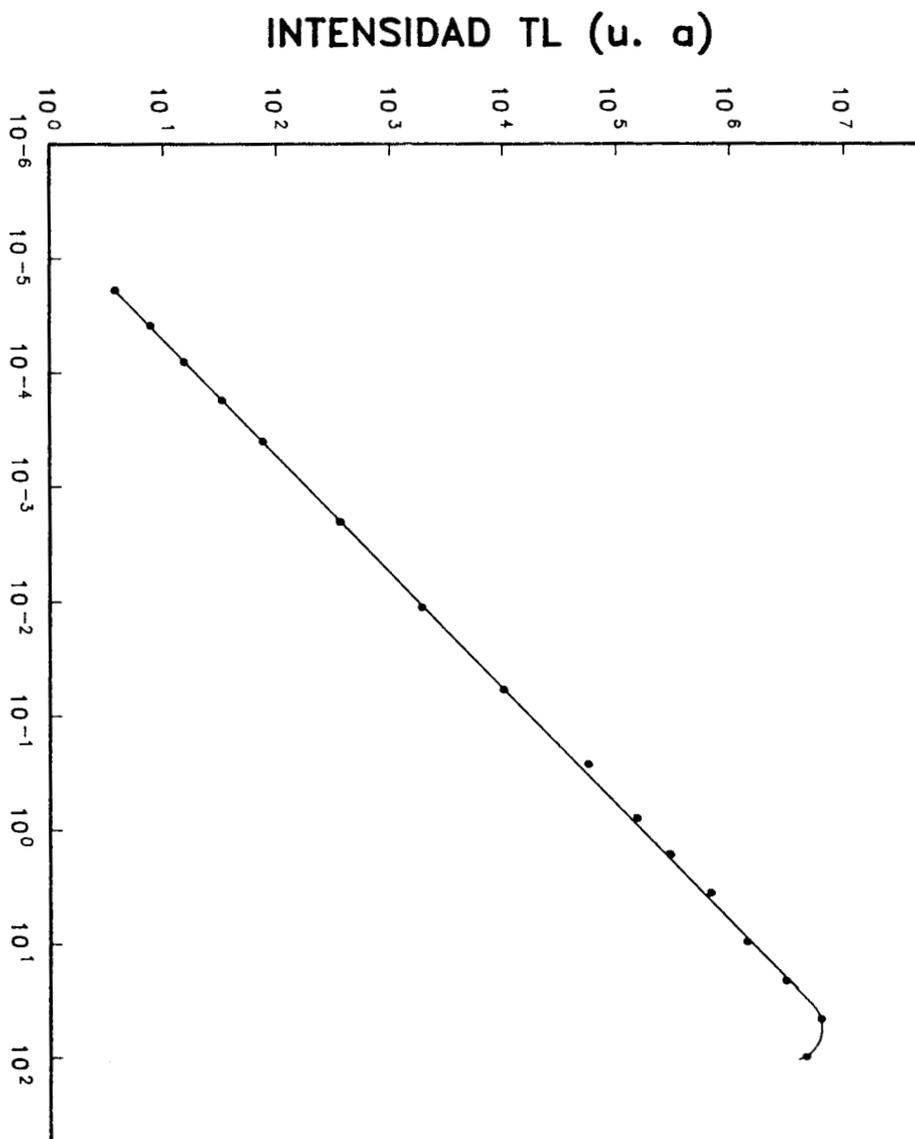
Oxido de berilio (BeO)

El BeO Thermalox 995 irradiado con radiación gamma de ^{60}Co produjo una curva TL con un solo pico a 480K (figura V.59). Algunos autores reportan un pico de alta temperatura entre 550 y 635K (Cruse and Gammage, 1975; Becker et al., 1970; Tochilin et al., 1969; Yasuno and Yamashita, 1971).

A partir de esta curva, se determinaron los parámetros de forma de la misma para estimar el orden de la cinética y los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia. El valor 0.40 ± 0.01 obtenido para el factor de simetría dió una indicación clara de que la cinética seguida por este material es de primer orden. Los valores de E y s fueron evaluados mediante las ecuaciones IV.35 y IV.23 respectivamente, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla V.9.

El espectro de emisión mostrado en la figura V.60 exhibe un máximo en 360nm, con un borde alrededor de los 330nm, lo que indica que para obtener la máxima sensibilidad de BeO habrá que usar un lector TL equipado con un TFM sensible a UV; es decir, con fotocátodo del tipo S-13 o de Ga-As, con ventanas de cuarzo y filtros que dejen pasar el UV (Azorín, 1992).

FIG. V.56 RESPUESTA TL DEL α - Al_2O_3 :C EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .



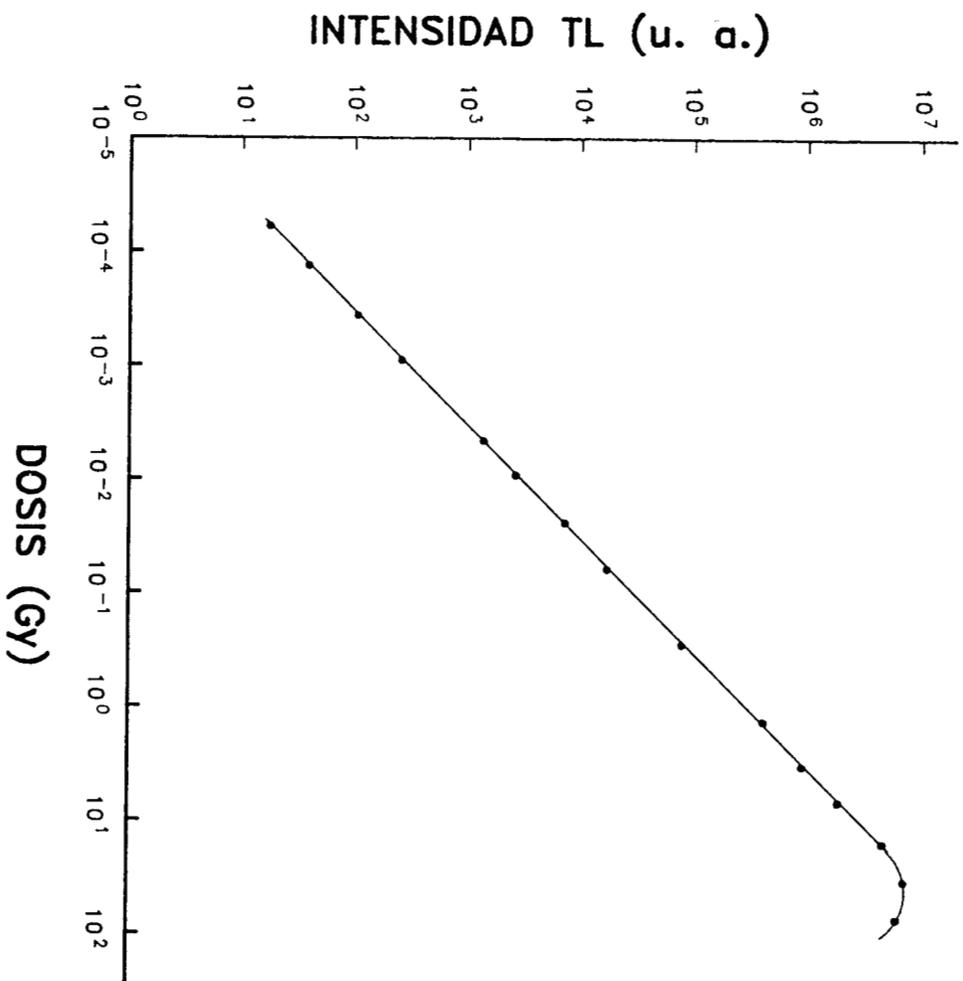


FIG. V.57 RESPUESTA TL DEL α -Al₂O₃:C EN FUNCION DE LA DOSIS DE PARTICULAS BETA DE ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

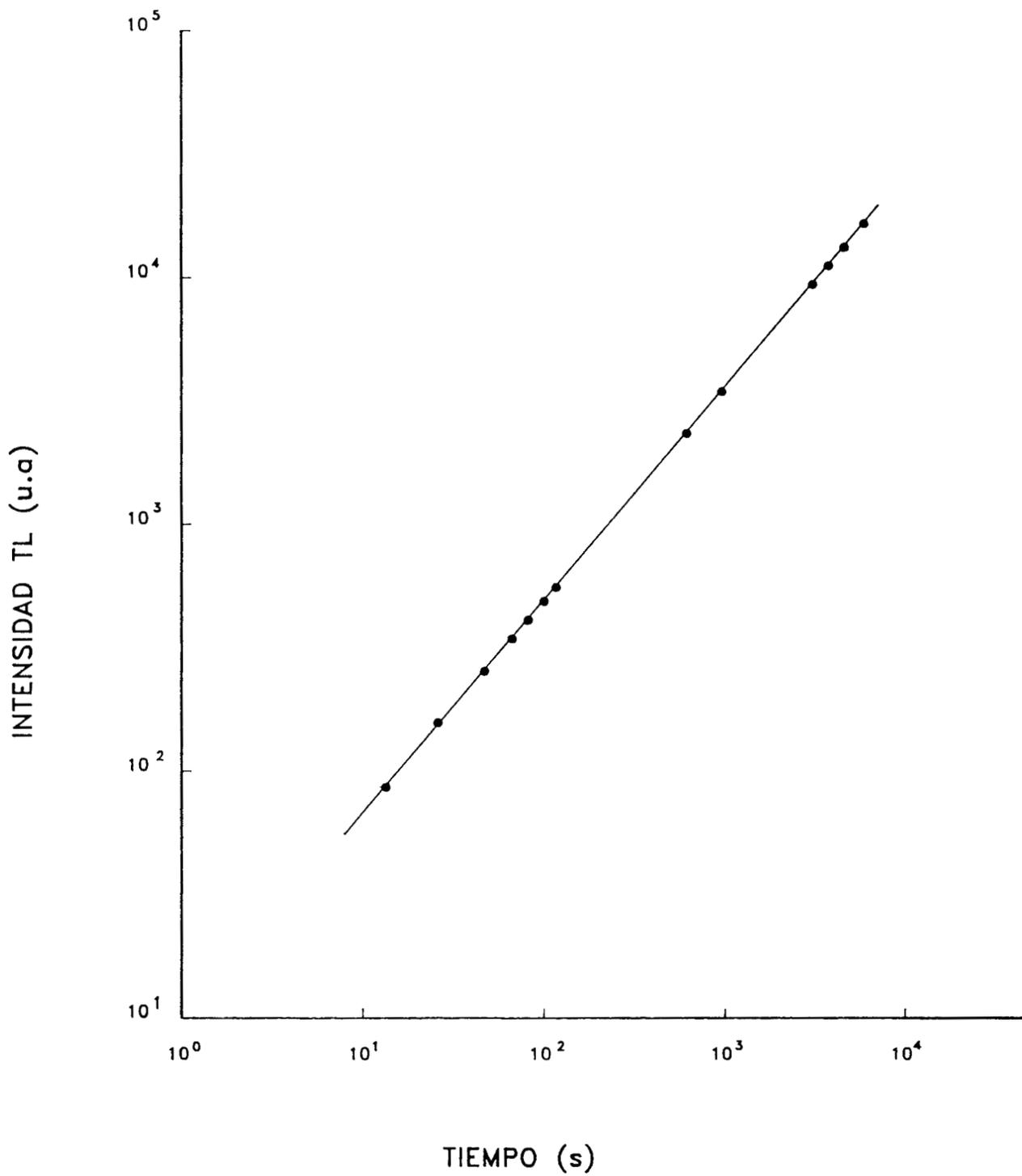


FIG. V.58 RESPUESTA TL DEL $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ EN FUNCION DEL TIEMPO DE EXPOSICION A LUZ U.V DE 320nm

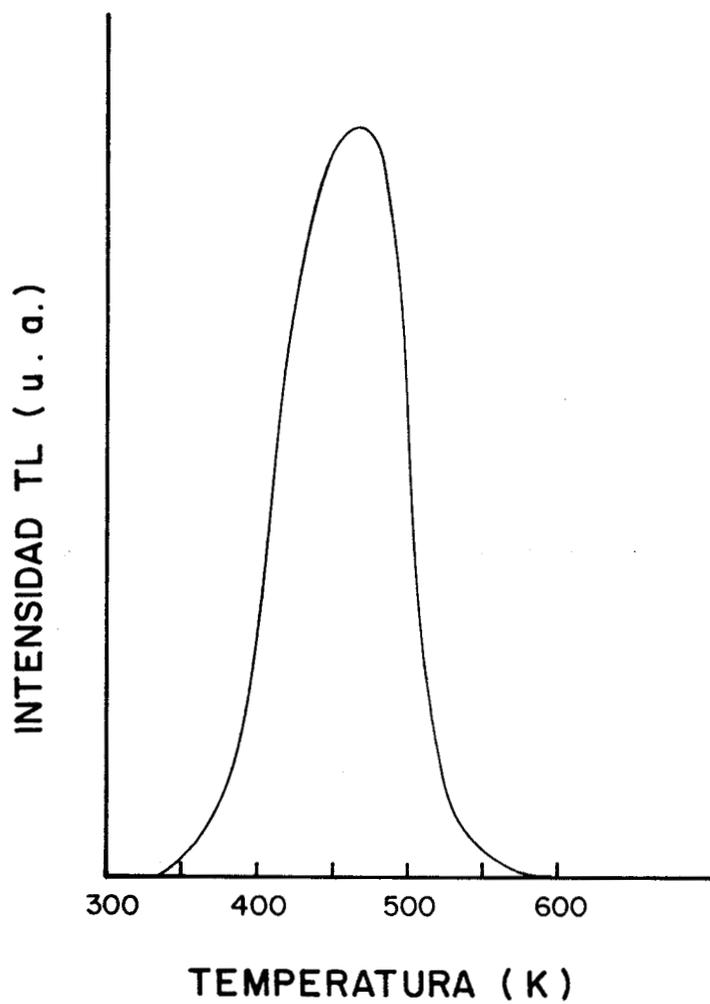


FIG. V.59 CURVA TL DEL BeO THERMALOX 995 IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

TABLA V.9 VALORES DE LA ENERGIA DE ACTIVACION Y DEL FACTOR DE FRECUENCIA PARA EL BeO OBTENIDOS POR EL METODO BASADO EN LA FORMA DE LA CURVA TL

Método		E(eV)	s(s ⁻¹)
	δ	0.67 ± 0.02	8.19 x 10 ⁶
Forma de la curva TL	τ	0.61 ± 0.02	2.07 x 10 ⁶
	ω	0.64 ± 0.01	4.71 x 10 ⁶

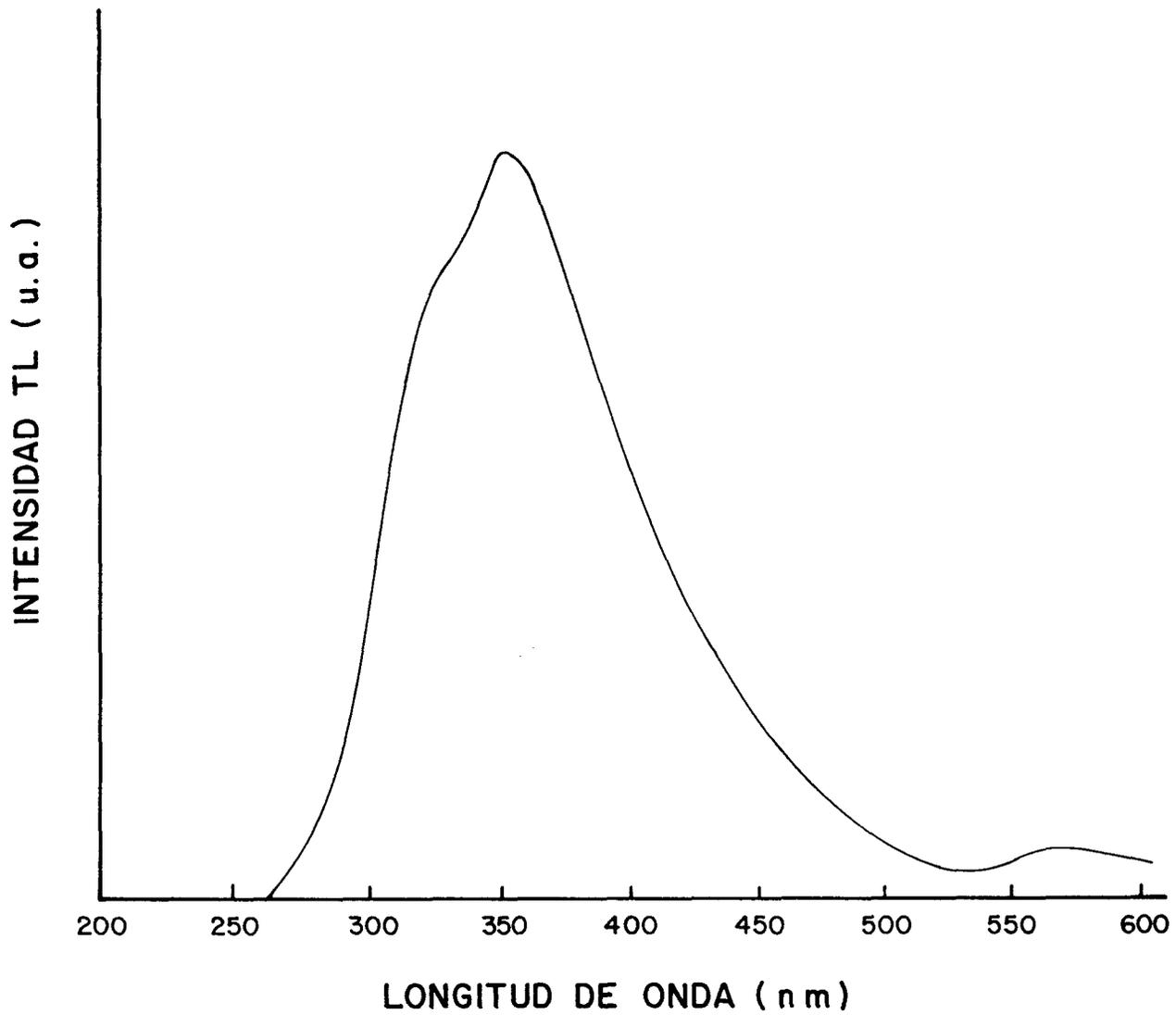


FIG. V.60 ESPECTRO DE EMISION DEL BeO THERMALOX 995 IRRADIADO CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

La mayoría de los lectores TL comerciales están equipados con TFM del tipo S-11 lo que reduce la sensibilidad relativa del BeO, la cual resultó ser del orden de 3 veces la del TLD-100. Sin embargo, mostró un desvanecimiento del 5% en un mes a temperatura ambiente y en la oscuridad.

La respuesta TL en función de la dosis de radiación gamma de ^{60}Co resultó lineal en el intervalo de 1mGy a 1Gy, a partir de donde empieza a mostrar una fuerte supralinealidad (ver figura V.61), hasta alcanzar la saturación aproximadamente a 10^3Gy .

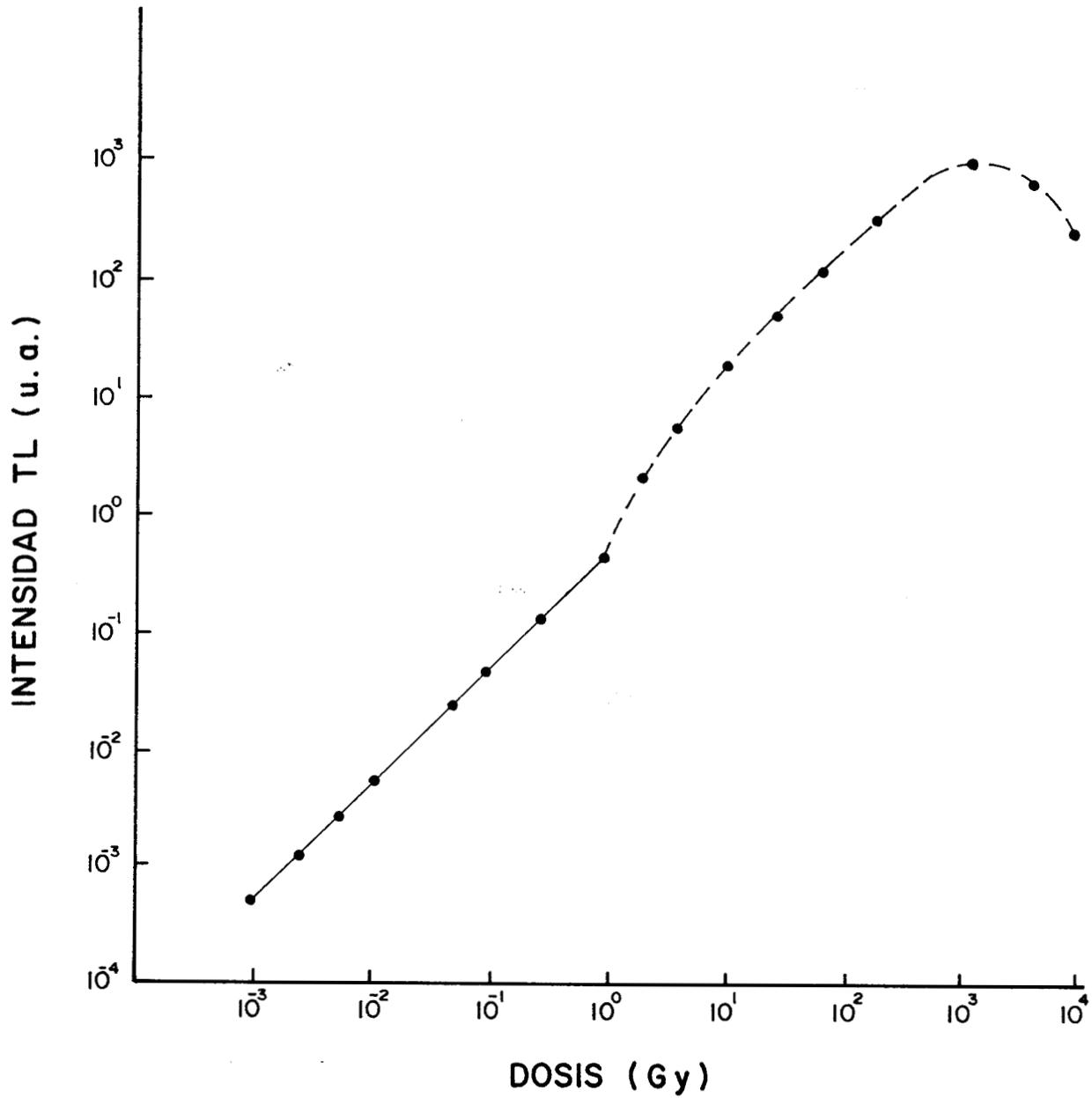


FIG. V.61 RESPUESTA TL DEL BeO THERMALOX 995 EN FUNCION DE LA DOSIS DE RADIACION GAMMA ^{60}Co .

CAPITULO VI DISCUSION Y CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos, nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

Los materiales estudiados presentaron, en general, características adecuadas para su aplicación en los diversos usos de la dosimetría TL.

En particular, de los materiales de número atómico efectivo bajo, cercano a 7.4, tales como el LiF:Mg,Ti, el LiF:Mg,Cu,P y el BeO, los que presentaron mejores propiedades dosimétricas fueron los dos primeros; especialmente en lo referente a su respuesta TL en función de la dosis y a su desvanecimiento. Además, el LiF:Mg,Cu,P resultó superior a los otros dos, puesto que es mucho más sensible; no obstante que su desvanecimiento es más alto que el del LiF:Mg,Ti.

De los materiales de número atómico efectivo alto, los mejores resultaron ser el CaSO₄:Dy y el CaSO₄:Tm; ambos con propiedades dosimétricas muy similares tanto en su curva TL como en sensibilidad, intervalo de linealidad de la respuesta en función de la dosis y desvanecimiento. Estos materiales presentaron características óptimas para todas las aplicaciones dosimétricas puesto que mostraron una sensibilidad elevada (18 a 20) y un intervalo de respuesta amplio (10⁻⁶ a 10²Gy); combinadas estas propiedades con un desvanecimiento prácticamente despreciable (4%/año).

Los demás materiales, aunque presentaron características dosimétricas aceptables, no son los óptimos para este tipo de aplicaciones, ya que no obstante que mostraron una sensibilidad alta (similar a la del CaSO₄:Dy o del CaSO₄:Tm), tienen el inconveniente de su alto desvanecimiento. Aun el BaSO₄:Eu cuya sensibilidad resultó ser 100 veces la del TLD-100, mostró esta característica indeseable que limita su uso para efectuar mediciones a largo plazo. La tabla VI.1 muestra en forma resumida las propiedades dosimétricas de los materiales TL estudiados.

Considerando los parámetros cinéticos del pico dosimétrico de los materiales estudiados, se observó que este pico aparece entre 438 y 540K para todos los materiales y que además sigue una cinética de primer orden para todos ellos, excepto para el CaSO₄:Dy cuya cinética se ajusta a segundo orden.

TABLA VI.1 RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DOSIMETRICAS DE LOS MATERIALES TL ESTUDIADOS, SOMETIDOS A IRRADIACION CON RADIACION GAMMA DE ^{60}Co

Material TL	Picos en la curva TL	Sensibilidad relativa al TLD-100	Intervalo de linealidad	Desvanecimiento
LiF:Mg,Ti	453, 483, 493, 503, 523	1.5	10^{-6} - 10	3%/mes
LiF:Mg,Cu,P	425, 460, 480, 500	25	10^{-4} - 10^2	13%/mes
CaF ₂ :Dy	393, 423, 473, 513	15	5×10^{-3} - 10^3	25%/mes
CaF ₂ :Tm	390, 438, 523	15	5×10^{-5} - 10^{-1}	20%/mes
CaSO ₄ :Dy	393, 493	20	3×10^{-6} - 10^2	4%/año
CaSO ₄ :Tm	393, 493	18	5×10^{-6} - 10^2	4%/año
BaSO ₄ :Dy	415, 440, 480, 557, 580	15	10^{-2} - 10	14%/mes
BaSO ₄ :Eu	540	100	5×10^{-3} - 50	10%/mes
α -Al ₂ O ₃ :C	336, 460	20	2×10^{-5} - 4.5	10%/mes
BeO	480	3	10^{-3} - 1	5%/mes

TABLA VI.2 RESUMEN DE PARAMETROS CINETICOS PROMEDIO DEL PICO DOSIMETRICO DE LOS MATERIALES TL ESTUDIADOS

Material TL	Temperatura (K)	Orden de la cinética	E(eV)	s(s ⁻¹)
LiF:Mg,Ti	503	1	1.7	1.2 x 10 ¹⁶
LiF:Mg,Cu,P	480	1	2.0	4 x 10 ²²
CaF ₂ :Tm	438	1	1.1	7 x 10 ¹¹
CaSO ₄ :Dy	493	2	0.85	3 x 10 ⁹⁻¹⁰
BaSO ₄ :Dy	415	1	0.88	3.2 x 10 ¹⁰
BaSO ₄ :Eu	540	1	1.15	2.6 x 10 ⁹
α - Al ₂ O ₃ :C	460	1	0.63	5 x 10 ⁶
BeO	480	1	0.44	1.7 x 10 ⁶

TABLA VI.3 RESUMEN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE LOS MATERIALES TL ESTUDIADOS, SOMETIDOS A IRRADIACION CON RADIACION GAMMA

Material TL	Espectro de emisión (nm)	Espectro de excitación (nm)	Espectro de absorción (nm)
LiF:Mg,Ti	420	425, 470	225, 310
LiF:Mg,Cu,P	380	425, 470	225, 310
CaF ₂ :Dy	480, 575	330, 350, 370, 400	310, 360, 390, 410, 435, 470, 500, 550
CaF ₂ :Tm	360, 430, 470	360	208, 230, 310, 335, 410, 450
CaSO ₄ :Dy	480, 575	320, 355, 370	220, 400
CaSO ₄ :Tm	360, 425, 470, 520	360	310, 370, 410, 450
BaSO ₄ :Dy	478, 571	330, 350, 370, 400	380, 575, 620, 650
BaSO ₄ :Eu	380		
$\alpha - Al_2O_3:C$	425		205, 230, 255
BeO	360		

El valor promedio de la energía de activación varía mucho: desde 0.44eV para el BeO, hasta 2.0eV para el LiF:Mg,Cu,P. Aunque sería de esperarse que el valor de este parámetro estuviera relacionado con la estabilidad del material TL, no resultó así puesto que dos de los materiales que presentaron el menor desvanecimiento (CaSO₄:Dy y LiF:Mg,Cu,P) tienen valores de E muy diferentes entre sí (0.85eV y 2.0eV respectivamente). Sin embargo, debe considerarse que el factor de frecuencia también tiene valores muy diferentes para cada uno ($3 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ y $4 \times 10^{22} \text{s}^{-1}$). Esto sugiere que la estabilidad de un material TL esta relacionada con una combinación de la energía de activación y el factor de frecuencia. La tabla VI.2 muestra un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos para el pico dosimétrico de los materiales estudiados.

Entre las propiedades ópticas, el conocimiento del espectro de emisión es importante para obtener el máximo rendimiento TL.

De los materiales estudiados, los que mejor se acoplan a los lectores comerciales, los cuales están equipados con TFM del tipo S-11, resultaron ser el LiF:Mg,Ti y el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ cuyos espectros de emisión tienen un pico centrado en el azul (420-425nm), seguidos por el CaF₂:Dy, el CaSO₄:Dy y el BaSO₄:Dy, aunque éstos últimos presentan el inconveniente de exhibir un pico intenso a 575nm en su espectro de emisión. Los materiales TL contaminados con Tm (CaF₂:Tm y CaSO₄:Tm) también tienen una respuesta espectral aceptable; sin embargo, presentan picos tanto hacia el UV como hacia el rojo, aunque de poca intensidad. Mientras que el LiF:Mg,Cu,P, BaSO₄:Eu y el BeO presentan su emisión más cargada hacia el UV, por lo que para obtener la máxima sensibilidad habría que usar un lector equipado con un TFM del tipo S-13. En la primera columna de la tabla VI.3 se presentan las características del espectro de emisión de cada uno de los materiales estudiados.

Aunque no es posible, con la información obtenida hasta ahora, proponer un mecanismo general para explicar el fenómeno de TL en los materiales investigados, el análisis de los espectros de absorción y de excitación ópticos, permite concluir lo siguiente:

En el caso del LiF:Mg,Ti los experimentos muestran que la TL puede atribuirse a la reducción de los iones Mg²⁺ a Mg⁺ y Mg⁰, influenciados por el Ti, y en el caso del LiF:Mg,Cu,P tanto a la reducción del Mg²⁺ a Mg⁺ y Mg⁰ como por la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ y Cu⁰, influenciados por el P.

Por lo que respecta a los materiales contaminados con Dy, el proceso TL se puede atribuir, según los resultados de los experimentos, en parte a la reducción del ion Dy^{3+} a Dy^{2+} , provocada por la irradiación, y el regreso al estado Dy^{3+} durante el calentamiento; influenciados por los radicales $SO_4\cdot$, $SO_3\cdot$, $SO_2\cdot$, $O_3\cdot$ y $O\cdot$ en los casos del $CaSO_4:Dy$ y del $BaSO_4:Dy$, y por el ion Ca^{2+} en el caso del $CaF_2:Dy$.

Para los materiales TL contaminados con Tm, los espectros ópticos obtenidos antes de la irradiación son característicos del ion Tm^{3+} , el cual se reduce a Tm^{2+} con la irradiación, para retornar a Tm^{3+} durante el calentamiento. Este comportamiento es independiente de la matriz cristalina, ya que resultó el mismo para ambos compuestos ($CaF_2:Tm$ y $CaSO_4:Tm$).

El espectro de emisión del $BaSO_4:Eu$ obtenido, no es el característico del ion Eu^{3+} , lo que indica que existe un fuerte acoplamiento a la red cristalina. Esto parece indicar que el Eu entra en la red de este material como Eu^{2+} . De acuerdo con este esquema, se puede proponer que el origen de la TL en el $BaSO_4:Eu$ puede deberse a la recombinación de un electrón, liberado térmicamente, con el ion Eu^{3+} producido por la irradiación del $BaSO_4:Eu^{2+}$; para regresar, durante el calentamiento, al ion Eu^{2+} en estado excitado, el cual emitirá el fotón TL para quedar como Eu^{2+} en estado base.

La banda intensa a 205nm observada en el espectro de absorción del $\alpha-Al_2O_3:C$ puede asociarse a los centros F; mientras que, las bandas más débiles a 230 y 255nm, a los centros F^+ . Por esta razón, se puede suponer que los centros F^+ se forman para compensar la carga de la impureza C^{2+} , y que consecuentemente, la TL se debe atribuir principalmente a los centros F.

En cuanto al BeO, no fue posible obtener información óptica, por lo que con los datos obtenidos no se puede proponer un mecanismo para explicar la TL en este material. La tabla VI.3 resume las características ópticas de los materiales TL investigados en este estudio.

La falta de conocimiento del proceso exacto que da lugar al fenómeno de TL en los diversos materiales estudiados no es un obstáculo para su adecuada y precisa utilización en el campo de la dosimetría de la radiación ionizante, sino que es suficiente que presenten propiedades dosimétricas adecuadas.

Recomendaciones

Se recomienda efectuar estudios de correlación entre la TL y otros procesos de estado sólido como resonancia paramagnética electrónica (RPE), emisión exoelectrónica térmicamente estimulada (EEETE), conductividad eléctrica térmicamente estimulada (CTE) y corrientes termoiónicas (CTI); Así mismo, es recomendable continuar con los estudios de las propiedades TL y ópticas de materiales doble o triplemente activados tales como el LiF:Mg,Ti , el LiF:Mg,Cu,P , el $\text{BaSO}_4\text{:Eu,Dy}$ y el $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Dy}$, estudiando con mayor detalle el efecto de cada activador por separado y el efecto combinado de éstos.

Se recomienda también proseguir con la búsqueda de nuevos materiales TL para dosimetría de la radiación tanto ionizante como no ionizante.

CAPITULO VII REFERENCIAS

Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J. and Gotlib V.I. (1990) Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defective $\alpha - Al_2O_3:C$ Single Crystal Detectors. *Radiat. Prot. Dosim.* **32**(1) 15.

Akselrod M.S. and Kortov V.S. (1990) Thermoluminescent and Exoemission Properties of New High-Sensitivity TLD $\alpha - Al_2O_3:C$ Crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* **33**(1/4) 123.

Azorín J., Bacci C., Furetta C., Gutiérrez A. and Rispoli B. (1992) Dosimetric Characteristics and Kinetics Parameters of LiF:Mg,Ti+PTFE Thermoluminescence Dosimeters Produced in Mexico. *Rev. Mex. Fis.* **38**(6) 946.

Azorín J., Furetta C., Gutiérrez A. and González P. (1991) Thermoluminescence Characteristics of BaSO₄:Eu. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A: Appl. Radiat. Isot.* **42**(9) 861.

Azorín J., Furetta C. and Gutiérrez A. (1989a) Evaluation of the Kinetics Parameters of CaF₂:Tm (TLD-300) Thermoluminescence Dosemeters. *J. Phys D: Appl. Phys.* **22** 458.

Azorín J., González G., Gutiérrez A. and Salvi R. (1984a) Preparation and Properties of a Highly Sensitive CaSO₄:Dy Thermoluminescent Dosimeter. *Health Phys.* **46**(2) 269.

Azorín J., Gutiérrez A., Niewiadomski T. and González P. (1990) Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL Phosphor Prepared at ININ, Mexico. *Radiat. Prot. Dosim.* **33**(1/4) 283.

Azorín J., Gutiérrez A. and Moreno J. (1984b) Variation in CaSO₄:Dy TL Response as a Function of Particle Size and Photon Energy. *Radiat. Prot. Dosim.* **6**(1/4) 325.

Azorín J., Gutiérrez A. y González P. (1989b) Desarrollo del Dosímetro de LiF:Mg,Ti en Forma de Pastilla. Informe Técnico IA-8907 ININ, Salazar, Mex.

Azorín J., Gutiérrez A. y González P. (1989c) Preparación y Propiedades del LiF:Mg,Cu,P para Medir Dosis Muy Bajas de Radiación. Informe Técnico IA-8908 ININ, Salazar, Mex.

Azorín J., Rubio J., Gutiérrez A., González P. and Rivera T. (1993a) Dosimetric Characteristics and Glow Curve Kinetics Analysis of α - $Al_2O_3:C$ Thermoluminescence Detectors. J. Thermal Anal. **39** (in press).

Azorín J., Rubio J., Gutiérrez A. and González P. (1993b) Further Studies of Some TL Characteristics of LiF:Mg,Cu,P Produced at ININ, Mexico. Nucl. Sci. J. (in press).

Azorín J., Salvi R. and Moreno A. (1980) Improvement in the Preparation of $CaSO_4:Dy$ as a TL Dosimeter. Nucl. Instrum. Meth. **175** 81.

Azorín J. (1984) La Termoluminiscencia y sus Aplicaciones. Ciencia y Desarrollo **54** 47.

Azorín J. (1986) Determination of Thermoluminescence Parameters from Glow Curves-I. A Review. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part D: Nucl. Tracks **11(3)** 159.

Azorín J. (1990) Luminescence Dosimetry. Theory and Applications (Ed. Técnico- Científicas, México, D.F.)

Azorín J. (1992a) Dosimetría Termoluminiscente (2a ed.) Cuadernos del ININ, Serie Divulgación Técnico Científica, México, D.F.

Azorín J. (1992b) Instrumentación TL. Curso Sobre Dosimetría Termoluminiscente (UAM-I, México, D.F.).

Azorín J. and Furetta C. (1989) Some Observations on the Annealing of $CaSO_4:Dy$ + PTFE Dosimeters Produced at ININ. Nucl. Sci. J. **26(6)** 512

Azorín J. and Gutiérrez A. (1989) Preparation and Performance of a $CaSO_4:Dy,Tm$ Thermoluminescent Phosphor for Long-Term Gamma Measurements. Health Phys. **56(4)** 551.

Azziz N. and Azorín J. (1993) Thermoluminescence Neutron Dosimetry in Mixed Fields. Nucl. Sci. J. (in press).

Balarin M. (1975) Direct Evaluation of E from Half-Width of Glow Peaks and Special Monogram. Phys. Stat. Sol. (a) **31** K111.

Becker K., Cheka J.S. and Oberhofer M. (1970) Thermally Stimulated Exoelectron Emission, TL and Impurities in LiF and BeO. Health Phys. **19** 391.

Bhuwan Chandra, Laksmanan A.R., Bhatt R.C. and Vohra K.G. (1982) Annealing and Re-Usability Characteristics of LiF(Mg,Cu,P) TLD Phosphor. Radiat. Prot. Dosim. **3** 161.

Bohun A. (1954) Thermoemission and Photoemission of NaCl. Czech. J. Phys. **4** 91.

Booth A.H. (1954) Calculation of Electron Trap Depths from Thermoluminescence Maxima. Can. J. Chem. **32** 214.

Cabral A., Jiménez H., Torres M., Fuentes G. A., Córdova A., Azorín J., Gutiérrez A., González P. and López J. (1992) A Method to Enhance the Resolution of Broadened Spectra. Rev. Mex. Fis. **38** Supl.(1) 110.

Camacho A., Muñoz G., Rubio J., García J., Murrieta H. and Hernández J. (1988) Dosimetric Properties of KCl:Eu. J. Matter. Sci. Lett. **7** 437.

Cameron J.R., De Werd L., Wagner J., Wilson C., Doppke K. and Zimmerman D. (1967) Stability of the Increased Sensitivity of LiF as a Function of Temperature. Proc. Solid St. Chem. Radiat. Dosim. Med. Biol. STI-PUB-138 IAEA, Vienna.

Cameron J.R., Suntharalingam N., Wilson C.R. and Watanabe S. (1968a) Supralinearity of Thermoluminescent Phosphors. Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg.

Cameron J.R., Suntharalingam N. and Kenney N. (1968b) Thermoluminescent Dosimetry (The University of Wisconsin Press, Madison)

Cameron J.R., Zimmerman D. and Bland R. (1965) Thermoluminescent Radiation Dosimetry Utilizing LiF. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim., Stanford.

Cameron J.R. (1982) Comunicación privada, University of Wisconsin, Madison, WI.

Chaudhury R.K., Krishna Rao A.V. and Rao K.C. (1984) Optical Absorption and Thermoluminescence of Barytes Single Crystals Irradiated with X-Rays. *J. Matter. Sci.* **19** 1666.

Chen R. (1969a) On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. *J. Appl. Phys.* **40** 570.

Chen R. (1969b) Glow Curves with General Order Kinetics. *J. Electrochem. Soc.* **166** 1254.

Chen R. (1984) Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry* (Ed. Y.S. Horowitz, CRC Press, Boca Raton).

Chen R. and Kirsh Y. (1981) *Analysis of Thermally Stimulated Processes* (Pergamon Press, Oxford)

Claffy E.W., Klick C.C. and Attix F.H. (1968) Thermoluminescence Processes and Color Centers in LiF. *Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg.*

Cruse K.W. and Gammage R.B. (1975) Improvements in the Use of Ceramic BeO for TLD. *Health Phys.* **29** 739.

Crittenden G.C., Townsend P.D. and Townsend E. (1974) LiF Dosimetry: I. Optical Absorption Studies of LiF:Mg,Ti. *J. Phys.* **D7** 2397.

Curie D. (1963) *Luminescence in Crystals* (Methuen, London)

Daniels F. (1953) TL Final Report USAEC Contract AT(11-1) 178.

Davy D.R. and O'Brien B.G. (1969) An Adapted Model for LET Dependence of LiF Thermoluminescence. *Health Phys.* **17** 471.

DeWerd L.A., Cameron J.R., Wu-Da-Ke, Papini T. and Das I.J. (1984) Characteristics of a New Dosimeter Material; LiF(Mg,Cu,P). *Radiat. Prot. Dosim.* **6** 350.

Evans and Stapelbroek (1978) Optical Properties of F⁺ Centre in Crystalline Al₂O₃. Phys. Rev. **B18** 7089.

Fairchild R.G., Mattern P.L. and Lengweiler K. (1978) Thermoluminescence of LiF(TLD-100): Glow Curve Kinetics. J. Appl. Phys. **49** 4253.

Fowler W.V. (1968) Physics of Color Centers (Academic Press, New York and London)

Furetta C. and Gennai P. (1981) Kinetics and Thermoluminescent Parameters of CaSO₄:Dy Ribbon TLD-900 at Low Dose Level. Radiat. Effects **55** 23.

Garlick G.F.J. and Gibson A.F. (1948) The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. Proc. Phys. Soc. **60** 574.

Grossweiner L.I. (1953) A Note on the First Order Glow Curves. J. Appl. Phys. **24** 1306.

Gutiérrez A., Furetta C., Azorín J. y González P. (1991) Preparación y Propiedades de BaSO₄:Eu para Dosimetría TL. Memorias III Seminario Nacional Sobre Dosimetría Termoluminiscente pag. 30.

Haake C.M. (1957) Critical Comment on a Method for Determining Electron Trap Depths. J. Opt. Soc. Am. **47** 649.

Halperin A. and Braner A.A. (1960) Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves. Phys. Rev. **117** 408.

Harshaw Chemical Co. (1964) Patent USA N^o 1059518 Complete Specifications: Phosphors.

Hoogenstraaten W. (1958) Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors. Philips Res. Rept. **13** 515.

Horowitz Y.S., Moscovitch M. and Oduko J. (1986a) LiF TLD Via Computerized First Order Kinetics Glow Curve Analysis. Radiat. Prot. Dosim. **6(1)** 157.

Horowitz Y.S., Moscovitch M. and Wilt M. (1986b) Computerized Glow Curve Deconvolution Applied to Ultra Low Dose LiF TLD. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **A244** 556.

Horowitz Y.S. (1984) Thermoluminescence and thermoluminescent Dosimetry (CRC Press, Inc., Boca Raton)

Jain V.K. and Kathuria S.P. (1978) Z_3 Centre Thermoluminescence in LiF TLD Phosphor. Phys. Stat. Sol. (a) **50** 329.

Jasinska M., Niewiadomski T. and Riba E. (1969) Micro and Single-Crystalline LiF:Mg,Ti Phosphor and its Application to Radiation Dosimetry. Nukleonika TOM XIV, NR/9 995.

Katz R. and Kobetich E.J. (1969) Particle Tracks in Emulsion. Phys. Rev. **186** 344.

Klick C.C., Claffy W.E., Gorbics C.S., Attix F.H., Schulmann J.H. and Allard J.G. (1977) TL and Color Centers. J. Appl. Phys. **38** 3867.

Las W.C., Matthews R.J. and Stoebe T.G. (1980) Mechanisms for Thermoluminescence in MgO and CaSO₄. Nucl. Instrum. Meth. **175** 1.

Lee K.H. and Crawford J.H. (1979) Luminescence of the F-center in Sapphire. Phys. Rev. **B19**(6) 3217.

Levy P.W. (1974) Physical Principles of TL and Recent Developments in its Measurement. Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.

Lushchik C.B. (1956) The Investigation of Trapping Centers in Crystals by the Method of Thermal Bleaching. Sov. Phys. JETF **3** 390.

May C.E. and Partridge J.A. (1964) Thermoluminescent Kinetics of Alpha Irradiated Alkali Halides. J. Chem. Phys. **40** 1401.

Mc Dougall R. S. and Rudin S. (1970) Thermoluminescence Dosimetry of Aluminium Oxide. Health Phys. **19**(2) 281.

Mc Keever S.W. and Horowitz Y.S. (1990) Charge Trapping Mechanism and Microdosimetric Processes in Lithium Fluoride. Radiat. Phys. Chem. **36** 35.

Mehta S. K. and Sengupta S. (1976) Gamma Dosimetry with Al₂O₃ Thermoluminescent Phosphor. Phys. Med. Biol. **22**(5) 863.

Mohan N.S. and Chen R. (1970) Numerical Curve Fitting for Calculation Glow Parameters. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3** 243.

Morgan M.D. and Stoebe T.G. (1989) Optical Absorption and Luminescent $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. *J. Phys. Condens. Matter.* **1** 5773.

Muñoz A. (1988) Procesos de Transferencia de Energía Entre Impurezas Metálicas Divalentes Incorporadas en Cristales Iónicos. Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F.

Nakajima T., Murayama Y., Matsuzawua T. and Koyano H. (1978) Development of a Highly Sensitive LiF Thermoluminescent Dosimeter and its Applications. *Nucl. Instrum. Meth.* **157** 157.

Nambi K.S.V., Bapat V.N. and Ganguly A.K. (1974) Thermoluminescence of CaSO_4 Doped with Rare Earths. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **7** 4403.

Nambi K.S.V. (1975) Discovery of TL. *Health Phys.* **28** 482

Okamoto Y., Kawaguchi S., Kino S., Miono S., Kitayima T., Misaki A. and Saito T. (1986) Thermoluminescent Sheets for the Detection of High Energy Hadronic and Electromagnetic Showers. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **A243** 219.

Osvay M. and Biro T. (1980) Aluminium Oxide in TL Dosimetry *Nucl. Instrum. Meth.* **175** 60.

Palmer R.C., Balse E.F. and Poirier V. (1965) A Coprecipitation Technique for the Preparation of Thermoluminescent Manganese Activated Calcium Fluoride for Use in Radiation Dosimetry. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **16** 737.

Portal G. (1978) Etude et Development de la Dosimetrie par Radiothermoluminescence. Rapport CEA-R-4943.

Randall J.T. and Wilkins M.F.H. (1945) Phosphorescence and Electron Traps. *Proc. Roy. Soc.* **184A** 365.

Rivera T. (1993) Estudio y Determinación de las Propiedades Termoluminiscentes de un Nuevo Dosímetro de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Veracruzana, Orizaba, Ver.

Rogalev B.I., Mysovsky S., Nepomnyachik A.I. and Chernov V.G. (1990) Mechanism of Storage of Ionising Radiation Energy in LiF:Mg,Ti Crystals. Radiat. Prot. Dosim. **33**(1/4) 15.

Rubio J. (1991) Doubly-Valent Rare-Earth Ions in Halide Crystals. J. Phys. Chem. Solids **52** 101.

Scarpa G., Benincasa G. and Ceravolo L. (1971) Further Studies on the Use of BeO as a TL Material. Proc. 3rd Int. Conf. Lumin. Dosim. IAEA/AEC, Risö, Denmark, p. 427.

Scharmann A. (1987) History and Theory of TL and TLD. Applied Thermoluminescence Dosimetry (ISPRA Courses, Madrid).

Schulmann J.H. (1965) Survey of Luminescence Dosimetry. Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim. USAEC CONF-650637, NTIS, Springfield.

Serrano F., Gutiérrez A. y Azorín J. (1992) Preparación y Pruebas de BaSO₄ Activado con Tierras Raras para Dosimetría TL. Investigación Más Desarrollo **2** 78.

Srivastava J.K. and Supe S.J. (1979) Glow Curve Behavior of CaSO₄:Dy Thermoluminescent Phosphor in High Dose Region. Nucl. Instrum. Meth. **160** 529.

Stockinger H.E. (1966) Beryllium: Its Industrial Hygiene Aspects (Academic Press, New York).

Sunta G.M., Nambi K.S.V. and Bapat V.N. (1969) Neutron Monitoring for Radiation Protection Purposes (IAEA, Vienne).

Tochillin E., Goldstein N. and Miller W.G. (1969) BeO as a Thermoluminescent Dosimeter Health Phys. **16** 1.

Townsend P.D., Clark C.D. and Levy P.W. (1967) Thermoluminescence in Lithium Fluoride. Phys. Rev. **A155** 908.

Urbach E. (1930) Luminescence of Alkali Halides. Sber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa **139** 363.

Vaughan W.J. and Miller L.O. (1970) Dosimetry Using Optical Density Changes in LiF. Health Phys. **18** 578.

Weng P.S. and Chen K.M. (1974) Response of CaSO₄(Dy) Phosphors to Neutrons. Nucl. Instrum. Meth. **117** 89.

Wiedemann E. and Schmidt G.C. (1895) Weber Luminesce. Ann. Phys. Chem. Neue Folge **54** 604.

Yamamoto I., Tomiyama T., Miyai H., Wada T. and Yamashita Y. (1984) Obstructive Radiation from Thermoluminescence Sheets (BaSO₄:Eu) Exposed to Cosmic Rays. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **224** 573.

Yamashita N., Yamamoto I., Ninagawa K., Wada T., Yamashita Y. and Nakao Y. (1985) Investigation of TLD Phosphors by Optical Excitation Luminescence of Eu²⁺ Centers in MgSO₄, CaSO₄, SrSO₄ and BaSO₄. Jpn. J. Appl. Phys. **24**(9) 1174.

Yamashita T., Nada N., Onishi H. and Kitamura S. (1971) Calcium Sulphate Activated by Thulium or Dysprosium for Thermoluminescence Dosimetry. Health Phys. **21** 295.

Yasuno Y. and Yamashita T. (1971) Thermoluminescent Phosphor Based on BeO. Proc. 3rd Int. Conf. Lumin. Dosim. IAEA/AEC, Risö, Denmark, p. 120.