Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



FORMACIÓN DE DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS IMPURIFICADOS CON Eu²⁺ E IRRADIADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

BEATRIZ DEL CARMEN CASTANEDA MEDINA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA MARZO DE 2003

BIBLIOTECA CICESE



BIBLIOTECA CICESE

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

25448

CENTRO DE CIENCIAS DE LA MATERIA CONDENSADA DE LA UNAM

FORMACIÓN DE DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS IMPURIFICADOS CON Eu²⁺ E IRRADIADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta

BEATRIZ DEL CARMEN CASTAÑEDA MEDINA

Ensenada, Baja California, México. Marzo de 2003.

RESUMEN de la Tesis de **BEATRIZ DEL CARMEN CASTAÑEDA MEDINA**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Marzo de 2003.

FORMACIÓN DE DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS IMPURIFICADOS CON Eu²⁺ E IRRADIADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

Resumen aprobado por:

La creacion de defectos en halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes expuestos a radiación ionizante se explica mediante la creación de excitones autoatrapados (STE), los cuales pueden formarse mediante la excitación del ion halógeno o a través del atrapamiento de electrones en centros V_K producidos durante el proceso de ionización del ion halógeno. La recombinación luminiscente del excitón autoatrapado produce una luminiscencia excitónica característica y la recombinación no radiativa causa la formación de los defectos tipo Frenkel, pares de centros F - H. Experimentalmente se ha demostrado que el mismo tipo de cristales, expuestos a radiación no ionizante del tipo UV de alrededor de 230 nm, producen defectos Frenkel similares. La situación es interesante toda vez que fotones de 230 nm (5.3 eV) no pueden crear excitones directamente ya que se encuentran en un nivel energético de aproximadamente 2.4 eV inferior a la energía necesaria para la producción de los mismos. Con el objeto de investigar el tipo de proceso de creación de defectos con luz UV de energía por debajo de la energía de la banda prohibida en halogenuros alcalinos contaminados con Eu²⁺, sobre todo buscando información experimental que permita explicar la creación de defectos producidos por la radiación no ionizante, se realizó el presente trabajo. Las técnicas de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada se utilizaron para investigar comparativamente los efectos de la radiación ionizante y no ionizante, relacionados con la creación de los pares electrón-hueco producidos por la radiación, y la naturaleza de los procesos de recombinación responsables por la emisión de luz térmica y óptimamente estimulada. Se encontró que, independientemente de la energía de la radiación utilizada para la excitación, la emisión provenía de la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu²⁺ caracterizada por una banda ancha centrada en 420 nm y una componente adicional en 460 nm de origen posiblemente intrínseco. Se determinó que tanto los centros F y Fz participan en los procesos termoluminiscente y de luminiscencia óptimamente estimuladas, lográndose identificar aquellos picos de TL estrictamente asociados a los centros F (pico en 470 K para el KCl: Eu²⁺) y F_z (pico en 370 K). Además, mediante un proceso de fotoestimulación selectiva se obtuvo evidencia de que el centro F (pico en 470 K) está directamente involucrado en el proceso de luminiscencia óptimamente estimulada. Se examinó el efecto de la radiación ionizante y no ionizante en matrices mixtas de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺, encontrándose que la eficiencia termoluminiscente tiene un máximo (mínimo) a composiciones intermedias de x = 0.60 para radiación no ionizante (ionizante), situación que merece investigación adicional para explicarlo a satisfacción, dado que a esa composición se encontró un mínimo en la eficiencia cuántica. Los resultados obtenidos indican la existencia de un mecanismo común en la formación de defectos tipo Frenkel, conjuntamente con la probable existencia de un mecanismo similar al excitónico responsable por la formación de estos defectos. Los resultados más recientes señalan que la existencia de un proceso tipo excitónico es más factible de observarse en materiales en donde la eficiencia cuántica de la emisión del excitón autoatrapado sea significantemente mayor a la de los materiales aquí estudiados.

Palabras clave: defectos, daños por radiación, halogenuros alcalinos, termoluminiscencia, luminiscencia óptimamente estimulada, radiación ultravioleta, Europio.

Abstract of the Thesis of Beatriz del Carmen Castañeda Medina, presented as partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCES degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. March, 2003.

ABSTRACT

DEFECTS PRODUCTION IN ULTRAVIOLET LIGTH IRRADIATED ALKALI HALIDE DOPED WITH EUROPIUM

The defect production in alkali halide with doped divalent impurities and exposed to ionizing radiation can be explained by means of the creation of self-trapped excitons (STE), which are formed by either the excitation of halogen ions or trapped electrons in V_{K} centers coming from prior halogen ion ionization. Radiative recombination of self-trapped excitons produces a characteristic excitonic luminescence and non radiative recombination causes Frenkel defects (F-H centers). It has been experimentally demonstrated that, when exposed to non ionizing radiation such as UV near to 230 nm similar Frenkel defects are generated in the same crystals. This situation is remarkable since 230 nm photons (5.3 eV) cannot directly produce excitons because their energy is below that of the excitons creation energy around 7.7 eV. Therefore, the aim of the present thesis is to investigate the mechanism of generation of defects with low energy UV light in alkali halides doped with Eu^{2+} . Thermoluminescence and optically stimulated luminescence techniques were used for investigating comparatively the effects of both ionizing and non ionizing radiations associated to the creation of electron-hole pairs, which are produced by radiation and provide insights about the nature of the recombination processes involved in the light emission due to thermal and optical stimulation. We found that for ionizing and non ionizing radiation the luminescence signal was composed by two bands; the main part of the luminescence response was a broad band centered at 420 nm, which is ascribed to the well known energy transition $4f^{6}5d(t_{2g})-4f^{7}(^{8}S_{7/2})$ of the Eu²⁺ ion and other additional band near 460 nm which has, perhaps, an intrinsic origin. In addition, we addressed the participation of the F and F_Z centers in the TL and OSL processes. In this way, we found that TL signals are strongly correlated with F centers (470 K TL peak in KCl:Eu²⁺) and F_Z centers (370 K TL peak). Furthermore, through a selective photostimulation process, we also obtained evidence that the F center is involved in the OSL process. We studied the effect of the ionizing and non ionizing radiation upon the mixed $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ matrix and observed that thermoluminescent efficiency had a maximum (minimum) at intermediate compositions x=0.60 for non ionizing (ionizing) radiation. This situation deserves a special study to explain why, precisely in this composition, the quantum efficiency exhibits a minimum. The present results point to the existence of a common mechanism for the formation of Frenkel defects under ionizing and non ionizing radiation, by means of a possible excitonic mechanism. The most recent results suggest that this excitonic process is more easily observed in materials with higher quantum efficiencies of self-trapped excitons than the materials used in our studies.

Keywords: defects, damage by radiation, alkali halides, thermoluminescence, optically stimulated luminescence, UV, Europium.

DEDICATORIA

A Martín por su apoyo incondicional

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis y amigo Dr. Marcelino Barboza Flores, por toda la ayuda brindada en todos los aspectos y su continua disponibilidad para la discusión de la tesis.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Leonel Cota Araiza, Dr. Jesús Siqueiros Beltrones, y en especial al Dr. Thomas Piters Droog, por sus comentarios y correcciones al manuscrito.

Al M.C. Diego Soto Puebla.

Al Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca.

Al Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, es especial a la Academia de Estado Sólido.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada con registro No. 85548.

A la Secretaría de Educación Pública, a través de la SESIC, por la beca PROMEP otorgada para la realización del doctorado.

A mi familia y amigos por todo su apoyo.

CONTENIDO

Página

Ι	Introd	ucción	
	1.1	Antecedentes I.1.1 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en	5
		I.1.2 Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación en halogenuros alcalinos	8
	12	Resultados recientes relacionados con la creación de defectos	28
	1.2	v EL_TL_LOF v BO mediante luz ultravioleta v ravos X	20
	13	Objetivos v metas	34
П	Materi	iales v Métodos	36
	II 1	Experimento simultáneo de fotoacústica y luminiscencia	38
	IL2	Experimento de termoluminiscencia a temperatura ambiente	42
		II.2.1 Señal de TL	42
		II.2.2 Espectros de excitación de TL a temperatura ambiente	44
		II.2.3 Dosimetría termoluminiscente	44
		II.2.4 Espectros de emisión a temperatura ambiente	45
	II.3	Experimento de TL y LP a bajas temperaturas	47
III	Result	tados y discusión	51
	III.1	Eficiencia cuántica del ion Eu ²⁺ en cristales KCl, KBr y KCl _{1-x} Br _x	52
	III.2	Características termoluminiscentes de cristales KCl _{1-x} Br _x :Eu ²⁺	55
		expuestos a rayos β	
	III.3	Características termoluminiscentes de cristales KCl: Eu^{2+} , KBr: Eu^{2+} y KCl _{1-x} Br _x : Eu^{2+} expuestos a radiación UV	60
	III.4	Procesos de estimulación óptica y su relación con la curva de termoluminiscencia en KCl:Eu ²⁺ v KBr:Eu ²⁺	69
	III.5	Características termoluminiscentes de KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ a bajas	74
		temperaturas	
		III.5.1 Curvas de termoluminiscencia de cristales KC1:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺	76
		III.5.2 El espectro de excitación para KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ a bajas	81
		temperaturas	
		III.5.3 Emisión de TL de KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ a bajas temperaturas	86
IV	Concl	lusiones	98
	Litera	tura citada	102
		FECHA DE INC	



LISTA DE FIGURAS

Figura

- (a) Un hueco autoatrapado (centro V_k) y un electrón libre después de la irradiación. (b) Disociación del excitón autoatrapado. La molécula X₂ viaja en la dirección <110> siguiendo una recombinación no radiativa del e⁻ y V_k. (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, 1985).
- 2 Las transiciones permitidas (excitación térmica, reatrapamiento y 17 recombinación) para el modelo simple de una trampa/un centro de TL. Este modelo también se puede utilizar en el caso de LOE. (McKeever et al., 1998)
- 3 Propiedades de la ecuación de TL de primer orden de Randall-Wilkins, 19
 (a) la variación con n₀ (b) la variación con E_t y (c) la variación con β.
 (McKeever, et al., 1998).
- 4 Características de la ecuación de TL de segundo orden de Garlick-21 Gibson, (a) la variación con n_0 (b) la variación con E_t y (c) la variación con β . Las figuras se normalizaron para dar una intensidad de 1 para una concentración $n_0=N=1$ a b=1 K/s y $E_t=1$ eV. (McKeever, et al., 1998).
- 5 Arreglo experimental utilizado para medir simultáneamente señales 41 fotoacústica y luminiscente. (Muñoz, et al, 1998).
- 6 Diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las 43 propiedades termoluminiscentes del material. El experimento puede tomar dos procedimientos dependiendo de la caracterización termoluminiscente que se desee realizar.
- Arreglo experimental para obtener lecturas de TL de muestras expuestas
 46 a radiación β a temperatura ambiente.
- 8 Arreglo experimental para obtener lecturas de TL a bajas temperaturas. 47
- 9 Proceso en la toma de lecturas de LP (AG) y TL realizadas por el 50 fluoromax. Las líneas punteadas representan los ciclos que se siguen para obtención de las medidas. El número indica los espectros registrados y las diferentes longitudes de onda utilizadas para excitar al material.
- 10 Espectro de absorción del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos y diagrama de energía para las diferentes contribuciones para la señal fotoacústica (q_i) . (Muñoz, et al, 1998).
- 11 Comparación de las señales simultáneas de fotoacústica (FAC) y 53 luminiscente (LUM) generadas después de excitar con 355 nm (círculos llenos) y 266 nm (círculos vacíos) para diferentes composiciones de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺. (Muñoz, et al, 1998).

	LISTA DE FIGURAS (Continuación)	
Figura		Página
12	Eficiencia cuántica de Eu ²⁺ para diferentes composiciones de KCl- KBr. (Muñoz et al., 1998).	54
13	Curvas de emisión de TL de cristales KCl:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ expuestos a	57
	una dosis de 1 mGy de radiación β a temperatura ambiente (Barboza- Elores et al. 1998)	
14	Termoluminiscencia de KCl. Br $\cdot Eu^{2+}$ expuesto a 0.4 y 0.8 mG de	58
14	radiación β como función de la composición x. La irradiación se realizó a temperatura ambiente (Barboza-Flores et al., 1998).	50
15	Desvanecimiento de la señal de TL (fading) de cristales $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$	59
	1998).	
16	Espectro de excitación de TL de KCl: Eu^{2+} y KBr: Eu^{2+} (Barboza-Flores, et al, 1999).	61
17	Composición espectral de la emisión de TL de KCI:Eu ²⁺ y KBr:Eu ²⁺ irradiados con luz ultravioleta a temperatura ambiente (Barboza-Flores, et al. 1999)	62
18	Espectros de excitación para las composiciones $KCl_{20}Br_{.80}:Eu^{2+}$ y $KCl_{60}Br_{.40}:Eu^{2+}$ (Castañeda, et al., 1999).	65
19	Espectro de emisión para las composiciones $KCl_{40}Br_{.60}:Eu^{2+}$ y $KCl_{60}Br_{.60}:Eu^{2+}$ (Castañeda et al. 1999)	67
20	Curvas de TL para KCl:Eu ²⁺ (arriba) y KBr:Eu ²⁺ (abajo) expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las curvas presentan la deconvolución de los picos de acuerdo al modelo de Randall-Wilkins	68
21	Curvas de TL para KCl: Eu^{2+} expuesto a rayos X y radiación UV (Pedroza-Montero et al. 2001)	69
22	Diferentes tiempos de luz F para KCl:Eu ²⁺ sometido previamente a radiación X para KCl:Eu ²⁺ (Pedroza-Montero, et al., 2001).	71
23	Blanqueo para los diferentes picos de TL en KCl:Eu ²⁺ (Pedroza-Montero, et al. 2001).	72
24	Curva de TL y LOE para KCl:Eu ²⁺ (Pedroza-Montero, et al., 2001).	74
25	Curvas de TL para KC1:Eu ²⁺ excitado con radiación ultravioleta de longitudes de onda de 210, 230, 250, 270 y 290 nm a una temperatura de 20 K.	75
26	Curvas de TL para KBr:Eu ²⁺ irradiados con luz ultravioleta del rango de 200 a 310 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 35 K. La longitud de onda corresponde a la luz utilizada para irradiar el cristal	79
27	Espectro de excitación de KCl: Eu^{2+} irradiados con luz ultravioleta del rango de 210 nm a 290 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 20 K.	81
28	Espectro de excitación de KBr: Eu^{2+} irradiados con luz UV del rango de 210 nm a 290 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 35 K.	83

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

	LISTA DE FIOURAS (Continuación)	
Figura		Página
29	Espectro de emisión para KCl:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 210 nm a 20K	84
30	Espectro de emisión para KCl:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 230 nm 20 K	84
31	Espectro de emisión para KCl:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 250 nm 20 K.	85
32	Espectro de emisión para KCl: Eu^{2+} irradiado con luz ultravioleta de 270 nm 20 K.	85
33	Espectro de emisión para KCl: Eu^{2+} irradiado con luz ultravioleta de 290 nm 20 K.	86
34	Curva de contorno de la intensidad de la luminiscencia persistente para un tiempo de 14 s después de la excitación, como una función de la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de emisión.	92
35	Diagrama de niveles de energía del proceso de creación y recombinación de pares de centros F_Z y H. La situación (A) corresponde a la excitación de la impureza y (B) es un modelo alternativo donde se excita directamente a la red.	93
36	Espectro de emisión para KBr:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 210 nm.	95
37	Espectro de emisión para KBr:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 230 nm 35 K.	95
38	Espectro de emisión para KBr:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 250 nm 35 K.	96
39	Espectro de emisión para KBr:Eu ²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 270 nm 35 K.	96
40	Espectro de emisión para KBr: Eu^{2+} irradiado con luz ultravioleta de 290 nm 35 K.	97

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes

El origen de la investigación en fósforos luminiscentes, fabricados a partir de halogenuros alcalinos impurificados con europio, se remonta a la década de los setentas. En principio, el estudio de estos materiales fue estrictamente académico y constituyó la base para el inicio de una línea de investigación de profesores de la Universidad de Sonora. Este hecho fue apoyado originalmente por notables miembros de la comunidad científica nacional principalmente del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), destacando el excepcional apoyo del Dr. Carlos Ruíz Mejía. Situación que debiera considerarse por sí misma irrelevante; sin embargo dicha línea de investigación constituyó, la creación no sólo de una línea aislada de investigación, sino los cimientos de un grupo de investigación y de una infraestructura física que eventualmente establecería lo que hoy se conoce como el Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS).

Los primeros estudios realizados en el DIFUS fueron sobre el Centro F en halogenuros alcalinos perturbados por el efecto superficial del cristal (Clark *et al.*, 1981); además se investigaron los estados excitados del centro F (Rodríguez-Mijangos *et al.*, 1984) para continuar posteriormente con la exitosa formulación de modelos para el Centro F. A principios de la década de los noventas se incorporaron nuevas técnicas experimentales que incluyeron espectroscopia óptica de absorción y emisión para el estudio de los defectos causados mediante radiación ultravioleta y ionizante (rayos X); la implementación posterior de la técnica de termoluminiscencia en el DIFUS permitió el

estudio sistemático de los fenómenos de creación de defectos, sus propiedades ópticas y los mecanismos de atrapamiento de portadores de carga conjuntamente con los fenómenos de recombinación luminiscente, todo ello en matrices monocristalinas de halogenuros alcalinos impurificados con europio divalente. Los resultados dieron lugar a más de medio centenar de publicaciones científicas y varias tesis de nivel licenciatura, maestría y doctorado.

Los fósforos de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ fueron motivo de un exhaustivo análisis en la década de los noventa. El estudio de los estados agregados y precipitados de la impureza y el estudio de sus propiedades ópticas en conjunto, arrojó valiosa información relacionada con el estado físico de la impureza en la matriz cristalina. El conocimiento de los daños generados por la radiación, la caracterización de los defectos existentes hizo posible el desarrollo de dosímetros de radiación ionizante y no ionizante basados en estos materiales. Se logró demostrar la utilidad de estos dosímetros para radiación X, α , β y γ ; así como también para realizar dosimetría en la región actinométrica del espectro UV.

El éxito de los monocristales de KCl y KBr impurificados con europio divalente como dosímetros de radiación creó las condiciones para probar las matrices mixtas de éstos en mezclas del tipo $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$. En estas composiciones era de esperarse que la concentración de vacancias respecto de la composición X variara de tal manera que se tendría un incremento en la eficiencia de generación de defectos estables y en consecuencia su respuesta termoluminiscente y sus propiedades dosimétricas. La presente tesis doctoral tiene como contribución principal extender el estudio de las propiedades dosimétricas en matrices mixtas de halogenuros alcalinos; los fenómenos termo y óptimamente

estimulados, los defectos creados y la participación de los mismos en el comportamiento dosimétrico.

Los materiales obtenidos de matrices de $KCl_{1-x}Br_x$ con europio, especialmente sus extremos KCl y KBr, han sido investigados ampliamente debido a sus muy particulares características luminiscentes y de algunas propiedades que poseen para almacenar energía de radiación ionizante y no ionizante. Estos fósforos contaminados con europio divalente emiten una luz azul fácilmente detectable (alrededor de 420 nm), cuando son adecuadamente estimulados por medios térmicos u ópticos. Además, la intensidad de la luz emitida es proporcional a la dosis de radiación recibida. Este comportamiento es particularmente sensible a la radiación ultravioleta (UV) en el intervalo de 200 a 300 nm, (región eritémica donde se producen quemaduras y posiblemente cáncer de piel) (Camacho et al., 1988, Jaque et al., 1991, Aguirre de Cárcer et al., 1991, Diffey, 1991, Castañeda et al., 1996, Aguirre de Cárcer et al., 1998), además de tener una buena respuesta a los otros tipos de radiación ionizante tales como rayos X, α , β , y y además de radiación UV (Buenfil y Brandan, 1992, Meléndrez et al., 1996a, Meléndrez et al., 1996b, Barboza-Flores et al., 1998). Por este motivo estos fósforos se han propuesto como candidatos para utilizarse en la fabricación de dispositivos asociados con técnicas de dosimetría ambiental y clínica (Nanto et al., 1993). Adicionalmente, estos cristales poseen la propiedad que los centros de color, formados como subproductos de la radiación a la que fueron expuestos, pueden excitarse ópticamente con radiación visible de baja potencia para que emitan una señal luminiscente llamada luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) (Nanto et al., 1993a, Nanto et al., 1999), que es proporcional a la dosis de radiación absorbida previamente y puede manejarse fácilmente en forma digital. Esta característica ha promovido el empleo de estos materiales en forma de películas o placas para equipos de radiografía digital médica (Sonoda et al., 1983), además para la construcción de nuevas memorias ópticas de alta respuesta dinámica (Mori et al., 1988, Amemiya et al., 1989, Jutamulia et al., 1991, Nanto et al., 1993b, Jagannathan et al., 1998), así como en redes neuronales ópticas (Itoh et al., 1990).

En este mismo sentido, el papel principal del europio dentro de las matrices cristalinas es el de activar y, en algunos casos, amplificar las propiedades termoluminiscentes (TL) y de LOE. Esto proviene de la aportación electrónica del ion de europio en los procesos que involucran el atrapamiento de carga así como su recombinación radiativa.

Sin embargo, a la fecha estos procesos mediante los cuales se verifican los fenómenos anteriores, no están claramente definidos en su totalidad ya que no incluyen un mecanismo o un modelo que explique el fenómeno luminiscente para radiación no ionizante.

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

muy clara: la formación de defectos en los cristales de KCl y KBr con europio se ha explicado en términos de un proceso de fotoionización de la impureza Eu²⁺, que nos daría como resultado la existencia del Eu³⁺ como un producto para este tipo de radiación (Aguirre de Cárcer *et al.*, 1988). Lo interesante en este mecanismo es que no se ha detectado la presencia de este ion y aún más el hecho de que todos los fenómenos de luminiscencia persistente (LP), TL y LOE lo involucren como un proceso intermedio previo a la respuesta luminiscente. Adicionalmente, el proceso de radiación UV se encuentra por debajo de la brecha de energía prohibida de tal manera que no hay suficiente energía para iniciar un proceso de fotoionización.

I.1.1 Defectos y daños causados por radiación ionizante y UV en Halogenuros Alcalinos

La exposición de un material a la radiación ionizante desencadena un proceso en el que se reacomodan los portadores de carga. La irradiación con fotones de baja energía (5.3-8 eV) excita un par electrón-hueco (o excitón autoatrapado). El hueco se localiza entre dos iones de halógenos vecinos, formando una molécula a lo largo de la dirección <110> (centro V_K) (Smoluchowski *et al.*, 1971, Itoh, 1989). Los dos iones en esta molécula se desplazan de sus posiciones normales. A bajas temperaturas regresan a sus posiciones en la red vía la recombinación radiativa del electrón y el hueco, resultando en la emisión de luz o luminiscencia. A temperaturas más altas la separación de los iones halógenos es tal que, es posible la recombinación no radiativa y la energía cinética excedente es transferida a la red. Bajo estas circunstancias también es posible el inicio de una secuencia de desplazamiento a

lo largo de la dirección <110> de los centros V_K y de los electrones. El desplazamiento del hueco (centro V_K) a través de la red resulta en la formación de un centro F -en estado baseal principio de la cadena de desplazamientos y la formación de un centro H al final de esta cadena de cuatro halógenos adyacentes.

En otras palabras, la secuencia de desplazamientos involucra el movimiento de una molécula X⁻₂ (centro V_K) en un estado excitado, lo cual requiere una energía de activación pequeña (0.02 a 0.03 eV) tal que es posible la separación del centro F y H, la figura 1 muestra esta secuencia. Una vez separados, el centro H puede sufrir una difusión hacia el centro F y recombinarse produciendo luminiscencia. En ciertos casos, luego de la separación de los centros F y H, puede seguir la formación de un centro F⁺ (vacancia de halógeno) y un centro I (halógeno intersticial) pero no representan los productos primarios como los centros F y H (Smoluchowski et al., 1971).



Figura 1. (a) Un hueco autoatrapado (centro V_k) y un electrón libre después de la irradiación. (b) Disociación del excitón autoatrapado. La molécula X₂ viaja en la dirección <110> siguiendo un decaimiento no radiativo del sistema e⁻ y V_k. (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, 1985).

La introducción del europio en los cristales de halogenuros alcalinos no modifica el mecanismo del atrapamiento de electrones ni huecos (Aguirre de Cárcer et al., 1988, Opyrchal et al., 1989) ya que el patrón resultante de defectos es similar para todos los tipos de radiación (Song y Williams, 1993). Adicionalmente, la presencia del europio se manifiesta en los mecanismos de recombinación ya que proporciona una forma de desexcitación aparte de la recombinación radiativa de los centros F-H en sitios regulares de la red, esto es, genera otros lugares de recombinación cerca de los dipolos Eu²⁺-Vc (impureza-vacancia), lo cual a su vez produce centros F_Z e I_Z (son los centros correspondientes al centro F e I respectivamente pero perturbados por la presencia en su vecindad del Eu²⁺). A temperatura ambiente los centros H son extremadamente móviles (Aboltin et al., 1978) y se atrapan fácilmente generando moléculas de cloro y agregados o complejos con los dipolos de Eu²⁺-Vc, como primeros productos.

Cuando se utiliza UV de energía mayor que la banda de energía prohibida (8.7 eV o cercana a 7.7 eV, la energía de producción del excitón) el proceso de creación de defectos es similar al proceso observado cuando se emplea radiación ionizante, con la particularidad de que la distribución espacial de defectos es distinta.

Cuando la energía es menor a 7.7 eV, también es posible que se formen defectos. Esto ha sido claramente observado en KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ (Aceves et al., 1994, Pérez-Salas et al., 1996, Aceves et al., 1998, Aguirre de Cárcer et al., 1998), pero no existe evidencia experimental de la fotoionización efectiva de la impureza. Sin embargo, la respuesta de TL y LOE son muy similares a las exhibidas cuando se utiliza radiación ionizante. Esto implicaría que existe un mecanismo cuasi-excitónico a partir del cual se

crean pares electrón-hueco para atraparse después en estados metaestables (trampas). En otras palabras, los fotones de UV no tienen la energía suficiente para iniciar un proceso de fotoionización similar al que ocurre cuando se emplean rayos X, α , β o γ , donde en efecto la impureza se ioniza y se forman centros F. En este sentido, es necesaria una explicación física de los procesos originados con la radiación UV, la creación de centros F y la naturaleza de las recombinaciones radiativas cuando el cristal se estimula térmica y ópticamente (TL y LOE respectivamente).

1.1.2. Técnicas empleadas para el estudio de daños causados por la radiación en Halogenuros Alcalinos

La termoluminiscencia es una de las técnicas más empleadas para el análisis y la medición de la dosis de radiación ionizante y no ionizante a la que ha sido expuesto un cristal. En esta técnica se utiliza una fuente controlada de calor para estimular el proceso de luminiscencia. Durante la etapa de excitación los electrones llenan las trampas (vacancias de anión) en el cristal. Cada una de estas trampas está caracterizada por una energía de activación y por una probabilidad de atrapamiento (factor de frecuencia). La aplicación de calor barriendo un intervalo de temperaturas determinado, genera una curva que proporciona información sobre los parámetros de las trampas y sus interrelaciones (reatrapamiento, tunelaje, etc.).

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

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

Similarmente, para los procesos de luminiscencia persistente (que es la señal que se obtiene inmediatamente después de irradiar) se ha sugerido un origen común en los centros F y F_z, incluso se han desarrollado modelos que explican esta correlación (Álvarez et al., 2001, Opyrchal y Nierzewski, 1979).

Respecto a la LOE, esta respuesta luminiscente también tiene una relación con los picos termoluminiscentes y en consecuencia, con los defectos que los provocan. Sin embargo, la participación de estos centros en la LOE no es directa sino a través de procesos de blanqueo óptico de los centros F.

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

No existe una explicación física que considere todos los procesos de recombinación mencionados anteriormente, sobretodo si se desea establecer un mecanismo que incluya tanto los electrones liberados de trampas de TL como los de las trampas de LOE. Para esto es necesario distinguir la naturaleza de los centros de recombinación. Bajo estas circunstancias es plausible considerar al menos dos centros de recombinación.

Físicamente, es posible establecer un modelo de TL que describa en forma general los procesos antes mencionados. Partiendo del hecho de que la TL requiere la perturbación de un sistema en un estado de equilibrio, vía la absorción de energía externa, para alcanzar un estado excitado metaestable, es necesaria una estimulación térmica que

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}} = \left(1 - \frac{n_0 ft}{NR}\right)$$
(35)

$$I = I_0 \left(1 - \frac{n_0 ft}{NR} \right)^{-\frac{b}{1-b}}$$
(36)

I.2 Resultados recientes relacionados con la creación de defectos y FL, TL, LOE y BO, mediante luz ultravioleta y radiación X

0

Recientemente, como se mencionó en los apartados anteriores, los halogenuros alcalinos han sido objeto de exhaustiva investigación y análisis. El renovado interés reside, por un lado en la necesidad de contar con una adecuada interpretación de los mecanismos de creación de defectos, mediante radiación electromagnética de energía menor a la barrera de energía o banda prohibida. Actualmente, existe consenso sobre el mecanismo de creación de defectos en halogenuros alcalinos expuestos a radiación ionizante, en donde el proceso inicial consiste en la creación de excitones auto atrapados (STE), el cual se puede formar directamente por la excitación del ion halógeno, o a través del atrapamiento de electrones en la forma de centros V_K (hueco atrapado entre dos iones halógenos); creados por efectos de ionización de los iones halógenos, con la subsiguiente generación de pares de centros F y H. Es el caso que la sensible técnica de termoluminiscencia (TL) conjuntamente con las de absorción óptica (AO), fotoluminiscencia (FL), de luminiscencia óptimamente estimulada (LOE) y blanqueo óptico (BO), permitieron detectar la formación

relaje radiativamente al sistema a su estado de equilibrio original. Normalmente el resultado de esta relajación radiativa es una curva formada por varios picos luminiscentes que aparecen en ciertas temperaturas.

Para una descripción simple de la TL deben considerarse algunas definiciones y suposiciones:

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

- d) Las transiciones de electrones libres de $E \ge E_e$ a sitios de recombinación de huecos atrapados a $E_F > E > E_{D_P}$, o huecos libres de $E \le E_v$ a centros de recombinación de electrones atrapados a $E_{D_n} > E > E_F$ son radiativas emitiendo fotones.
- e) Una vez que una trampa es vaciada, los portadores liberados no se distinguen entre ellos ni se puede conocer su origen.

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

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

у

$$\frac{dn_{v}}{dt} = \int_{E_{v}}^{E_{hpv}} p_{p}(E)N(E)(1-f(E))dE - n_{v}v_{p}\int_{E_{v}}^{E_{hp}} \sigma_{p}(E)N(E)(f(E))dE - n_{v}v_{p}\int_{E_{F}}^{E_{hp}} \sigma_{np}(E)N(E)f(E)dE$$
(2)

donde $p_n(E)$ y $p_p(E)$ son las probabilidades para la excitación térmica de las trampas, dadas por $p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}$; N(E) es la función de densidad de estados; f(E) es la ocupación o

función de llenado; n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción y n_v es la concentración de huecos libres en la banda de valencia; v_n y v_p son las velocidades térmicas de los huecos y electrones libres; $\sigma_n(E)$ y $\sigma_p(E)$ son las secciones transversales de captura para el reatrapamiento de los portadores libres; y $\sigma_{mn}(E)$ y $\sigma_{np}(E)$ son las secciones transversales de recombinación para los portadores libres. Las ecuaciones anteriores se pueden simplificar suponiendo solamente dos tipos de estados localizados –una trampa de electrones caracterizada por una energía E_t , donde $E_c > E_t > E_{Dn}$ y un centro de recombinación (un hueco atrapado) a una energía E, donde $E_{Dp} > E > E_v$.

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

$$\int_{E_{Dn}}^{E_{c}} N(E) f(E) dE \to n$$
(3)

la concentración de trampas vacías se vuelve

$$\int_{E_{Dn}}^{E_{r}} N(E)(1-f(E))dE \to N-n$$
(4)

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

$$\int_{E_{f_{p_{r}}}}^{E_{F}} N(E)(1-f(E))dE \to m$$
(5)

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

ecs. 1 y 2 quedan

у

y

$$\frac{dn_c}{dt} = n_s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} - n_c (N-n)A_n - n_c m A_{mn}$$
(6)

$$\frac{dn_{\nu}}{dt} = 0 \tag{7}$$

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

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

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m A_{mn} \tag{9}$$

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

$$n_c + n = m \tag{10}$$

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

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \tag{11}$$

donde η es la eficiencia radiativa. Si todos los eventos de recombinación producen fotones y todos los fotones son detectados entonces $\eta=1$. A menos que se especifique lo contrario, se toma el valor de $\eta=1$ en las siguientes discusiones. Las ecuaciones de la 6 a la 9 representan el sistema de ecuaciones de balance de la carga en el tiempo, a medida que la muestra se calienta (a razón de β). Estas son ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden, no lineales y en general son analíticamente irresolubles. Las concentraciones n_c , n y m son dependientes del tiempo y de la temperatura, cuya dependencia entre t y T es a través de la razón de calentamiento T=T(t). De hecho, n_c , n y m deben considerarse como funciones $n_c\{T(t)\}$, $n\{T(t)\}$, etc. ya que dependen de la historia del sistema. Estas son soluciones de las ecuaciones diferenciales y como tales dependen de t, T, y los valores iniciales n_{c0} , n_0 y m_0 . En las ecuaciones anteriores se han establecido algunas restricciones sobre las transiciones que se permiten durante el regreso del sistema al equilibrio y sobre los niveles de energía que están disponibles en el sistema. Este esquema simple (conocido como el modelo de una trampa y un centro) se muestra en la figura 2 y forma la base para el análisis de los fenómenos de TL. En este punto es necesario, usar estas ecuaciones para desarrollar una expresión analítica que de explícitamente una relación entre la intensidad de TL y la temperatura (es decir, determinar la forma $I_{TL}(T)$). Para hacer esto, es menester introducir algunas suposiciones, que de acuerdo a las propiedades físicas del material se pueden justificar a posteriori.

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

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

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

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

y entonces

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

0

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

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



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

En el modelo de cinética de primer orden, Randall y Wilkins consideraron un reatrapamiento despreciable durante el período de excitación térmica, es decir que $m\sigma_{inn} >> (N-n)\sigma_n$. Esta es una condición entre funciones n(t) y m(t) y aunque su validez pudiera cumplirse en el inicio del pico, existe la posibilidad de que no pueda ser válido para etapas posteriores. Bajo estas condiciones de "reatrapamiento lento" la ecuación GOT se convierte en

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

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

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

donde n_{θ} es el valor inicial de n a t=0, y θ es una variable que representa a la temperatura. Las propiedades de esta función se ilustran en la figura 3 para (a) variaciones con n_0 , para E_t y β constantes, (b) variaciones con E_t para n_0 y β constantes; y (c) variaciones con β para n_0 y E_i constantes. En la figura 3(a) la razón de calentamiento β es de 1.0K/s, s es 10¹² s⁻¹ y E es 1.0 eV. La altura del pico varía con n_0 cuando este parámetro cambia de 2 a 8 unidades arbitrarias. (En esta figura todas las gráficas han sido normalizadas para dar alturas de intensidad igual a 1 para una concentración unitaria $n_0 = 1$). Puede observarse que la posición del pico permanece fija mientras la altura del pico (directamente proporcional al área) escala con n_0 . Esta es una característica importante de todas las curvas de TL de primer orden. Otra de las propiedades características es la asimetría del pico, siendo más ancho para el lado de temperaturas bajas que para el lado de temperaturas altas. En la figura 3(b) n_0 está fijo en 1 y E_t varía de 0.8 a 1.2 eV. Aquí se aprecia un corrimiento del pico hacia temperaturas más altas, con una disminución en la altura y un incremento en el ancho (manteniendo el área constante) cuando se incrementa E_t . En la figura 3(c), vemos la variación en la forma del pico y su posición como una función de la razón de calentamiento β . Cuando β se incrementa (de 0.25 a 4.0 K/s) el pico se recorre hacia temperaturas más altas y el tamaño del pico se aumenta. Además, el área del pico (sobre el eje de la temperatura) aumenta con β , sin embargo, si se graficara como una función del tiempo el área permanecería igual cuando la razón de calentamiento cambia.



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

En el modelo de cinética de segundo orden (reatrapamiento rápido), Garlick y Gibson consideraron la posibilidad alternativa de que dominara el reatrapamiento, esto es $m\sigma_{nm} <<(N-n)\sigma_n$. Aplicando esta igualdad a la expresión GOT conforme N>>n y n=m, nos da

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

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

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

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



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

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

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

en la cual se ha definido s'=s/N (o s'=s $\sigma_n/N\sigma_{mn}$, si $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$) como un factor preexponencial "efectivo" (en unidades de s⁻¹m³). La Ec. 20 puede escribirse como s" reemplazando $n_0 s'$, en la cual s'' (en unidades de s⁻¹) es equivalente (en unidades) a s en el caso de primer orden. Debido a que la posición del pico de TL depende de E_t y s (o s'') se puede ver que, para un pico de segundo orden, cuando se incrementa n_0 también lo hace s", lo cual causa en consecuencia que el pico de TL se recorra a temperaturas más bajas. Entre las características adicionales del pico de TL de segundo orden, se encuentra que es más ancho y más simétrico que un pico de primer orden. Esto se explica considerando el hecho de que en una relación de segundo orden, las concentraciones significantes de los electrones liberados son reatrapados antes de que se recombinen, de esta forma originan un retardo en la emisión de la luminiscencia y se observa la emisión sobre un rango de temperaturas más ancho. Los picos de primer y de segundo orden se caracterizan sobre el lado de bajas temperaturas por una función de la forma $\alpha \exp\{-E_t/kT\}$ mientras que sobre el lado de altas temperaturas el decaimiento de la TL con la temperatura es de la forma exp{-
$$(\alpha'/\beta) \int_{T_0}^{T} \exp\{-E_t / k\theta\} d\theta\} \text{ para un pico de primer orden, y} \left[c + (d/\beta) \int_{T_0}^{T} \exp\{-E_t / k\theta\} d\theta\right]^{-2}$$

para un pico de segundo orden (donde α , α ', c y d son constantes.

Las figuras 4(b) y 4(c) muestran la variación en el tamaño y la posición del pico de segundo orden como una función de E_t y β , respectivamente.

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

Inmediatamente después del proceso de exposición del material a la radiación, se crean los pares electrón- hueco. Los electrones y huecos se atrapan y permanecen en estado metaestable. Los electrones localizados en dichas trampas, pueden liberarse tanto térmica como ópticamente. En el caso de liberación óptica, a través de foto-estimulación (en ocasiones luz monocromática) y a temperatura constante, los electrones atrapados pueden liberarse y pasar a la banda de conducción. La recombinación de estos electrones liberados origina la luminiscencia ópticamente estimulada. Es posible la existencia de un proceso en el que parte de los electrones liberados se reatrapan, en la misma trampa de cual fueron liberados, o se reatrapan en trampas distintas, que pueden ser más o menos profundas de que la que originalmente provienen. Para el caso de electrones liberados ópticamente y re-atrapados en trampas menos profundas, es posible, a través de estimulación térmica, liberar y en consecuencia fototransferida (TLFT). Es importante señalar que cada una de las trampas, y los electrones atrapados en ellas, responden de manera distinta respecto de la

longitud de onda de la luz utilizada y en consecuencia la emisión de LOE. El fenómeno de blanqueo óptico se produce mediante la estimulación de un pico de TL en especial; el blanqueo consiste en la disminución de TL de dicho pico, causado por la liberación y recombinación de dichos electrones, selectivamente producidos por luz de cierta longitud de onda. Esto quiere decir que los materiales fosfóricos exhiben un característico espectro de excitación de LOE y de TLFT.

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

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

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

$$\frac{dn_{\epsilon}}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt}$$
(21)

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

$$n_c + n = m \tag{22}$$

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

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

La solución para esta ecuación es

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

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

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

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

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

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

У

$$n_2 = n_{20} \exp\{-tf_2\} \tag{27}$$

y entonces

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

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

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

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

donde

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

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

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

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

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

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

lo cual se puede escribir como

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{f}{NR}dt\tag{33}$$

Después de integrar se llega a

$$I = I_0 \left(1 - \frac{n_0 ft}{NR} \right)^{-2}$$
(34)

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

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}} = \left(1 - \frac{n_0 ft}{NR}\right)$$
(35)

$$I = I_0 \left(1 - \frac{n_0 ft}{NR} \right)^{-\frac{b}{1-b}}$$
(36)

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

0

Recientemente, como se mencionó en los apartados anteriores, los halogenuros alcalinos han sido objeto de exhaustiva investigación y análisis. El renovado interés reside, por un lado en la necesidad de contar con una adecuada interpretación de los mecanismos de creación de defectos, mediante radiación electromagnética de energía menor a la barrera de energía o banda prohibida. Actualmente, existe consenso sobre el mecanismo de creación de defectos en halogenuros alcalinos expuestos a radiación ionizante, en donde el proceso inicial consiste en la creación de excitones auto atrapados (STE), el cual se puede formar directamente por la excitación del ion halógeno, o a través del atrapamiento de electrones en la forma de centros V_{K} (hueco atrapado entre dos iones halógenos); creados por efectos de ionización de los iones halógenos, con la subsiguiente generación de pares de centros F y H. Es el caso que la sensible técnica de termoluminiscencia (TL) conjuntamente con las de absorción óptica (AO), fotoluminiscencia (FL), de luminiscencia óptimamente estimulada (LOE) y blanqueo óptico (BO), permitieron detectar la formación

de defectos producidos por radiación ultravioleta (E < 5.27 eV), muy similares a los producidos por radiación ionizante, tales como los centros F y F_Z y su relación con los procesos de atrapamiento y recombinación luminiscentes, independientemente del proceso de estimulación de los electrones atrapados en un estado de equilibrio metaestable. Es importante, colocar en la adecuada dimensión la significancia de los resultados más novedosos, relacionados con los fenómenos de creación de defectos y su interacción radiativa, responsables por la emisión de luz en los distintos esquemas de estimulación. Esto, a reserva de retomar en el capítulo de discusión y resultados correspondientes, muestra aquellos aspectos directamente relacionados con los objetivos del presente trabajo.

En trabajos recientemente publicados (Castañeda et al., 2000), se presenta la evidencia existente sobre la naturaleza de algunos de los picos de TL en KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ y su relación con los defectos del tipo F y F_Z; así como también el papel que juega el tipo de radiación, ionizante y no ionizante, en la generación del fenómeno termoluminiscente y de luminiscencia óptimamente estimulada (Pedroza-Montero et al., 2000, Pedroza-Montero et al., 2001, Pedroza-Montero et al., 2002). En concreto, los centros F_Z se forman más eficientemente cuando el cristal se irradia con luz UV a temperatura de 300 K, en cambio con radiación X se crean principalmente centros F (Aceves et al., 1994). En ambos casos, es decir para irradiación UV y rayos X, se obtiene esencialmente la misma curva de TL excepto por la intensidad de los picos que conforman la misma. La razón de picos de TL producidos con radiación UV alrededor de 395 y 487 K, asociados a los centros F_Z y F, respectivamente, es 60 veces mayor que bajo irradiación ionizante del tipo rayos X.

En relación al mecanismo de la generación de defectos en KCl:Eu²⁺ mediante radiación ultravioleta por fotones en el rango de 190-360 nm, y tal y como se ha explicado con anterioridad, el modelo propuesto que considera la fotoionización de los centros Eu²⁺- V_c a partir del cual se forman centros del tipo Eu³⁺- V_c y atrapamiento de electrones (Aguirre de Cárcer et al., 1988), carece de soporte experimental, es decir, no se ha detectado experimentalmente el ion Eu³⁺; de tal manera que la emisión de luz térmicamente estimulada (TL) y la luminiscencia persistente (LP) o afterglow (AG), no tiene su origen en un proceso de esta naturaleza, justificando la necesidad de contar con un modelo más adecuado y con un fuerte soporte experimental, que explique dichos fenómenos.

La naturaleza física del proceso de recombinación se relaciona directamente con el espectro de emisión característico. Un análisis de la luz de recombinación que ocurre durante la estimulación térmica (TL) u óptica (LOE) indica que dichas emisiones están compuestas de una banda ancha, centrada en 420 nm, correspondiente a la transición dipolar radiativa T_{2g} del ión Eu²⁺, del estado excitado $4f^65d$ al estado base $4f^7$ (Barboza-Flores et al., 1998, Barboza-Flores et al., 1999). Dicha banda de emisión de TL es similar para radiación UV y radiación ionizante del tipo rayos β ; sin embargo, un estudio más detallado de la emisión, incluyendo la respuesta espectral, simultáneamente con la temperatura e intensidad, demostró que la banda de emisión posee una estructura compleja, y que además depende de la temperatura (Barboza-Flores et al., 1999). Por otro, lado la comparación de los espectros de emisión de TL, LOE, y aún de FL, indican que los espectros de emisión están formados de una compleja estructura, y que a pesar de ser similares no son del todo idénticas (Chernov et al., 2001). Las diferencias pueden deberse a

la participación de distintas fases o agregados de Eu²⁺ y defectos asociados, cuya participación en mayor o menor grado depende del tipo de proceso de recombinación luminiscente. Los resultados del estudio comparativo del espectro de emisión de PL, TL y LOE, en KCl:Eu²⁺ irradiados con luz UV y rayos X a temperatura ambiente, establecieron la existencia de al menos dos centros de recombinación. El primero de ellos evidentemente relacionados con los dipolos libres Eu²⁺-V_c y pequeños agregados de éstos, centros que determinan y dominan la forma de la banda de emisión FL. En cambio los espectros de emisión de TL dependen de la temperatura a la cual se tomen; así el espectro de emisión a las temperaturas correspondientes a cada uno de los máximos de temperatura presentes en la curva de termoluminiscencia tiene un comportamiento distinto. Los espectros de emisión de TL, LOE y FL, tienen un máximo común alrededor de 420 nm; sin embargo, el espectro de emisión de la TL y LOE, muestran bandas adicionales en 437 y 453 nm para cristales irradiados a temperatura ambiente con rayos X y luz UV, respectivamente. Otro rasgo característico en los espectros de emisión de TL, LOE y FL es la presencia de una banda en 350 nm y otra centrada en 440 nm; bandas que se presentan independientemente del tipo de radiación utilizada para excitar el cristal.

Experimentos de blanqueo óptico (BO) permiten estudiar el comportamiento del proceso de reatrapamiento y recombinación. Al fotoestimular el cristal de KCl:Eu²⁺ irradiado previamente con rayos X, es posible estudiar el comportamiento de cada pico original de TL. Los electrones liberados óptimamente, pueden en principio recombinarse o reatraparse en trampas de menor profundidad (o también en trampas más profundas). El proceso de desatrapamiento mediante luz es conocido como blanqueo óptico. Como se

mencionó anteriormente, el proceso de reatrapamiento que da lugar al incremento de TL se le conoce como termoluminiscencia fototransferida (TLFT). Ambos fenómenos dependen de la longitud de onda que se utiliza para blanquear y cada pico de TL, responde de manera distinta a la fotoestimulación. Es evidente la participación de los centros F y F_Z en el proceso de TLFT; de tal manera que la intensidad del pico de TL asociado a los centros F disminuye a expensas de que el pico de TL asociado a los centros F_Z aumente, siendo el punto crítico la fotoestimulación con luz de 560 nm, precisamente la longitud de onda de correspondiente a la absorción de los centros F en KCl:Eu²⁺ (Barboza-Flores et al., 2001, Chernov et al., 2001, Pedroza-Montero et al, 2002).

Es importante destacar que la información referida en los párrafos anteriores está relacionada con los procesos de creación de defectos, mecanismos de atrapamiento y de recombinación, en muestras irradiadas a temperatura ambiente, y por lo tanto la TL, LOE y FL se estudiaron a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente. En esas condiciones no es posible detectar centros del tipo V_K y además experimentalmente no se han detectado estos centros en halogenuros alcalinos con Eu^{2+} e irradiados. Entonces, los efectos de la radiación a bajas temperaturas requieren de un estudio especial de carácter experimental. Estudios del fenómeno termoluminiscente, en halogenuros alcalinos con impurezas de Eu^{2+} irradiado con luz UV, en el rango de temperatura de 20-300 K (Álvarez et al., 2001), han arrojado información sobre el proceso de creación de defectos y recombinación, a través del estudio del fenómeno de luminiscencia persistente o afterglow. Los resultados indican la existencia de un mecanismo de decaimiento no radiativo que involucra excitones (creados ópticamente) cercanos a la impureza, los cuales se estabilizan en centros del tipo

F-H cercanos a dipolos Eu²⁺-V_c. La curva de TL característica de cristales de KCl:Eu²⁺ irradiados con luz UV a 20 K, muestra dos picos a 125 y 260 K, los cuales fueron asociados a la liberación de centros H atrapados y su posterior recombinación con centros F₂. Experimentalmente se encontró que la dependencia de la intensidad de la emisión de la recombinación puede describirse mediante un decaimiento temporal de dos componentes, una rápida y otra que decae de acuerdo a $t^{-1/2}$, emisión que está asociada a la típica emisión termoluminiscente, independientemente de la longitud de onda de excitación. La validez del modelo que explica el comportamiento de LP se basa en la suposición de que los centros H migran a través de las líneas de dislocación y por supuesto de un proceso de la formación de excitones como consecuencia de la excitación con luz ultravioleta. Sin embargo, existe evidencia de que los centros H se presentan a la temperatura de 42 y 52 K, por lo tanto surge la duda de que los centros H sean los responsables de la emisión de LP a 20 K. En cuanto a la formación de excitones es pertinente comentar que en principio no se pueden formar excitones en KCl con fotones de energía alrededor de 5.3 eV, ya que esta energía se encuentra a 2.4 eV por abajo de la energía necesaria para la creación de excitones en KCl (7.7 - 7.78 eV), y 3.4 eV por abajo de la brecha de la banda prohibida en KCl. El decaimiento excitónico en la forma de defectos puede ocurrir únicamente con fotones de energía mayores a 6.7 eV (a temperatura ambiente) y con fotones de energía mayores a 7.1 eV a una temperatura de 4.2 K. Por lo tanto es evidente que la investigación sobre la creación de defectos en halogenuros alcalinos causados por radiación ultravioleta está plenamente justificada.

I.3 Objetivos y metas

El objetivo principal en esta tesis es investigar la naturaleza de los fenómenos de TL, LOE y LP y sus correlaciones en materiales de KCl_xBr_{1-x}:Eu²⁺, expuestos a radiación ionizante y no ionizante en un rango de temperaturas que va desde los 20 K hasta los 670 K. A este respecto, existe un mecanismo de recombinación radiativa generalmente aceptado para estos procesos cuando se utiliza radiación ionizante, sin embargo, no existe un mecanismo equivalente para el caso de radiación no ionizante. Para tal fin, se realizaron experimentos de TL, fotoluminiscencia, LP, y LOE que aportaron los datos para hacer los análisis de las curvas.

Un segundo objetivo de este trabajo es proponer un nuevo mecanismo que identifique los centros de atrapamiento así como su interacción durante los procesos luminiscentes.

Otro objetivo se relaciona directamente con la caracterización experimental a bajas temperaturas de la respuesta luminiscente (TL, LP y LOE) con el propósito de presentar al $KCl_xBr_{1-x}:Eu^{2+}$ como un material con características adecuadas para la construcción de un dosímetro para UV basado en TL y LOE.

En consecuencia, las metas alcanzadas en el presente trabajo fueron las de:

 Investigar sistemáticamente el proceso termoluminiscente en cristales de KCl_xBr_{1-x}:Eu²⁺ expuestos a radiación ionizante y UV (200 a 310 nm) a temperaturas de los 20 K hasta 670 K.

- ii. Determinar los espectros de excitación termoluminiscentes en función de la temperatura y de la composición.
- Realizar un estudio comparativo de las curvas de TL para los casos de radiación ionizante y UV.
- iv. Realizar un estudio comparativo de las curvas de TL para los casos de irradiación a bajas temperaturas y temperatura ambiente.
- v. Identificar los defectos asociados con las bandas de emisión termoluminiscente.
- vi. Determinar la posible formación de excitones y defectos cercanos al complejo Eu²⁺-Vc.
- vii. Establecer un mecanismo que incluya todos los defectos y centros de recombinación identificados, así como la naturaleza de atrapamiento y aporte los elementos necesarios para entender la producción de TL a partir de excitación UV.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Los cristales que se utilizan en los diferentes experimentos son muestras de KCl, KBr, KCl_{1-x}Br_x dopados con 0.1% de Eu²⁺. Estos cristales se crecieron bajo una atmósfera de argón controlada, en el Laboratorio de crecimiento de cristales del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), utilizando la técnica de Czochralski. El europio divalente se agregó a la mezcla fundida en la forma de EuX₂ (X = componente de halógeno) la cual se redujo previamente de EuX₃.

Para obtener las medidas de eficiencia cuántica se realizó un experimento que involucra la utilización simultánea de la técnica de luminiscencia y fotoacústica. El experimento se llevó a cabo en colaboración con el Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid, España. Por otro lado, las medidas de termoluminiscencia y luminiscencia persistente se realizaron en el Laboratorio de Estado Sólido de la Universidad de Sonora tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas con el fin de compararlas y observar los mecanismos de producción de daños originados para diferentes temperaturas de irradiación.

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

Siguiendo con las medidas de TL se tiene que la excitación de las muestras se puede hacer con radiación ionizante del tipo β o radiación no ionizante (ultravioleta UV).

Para el caso de muestras expuestas a radiación β se utiliza una fuente de radiación de ⁹⁰Sr y la dosis se estima en términos del tiempo que permanece la muestra bajo este tipo de radiación. El tiempo de irradiación se mide a su vez en términos del número de revoluciones que realiza el dispositivo en el que se coloca el cristal a irradiar. En nuestras medidas se manejaron dosis del orden de mG.

Las medidas de TL a temperatura ambiente pueden realizarse utilizando una lámpara de Hg-Xe como fuente de radiación UV. Además, se puede utilizar como fuente de luz UV una lámpara de deuterio Oriel de 50 W monocromada con un monocromador GM-252 con una distancia focal de 0.25 m, con flujo del orden de 0.01 μ J/cm². Para medidas de TL a bajas temperaturas se utiliza una fuente incorporada al fluoromax.

Una vez que se ha irradiado la muestra se procede a tomar las medidas de TL, dependiendo de las propiedades termoluminiscentes que analicemos como son la generación de la curva de TL a temperatura ambiente o bajas temperaturas, dosimetría termoluminiscente, emisión de la TL. El procedimiento en este tipo de mediciones se presenta en secciones posteriores.

En las siguientes secciones se describen el experimento simultáneo de fotoacústica y luminiscencia así como los experimentos de termoluminiscencia y LOE.

II.1 Experimento simultáneo de fotoacústica y luminiscencia

En la evaluación de las propiedades de un material luminiscente uno de los parámetros más relevantes es la eficiencia cuántica luminiscente (Φ). Sin embargo, su determinación no es directa y aunque existen varios métodos no llenan completamente los requisitos necesarios para todos los materiales.

La espectroscopia fotoacústica, en la que se detecta la energía térmica generada luego de una excitación óptica, constituye un método aceptado. La modulación de la presión del gas en la cámara de la muestra se detecta utilizando un micrófono. La señal detectada simultáneamente con la excitación óptica modulada es proporcional a la cantidad de calor generado en la relajación no radiativa de la energía absorbida por la muestra.

El método de fotoacústica se ha utilizado ampliamente en la investigación de gases y líquidos donde se hace relativamente fácil relacionar la señal fotoacústica de la muestra con aquélla de un material estándar con eficiencia cuántica conocida. En el caso de los materiales sólidos, esta comparación no es tan fácil ya que el hecho de cambiar la muestra afecta el acoplamiento acústico con los sensores introduciendo grandes errores.

La solución a este problema podría ser la posibilidad de determinar eficiencias cuánticas absolutas, sin tener que compararlas con estándares evitando así el cambio de la muestra. Esta solución sería posible si se tuviera una referencia interna absoluta.

Tal referencia interna puede encontrarse en algunos casos, aunque la generalización a la mayoría de los materiales de estado sólido no es evidente.

El método para determinar la eficiencia cuántica considera un procedimiento en el cual la señal fotoacústica se detecta después de la excitación para varias longitudes de onda, con al menos una de ellas teniendo una relajación de eficiencia cuántica conocida. Este método es potencialmente útil para estudiar diferentes impurezas en las que es posible excitar niveles atómicos teniendo una relajación 100% no radiativa, la cual puede usarse como referencia interna.

La excitación de láser pulsada provee ventajas adicionales. Una de las desventajas de los métodos fotoacústicos es la respuesta temporal relativamente pobre (típicamente milisegundos) lo cual constituye una severa limitación cuando se estudian sistemas que tienen diferentes tiempos de relajación. El uso de láseres pulsados, con anchos de pulso en el rango de algunos nanosegundos, permite una mejor discriminación de los diferentes canales de desexcitación.

La detección simultánea de las señales luminiscentes y fotoacústicas representará un adelanto que no solamente completa la información requerida para obtener los parámetros espectroscópicos sino que también se puede utilizar para alcanzar una mayor exactitud experimental.

Este método se puede aplicar para estudiar la eficiencia cuántica de los iones de Eu²⁺ en KCl, del cual se tienen las condiciones requeridas, además de KBr y cristales mixtos.

El arreglo experimental utilizado se muestra en la figura 5. Para la excitación de la muestra se utiliza un láser pulsado de Nd:YAG cuya longitud de onda es de 1064 nm y

mediante un cristal no lineal de niobato de litio impurificado con erbio es posible generar hasta cuatro armónicos.

Una cubierta rectangular de $1x3 \text{ mm}^2$ se utilizó para definir el área de la muestra iluminada, y la fracción de energía que alcanzaba a la muestra se mide utilizando un detector térmico con respuesta espectral ancha.

La muestra (X), en forma rectangular de dimensiones aproximadas de 10x5x1 mm³. El espectro de absorción y emisión óptica se determinan previamente utilizando un espectrofotómetro Cary 14 y un espectrofluorímetro Jobin-Yvon JY3CS. Las señales de fotoacústica se detectan utilizando un transductor piezoeléctrico resonante (PZT) diseñado por S.E. Braslavsky del Institute für Stralenchemie (Mülheim) Max Planck, que tiene un ancho de banda de 200 kHz. Las muestras se adhieren al transductor utilizando cianoacrilato el cual da un acoplamiento acústico adecuado.

La señal luminiscente se detecta simultáneamente por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) EMI 9558QB. La luminiscencia se recolecta con una fibra óptica (OF) acoplada a la rendija de entrada de un monocromador (MC) utilizado para seleccionar la longitud de onda de emisión deseada.

Las señales del transductor acústico y el fotomultiplicador se amplían y finalmente se registran y promedian utilizando un osciloscopio digital Tektronix 2440.



Figura 5. Arreglo experimental utilizado para medir simultáneamente señales fotoacústica y luminiscente. (Muñoz et al., 1998).

La eficiencia cuántica luminiscente se puede obtener comparando las señales tanto fotoacústica y de luminiscencia generadas para diferentes longitudes de onda de excitación. En términos de las energías que se involucran en el proceso, (ver figura 11 del capitulo III), E_H, E_L, E_{emi} se tiene (Rodríguez et al., 1993):

$$PAS(\omega_{L}, \omega_{H}) = \left(\frac{K_{P}}{K_{L}}\right) \frac{E_{L} - E_{coul}\Phi}{\Phi} LUM(\omega_{L}, \omega_{H})$$
(37)

donde (K_P/K_L) incluye la respuesta instrumental de la detección fotoacústica y luminiscente. Las constantes son independientes de la longitud de onda de excitación y pueden eliminarse comparando las pendientes de PAS contra LUM para excitaciones ω_L y ω_H :

$$\Lambda = \frac{\partial PAS(\omega_H) / \partial LUM(\omega_H)}{\partial PAS(\omega_L) / \partial LUM(\omega_L)}$$
(38)

En los términos anteriores la eficiencia cuántica puede expresarse como

$$\Phi = \frac{\omega_L}{\omega_{emi}} \frac{\Lambda - (\omega_H / \omega_L)}{\Lambda - 1}$$
(39)

II.2 Experimentos de termoluminiscencia a temperatura ambiente

Para obtener las medidas de TL de las muestras se debe contar con un arreglo experimental que permita la excitación de éstas mediante la irradiación apropiada, su calentamiento (especificando su variación con el tiempo), y su rápido enfriamiento. Además, debe registrarse la luz emitida como una función de la temperatura medida. En la figura 6 se presenta un diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las propiedades termoluminiscentes del material.

II.2.1 Señal de TL

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

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



Figura 6. Diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las propiedades termoluminiscentes del material. El experimento puede tomar dos procedimientos dependiendo de la caracterización termoluminiscente que se desee realizar.

II.2.2 Espectros de excitación de TL a temperatura ambiente

El cristal se irradia con luz de cierta longitud de onda, por ejemplo, utilizamos radiación UV de 190 nm durante un minuto o podemos irradiar el cristal con cierta dosis de radiación ionizante exponiéndolo a una fuente durante cierto tiempo. En el porta muestra del lector de TL se coloca el material de interés para iniciar el calentamiento desde una temperatura ambiente hasta alcanzar 700 K (aprox). Esto genera la curva de TL característica para el material cuando se irradia con una dosis dada. Al integrar el área bajo esta curva tenemos un valor de TL integrado correspondiente a esta dosis de irradiación. Para obtener el espectro de excitación realizamos el proceso anterior pero esta vez variando la dosis de irradiación del cristal, de tal modo que en el caso de UV se toma la lectura de la TL integrada para longitudes de irradiación de 200 nm, 205 nm, 210 nm, etc. El espectro de excitación sobre la eficiencia del proceso termoluminiscente como función de la longitud de onda.

II.2.3 Dosimetría termoluminiscente

De manera similar al caso anterior, se coloca el cristal en el porta muestra del lector de TL, se irradia ya sea con UV a una longitud de onda fija o con radiación ionizante durante un tiempo dado. Enseguida se obtiene la curva de TL característica y se integra el área bajo esta curva teniendo así una medida. El tiempo de exposición a la radiación va aumentando, así que se tiene un valor de TL correspondiente a diferentes tiempos de exposición a la radiación indicando el comportamiento termoluminiscente del material como función de la dosis de exposición, este es el llamado comportamiento dosimétrico.

II.2.4 Espectros de emisión a temperatura ambiente

Para obtener los espectros de emisión de TL se procede de forma muy similar a lo visto en la obtención de espectros de excitación y dosimetría, excitando a la muestra con radiación ionizante o no ionizante. En este caso, se utiliza un dispositivo OSMA (Optical Spectroscopy Multichannel Analyzer) basado en un arreglo de diodos para captar la luz térmicamente estimulada. El OSMA detecta la luz emitida y registra la longitud de onda correspondiente a una temperatura de calentamiento dada. La curva que se genera como resultado de estas medidas es una superfície que muestra la intensidad de emisión de TL (*I*), la longitud de onda de esta emisión de luz (λ) y la temperatura de estimulación (*T*), los cuales se presentan como una gráfica tridimensional con los parámetros *I*, *T* y λ .

En el OSMA la luz se introduce a través de la fibra óptica a una rejilla de difracción para después ser detectada por un arreglo de diodos. Este arreglo consta de aproximadamente 500 diodos que convierten la señal luminosa en corriente eléctrica, de tal forma que se tiene un espectro de emisión del cristal correspondiente a una temperatura de calentamiento para obtener la TL. Al "barrer" algunas temperaturas se tienen diferentes espectros que generan la superficie en 3D. La desventaja que presentan los diodos es que no son tan sensibles como los fotomultiplicadores.

El OSMA está situado en una cámara la cual debe estar a temperaturas muy bajas para un buen funcionamiento. La señal será óptima para una temperatura de -40°C y esto se

logra con la ayuda de un sistema de enfriamiento que utiliza un elemento de Peltier. Para evitar la condensación dentro de la cámara del OSMA, se inyecta gas (nitrógeno) con el propósito de desplazar los residuos de humedad que contienen radicales OH, y en general oxígeno, que podrían iniciar reacciones espurias o contaminar al sistema. Cuando se quiere alcanzar la temperatura óptima para observar una buena señal de emisión de luz, ésta se programa en un controlador automático de temperatura en el mismo OSMA. Para facilitar alcanzar el nivel de temperatura deseado, se anexa un enfriador al OSMA el cual contiene un anticongelante. Finalmente la emisión se registra en la computadora pasando antes a través del controlador de temperatura. La figura 7 muestra el montaje experimental.



Figura 7. Arreglo experimental para obtener lecturas de TL de muestras expuestas a radiación β a temperatura ambiente.



Figura 8. Arreglo experimental para obtener lecturas de TL a bajas temperaturas.

II.3 Experimentos de TL y LP a bajas temperaturas

En medidas de TL y LP a bajas temperaturas se utiliza un equipo que controla de una forma automática la temperatura, la intensidad y la longitud de onda de la emisión correspondiente.

Los materiales que se utilizan en estos experimentos son cristales de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ con las características mencionadas anteriormente. De la misma forma que en la sección anterior, los cristales reciben un tratamiento previo a la toma de cualquier medida. En el esquema de la figura 8 se muestra el arreglo experimental utilizado. Durante el experimento, las muestras se montan en un dedo frío de un refrigerador de helio de ciclo cerrado (APD), el cual tiene anexo un sistema de calentamiento tal que la temperatura del dedo frío puede ajustarse en el rango de temperaturas de 20 a 310 K por un controlador de temperatura programable Scientific Instruments Inc. Serie 5500. Para prevenir la condensación y mejorar el aislamiento térmico, el dedo frío se cubre con un tubo al vacío provisto de ventanas de cuarzo. Para las irradiaciones y la toma de medidas, el dedo frío se coloca en un compartimiento especial para las muestras en un espectrofluorómetro controlado por computadora (Fluoromax SPEX). Las irradiaciones se realizan en un período de tiempo de 5 minutos. La velocidad de barrido de los espectros de emisión y luminiscencia es de 9.1 nm/s.

La colocación de la muestra en el dedo frío se realiza con su adhesión en el porta muestra utilizando un poco de grasa. El porta muestras tiene acoplado como sensor de temperatura un termopar cuyas lecturas se registran en el medidor de voltaje. El sensor de temperatura es regulado por un programa de computadora. Además, para alcanzar una temperatura de la muestra de 20 K, se reduce la presión mediante una bomba de vacío.

El experimento inicia al irradiar el material con luz ultravioleta proveniente de la fuente del equipo del Fluoromax a la temperatura mencionada. En la figura 9 se presenta el diagrama de toma de lecturas de TL y LP. La irradiación corresponde a una longitud de onda seleccionada del rango de 200 a 310 nm, de tal forma que el material se expone a cierta longitud de onda durante un tiempo de 5 min. Cuando la excitación cesa, el material emite luz que se registra con la ayuda de un monocromador y obtiene el espectro de LP correspondiente. La luz emitida se detecta por un tiempo determinado, durante el cual se genera un grupo de espectros de emisión de LP y relaciona cómo varía la luminiscencia del cristal con el tiempo, bajo esas condiciones.

La segunda etapa del experimento requiere del calentamiento de la muestra para la obtención de las curvas de TL. Una vez que se han obtenido los espectros de emisión de LP, empieza el calentamiento de la muestra variando la temperatura en intervalos, mediante un software adecuado, de modo tal que para el rango de temperaturas de calentamiento de 20 a 310 K se tiene un conjunto de 60 intervalos. Al calentar el cristal se genera una termoluminiscencia para cada intervalo dado, detectándose la emisión con el monocromador del Fluoromax. Cada intervalo tiene asociado un espectro de emisión de TL que al final generan la curva de TL característica del material.

Con las medidas de LP y TL a bajas temperaturas se pueden obtener a su vez los espectros de excitación de la forma en la que se ha explicado anteriormente, así como la emisión de luz debida al calentamiento de la muestra y su curva de TL característica.



Figura 9. Proceso en la toma de lecturas de LP (AG) y TL realizadas por el Fluoromax. Las líneas punteadas representan los ciclos que se siguen para obtención de las medidas. El número indica los espectros registrados y las diferentes longitudes de onda utilizadas para excitar al material.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados relacionados con los fenómenos de TL, LP, TLFT, LOE y BO, además de los múltiples resultados afines a dichos fenómenos, tales como los espectros de excitación de TL y de LP, mismos que arrojan información sobre la naturaleza de los mecanismos de atrapamiento y recombinación y sobre la creación de defectos causados por la radiación ionizante y no ionizante. Los experimentos fueron realizados en cristales de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ y sus composiciones mixtas KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ a temperatura ambiente y bajas temperaturas en el rango de 20-300 K. Los experimentos permitieron conocer las propiedades termoluminiscentes de los materiales citados. Las características termoluminiscentes se estudiaron tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas con el objeto de identificar los defectos y centros que participan en los procesos de recombinación a diferentes temperaturas de irradiación y así encontrar evidencias sobre los mecanismos de creación de defectos formados con fotones de energía menor a la brecha de energía prohibida. Esta información es útil para establecer un posible modelo que explique, por un lado la creación de pares electrón-hueco por efecto de la radiación UV, la estabilización de los mismos en centros de color del tipo F y Fz; situación que todavía en la actualidad permanece como una gran laguna en relación a procesos de carácter fundamental en sólidos cristalinos y su interacción con radiación electromagnética.



III.1 Eficiencia cuántica del ion Eu²⁺ en cristales KCl, KBr y KCl_{1-x}Br_x

La eficiencia cuántica (Φ) de los halogenuros alcalinos dopados con europio es uno de los parámetros más relevantes en cualquier aplicación práctica que involucre detectores y dosímetros de radiación y se define como la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. El valor de la eficiencia cuántica de los iones de europio Eu²⁺ como una impureza en los cristales mixtos de KCl_{1-x}Br_x no es tan conocido como el valor de este parámetro para el europio en cristales simples que es casi de 100% en este último caso. La eficiencia cuántica para las diferentes composiciones de los cristales mixtos presenta otro comportamiento en principio debido al cambio de simetría de la red cristalina mixta y los sitios de impureza en la misma.



Figura 10. Espectro de absorción del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos y diagrama de energía para las diferentes contribuciones para la señal fotoacústica (q_i). (Muñoz, et al, 1998).

El espectro de absorción de los iones de Eu²⁺ en cristales halogenuros alcalinos es similar al del cristal simple y consiste de dos bandas anchas de absorción que se atribuyen a transiciones del estado base ${}^{8}S_{7/2}$ de la configuración $4f^{7}$ a la configuración $4f^{6}5d$. En simetría cúbica el campo del cristal se desdobla en las componentes e_{g} y t_{2g} que corresponden a las bandas de absorción mencionadas anteriormente (figura 10). El relajamiento del material tendrá tanto contribuciones radiativas (observada en forma de emisión de luz) como no radiativas (observada en forma de calor).



Figura 11. Comparación de las señales simultáneas de fotoacústica (FAC) y luminiscente (LUM) generadas después de excitar con 355 nm (círculos llenos) y 266 nm (círculos vacíos) para diferentes composiciones de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺. (Muñoz, et al, 1998).

En la figura 11 se muestran las señales de fotoacústica como función de la señal de luminiscencia para tres diferentes composiciones del cristal de $KCl_{(1-x)}Br_{(x)}:Eu^{2+}$ (x=0.0,

0.6, 1.0). En esta gráfica se observa un comportamiento lineal y además una diferencia en la pendiente entre las excitaciones ω_H y ω_L . Se observa que los cristales de KCl y KBr (x=0, y 1) coinciden y muestran una diferencia máxima en la pendiente (Λ) entre las dos excitaciones (ω_L y ω_H). A una concentración intermedia (x=0.6) la diferencia en la pendiente se reduce, lo cual es una clara indicación de una disminución en la eficiencia cuántica luminiscente.



Figura 12. Eficiencia cuánticade Eu²⁺ para diferentes composiciones de KCl-KBr. (Muñoz et al., 1998).

La luminiscencia cuántica se calcula con los valores de Λ obtenidos del ajuste de mínimos cuadrados de las pendientes de FAC contra LUM para ω_L y ω_H , y se muestra en la figura 12 como función de la composición. La línea corresponde a un ajuste de mínimos cuadrados suponiendo una dependencia Gaussiana sobre la composición. La figura 12

indica que las eficiencias cuánticas para los iones de Eu^{2+} se acercan al 100% para valores extremos de x pero sufren una reducción notable para composiciones intermedias.

El hecho de que las composiciones intermedias en halogenuros alcalinos mixtos muestran una desviación máxima de los valores de componentes extremas es común para una variedad de procesos físicos. Por ejemplo, se tiene un máximo en el valor de la constante dieléctrica, y la producción de centros de color o eficiencia termoluminiscente también muestra singularidades para las composiciones intermedias.

Con el fin de entender el origen de esta reducción en la eficiencia cuántica luminiscente de los iones de Eu^{2+} , se debe considerar cual es el efecto de la mezcla de composiciones en la estructura del cristal. Se ha establecido que existe un incremento en los coeficientes de difusión atómica (auto o heterodifusión) lo cual se atribuye a un incremento en las vacancias de catión y anión contenidas en el cristal. Tal incremento se encuentra que es un máximo para composiciones intermedias ($x \approx 0.6$) (Béniere et al., 1994). Parece posible que el incremento en el número de vacancias podría afectar las propiedades ópticas del Eu^{2+} , particularmente en relación a las vibraciones locales, y las propiedades de relajación.

III.2 Características termoluminiscentes de cristales $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuestos a rayos β

Los trabajos realizados en relación a las características termoluminiscentes de los cristales de KCl y KBr dopados con europio, han coincidido en que tales características, así

como su respuesta lineal de la señal de TL a la dosis de radiación a la que se expone dicho material, les provee de propiedades que los hace buenos candidatos a detectores y dosímetros de radiación ionizante. En este sentido, es de esperarse que una combinación de estos dos cristales produzca un nuevo material con características similares o mejores, susceptible de aplicaciones en dosímetros de radiación ionizante. Además, el estudio termoluminiscente de estos materiales nos brinda una información muy importante sobre los centros de atrapamiento y recombinación a través de las características de la emisión de luz debido al calentamiento del cristal cuando es irradiado a temperatura ambiente. En el caso de los cristales de KCl:Eu²⁺, KB:Eu²⁺ y las composiciones mixtas KCl₁. _xBr_x:Eu²⁺ expuestos a radiación β , las curvas tridimensionales que relacionan la señal de TL, la temperatura de calentamiento a la que se excitan las trampas y la longitud de onda de la emisión de luz se muestran en la figura 13, para las componentes KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ que son las componentes extremas de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ con x=0 y x=1, respectivamente. El comportamiento para KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺, es del mismo tipo que el observado a distintas composiciones del cristal mixto. La dosis de irradiación utilizada en estas medidas es de 1 mGy. La emisión de TL que presentan estos materiales es similar a la observada cuando se exponen a rayos X y luz ultravioleta de alta energía (200 nm) (Aceves et al 1994; Pérez-Salas et al 1996). No solamente coinciden en la posición de los picos de emisión de TL sino también en las curvas de TL características, con picos localizados en 384 y 487 K (que no se muestran), los cuales están relacionados con la existencia de electrones atrapados en forma de centros F y Fz. Sin embargo, la diferencia más notable entre las curvas de TL obtenidas mediante radiación ionizante y no ionizante, es su mayor intensidad para el caso de radiación ionizante. En cuanto a la emisión de TL, ésta corresponde a la transición del ion Eu^{2+} de $4f^{6}5d(t_{2g})-4f^{7}({}^{8}\text{S}_{7/2})$ que consta de una banda ancha centrada en 427 nm mencionada en la sección anterior.



Figura 13. Curvas de emisión de TL de cristales KCl: Eu^{2+} y KBr: Eu^{2+} expuestos a una dosis de 1 mGy de radiación β a temperatura ambiente (Barboza-Flores, et al, 1998).



Figura 14. Termoluminiscencia de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2^+}$ expuesto a 0.4 y 0.8 mG de radiación β como función de la composición x. La irradiación se realizó a temperatura ambiente (Barboza-Flores, et al., 1998).

El comportamiento de la señal de TL con la composición de la muestra para cierta dosis de radiación β se presenta en la figura 14. Se observa un decaimiento en las composiciones intermedias y un valor mínimo para *x*=0.60 respecto de los valores extremos de la composición. Resulta interesante la comparación del resultado anterior con el comportamiento de la TL de estos mismos materiales pero irradiados con UV (230 nm); en este caso, al contrario, se obtiene una mayor eficiencia de TL para composiciones intermedias (Castañeda et al., 1996). Además, se debe considerar que la eficiencia cuántica del ion de Eu²⁺ en estos mismos cristales muestra también un mínimo precisamente para composiciones intermedias. La disminución de la eficiencia cuántica luminiscente del Eu²⁺ observada en *x*=0.60 (figura 12) puede ayudar a explicar la disminución de TL para
composiciones intermedias. Sin embargo hay que recordar que simultáneamente ocurre un incremento de vacancias en estas composiciones medias.



Figura. 15. Desvanecimiento de la señal de TL (fading) de cristales $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuesto a una dosis de 1 mGy de radiación β (Barboza-Flores et al., 1998).

El fading de TL, es decir, el desvanecimiento de la señal de TL con respecto al tiempo se presenta en la figura 15. El tiempo que se considera es el período entre el término de la irradiación y el inicio del calentamiento de la muestra. La señal decae muy rápidamente para los primeros segundos (10-20 s) independientemente de la composición del cristal. Casi todas las composiciones presentan un comportamiento similar en los siguientes 80 a 100 s, excepto para KBr:Eu²⁺ y KC1:Eu²⁺. El fading mayor lo exhiben los

cristales anteriores, sin embargo, puede notarse que para la composición x=0.99, la señal cambia bruscamente debido posiblemente al efecto de la pequeña cantidad de iones de Br⁻ que es suficiente para estabilizar el fading de TL al mismo tiempo que aumenta la eficiencia de TL respecto de KBr:Eu²⁺. Esto significa que los iones de Br⁻ podrían inducir la existencia de trampas de portadores de carga más eficientemente que los iones de Cl⁻ en los cristales mixtos.

Por otro lado, la respuesta de TL integrada como función a la dosis de radiación es lineal para dosis alrededor de 1.5 mGy de radiación β para todas las componentes, excepto para componentes extremas donde se observa un comportamiento no lineal para dosis mayores a 1.5 mGy.

III.3 Características termoluminiscentes de cristales KCl:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺ y KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ expuestos a radiación UV

Las curvas de TL en cristales de KCl y KBr dopados con europio e irradiados con radiación UV (200-300 nm) son muy similares a las obtenidas cuando esos mismos cristales se exponen a radiación ionizante del tipo β excepto que las intensidades de los picos difieren, con la particularidad de que la temperatura de los picos de TL producidos con radiación de 200 nm coinciden con los producidos con radiación ionizante de alta energía (190-200 nm), aunque la intensidad de los mismos es mucho menor para el caso de radiación UV (Aceves et al., 1994, Pérez-Salas et al., 1996, Castañeda et al., 2000). La similitud de la curva de TL, sugiere la existencia de un proceso de creación electrón-hueco, muy parecido al caso de creación de defectos mediante radiación ionizante. Aunque también es claro que el proceso de creación de defectos no sea el exactamente el mismo, debido a que en el caso de radiación no ionizante no se tiene la energía suficiente para crear un excitón (7.7-8.7 eV). Sin embargo, la existencia de las trampas y centros de recombinación que produce la TL es muy similar (Barboza-Flores et al., 1999), lo cual se deduce del análisis de la respuesta espectral de las emisiones termoestimuladas, que indican siempre una curva de emisión amplia, centrada en 420 nm y por supuesto corresponde a la emisión de la impureza Eu²⁺. El análisis de las emisiones termoluminiscentes muestra la existencia y complejidad de al menos otro centro de recombinación distinta a la de Eu²⁺-Vc, debido a la presencia de otras bandas localizadas en el lado de baja energía del espectro de emisión (Chernov et al., 2001).



Figura 16. Espectro de excitación de TL de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ (Barboza-Flores et al., 1999).



Figura 17. Composición espectral de la emisión de TL de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta a temperatura ambiente (Barboza-Flores et al., 1999).

La figura 16 muestra el espectro de excitación de TL a temperatura ambiente en el rango de 190 a 250 nm para cristales de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺. Este espectro es una herramienta importante para determinar que energía (en este caso longitud de onda) produce más señal termoluminiscente; la mayor o menor eficiencia termoluminiscente está asociada a la capacidad del material de generar pares electrón-hueco, como consecuencia de la exposición a la radiación, mismos que se atrapan y se estabilizan alcanzando un estado metaestable. Los máximos de las bandas para estos cristales están situadas en 225 nm para el primero y 200 nm y 232 nm para el segundo, respectivamente. El máximo de la generación de daños para ambos cristales se obtiene para 200–230 nm; es interesante notar que este intervalo coincide con la banda de alta energía del espectro de absorción del Eu²⁺ en cristales de KBr y KCl (Aguirre de Cárcer et al., 1991; Aceves et al., 1994, Castañeda et al., 1996).

La figura 17 muestra la respuesta espectral de la luz de TL emitida para muestras de KBr:Eu²⁺ y KCl:Eu²⁺ irradiadas 5 y 60 s, respectivamente, la irradiación se realizó sin monocromador debido a un bajo nivel de señal. Aquí se aprecia que la banda de emisión está centrada alrededor de 427 nm adscrita a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7({}^8S_{7/2})$ del ion Eu²⁺, lo cual indica su participación en el proceso de termoluminiscencia (Barboza-Flores et al., 1999). El resultado anterior también coincide con el espectro de emisión de TL para estos mismos cristales cuando se exponen a radiación β y se miden a temperatura ambiente (Barboza-Flores et al., 1998). Recordemos que el espectro de emisión está directamente relacionado con los procesos de recombinación responsables por la emisión termoluminiscente; entonces el presente resultado señala la posibilidad de un mecanismo de recombinación común. Sin embargo, con la información aquí obtenida no es posible definir con precisión los mecanismos que producen tal luminiscencia.

La figura 18 muestra el espectro de excitación de TL correspondiente a los cristales KCl₂₀Br₈₀:Eu²⁺ y KCl₆₀Br₄₀:Eu²⁺ irradiados un minuto a temperatura ambiente (Castañeda et al., 1999). El eje de las longitudes de onda corresponde a la longitud de onda de irradiación no de emisión de TL como en algunos de los casos vistos en secciones anteriores. Los espectros muestran una estructura diferente de la TL en el rango de temperaturas de 300-550 K; sin embargo, las bandas de TL observadas en ese mismo rango de temperaturas son muy similares a aquéllas que se encuentran en cristales KBr:Eu²⁺ y KCl:Eu²⁺, respectivamente. Por otro lado, el desvanecimiento termoluminiscente es fuerte sobre todo para aquellas componentes de KBr mayores. Es importante notar que la eficiencia de TL correspondiente a 230 nm presenta un valor más alto para la composición $KCl_{40}Br_{60}:Eu^{2+}$, que es precisamente una de las composiciones donde la eficiencia cuántica del Eu²⁺ es menor, como se anotó en la sección anterior (Muñoz et al., 1998). El máximo de la eficiencia cuántica y TL para composición x = 0.60 coincide también con la ocurrencia de un máximo de formación en el número de vacancias de anión y de catión observada en matrices mixtas (Béniere, et al., 1994).





KCl.60Br.40:Eu²⁺



Figura 18. Espectros de excitación para las composiciones KCl_{.20}Br_{.80}:Eu²⁺ y KCl_{.60}Br_{.40}:Eu²⁺ (Castañeda et al., 1999).

Finalmente, la figura 19 muestra la intensidad de emisión de TL de las composiciones $KCl_{40}Br_{60}:Eu^{2+}$ y $KCl_{60}Br_{40}:Eu^{2+}$ contra la temperatura y la longitud de onda, registrándose simultáneamente. Las muestras se irradiaron durante 60 s, con una longitud de onda de 230 nm, la cual se observó que producía mayor eficiencia de TL (Castañeda, et al, 1996). En estas gráficas también se observa una banda ancha de 380 a 520 nm centrada en 427 nm. Esta banda contiene la información sobre los procesos de recombinación y es similar a las bandas de emisión de TL encontradas en KBr: Eu^{2+} y KCl: Eu^{2+} cuando son irradiados con radiación β . De nuevo destacamos el hecho de que la banda de 427 nm corresponde a la emisión debida a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} .

Es importante destacar que los experimentos realizados en cristales mixtos, con radiación β y UV, muestran coincidencias tales como la similitud del espectro de emisión independientemente de la energía del haz de excitación; es prácticamente el mismo espectro de emisión. Sin embargo, la eficiencia de generación de daños directamente asociada a la eficiencia de creación de electrón-hueco es muy distinta y depende fuertemente de la energía del haz utilizado para excitar la TL. No tenemos argumentos para explicar las razones de encontrar máxima eficiencia de TL, a composiciones x=0.60, con radiación ionizante β y lo contrario con luz UV para la misma composición.



Figura 19. Espectro de emisión para las composiciones KCl₄₀Br_{.60}:Eu²⁺ y KCl_{.60}Br_{.40}:Eu²⁺ (Castañeda et al., 1999).



Figura 20. Curvas de TL para KCl:Eu²⁺ (arriba) y KBr:Eu²⁺ (abajo) expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las curvas presentan la deconvolución de los picos de acuerdo al modelo de Randall-Wilkins.



Figura 21. Curvas de TL para KCl:Eu²⁺ expuesto a rayos X y radiación UV (Pedroza-Montero et al., 2001).

III.4 Procesos de estimulación óptica y su relación con la curva de termoluminiscencia en KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺

La figura 20 presenta la deconvolución de las curvas de TL para los cristales KCI:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ expuestos a rayos X a temperatura ambiente. Las deconvoluciones se realizaron utilizando un programa de ajuste basado en el método de Marquardt de mínimos cuadrados. El modelo de ajuste es el de Randall-Wilkins o de cinética de primer orden que se describe en la sección 1.1.2.

La figura 21 muestra las curvas de TL de KCl:Eu²⁺ en los casos en los que el cristal se expone a rayos X y UV. El cristal se somete a radiación ionizante y, como se puede observar de la figura 20, presenta picos de TL alrededor de 373, 413 y 473 K. El pico de 473 K se considera como el pico dosimétrico debido a su estabilidad (bajo desvanecimiento) y el comportamiento lineal de la señal de TL con la dosis de radiación (cinética de primer orden con bajo o nulo reatrapamiento electrónico). Como se expresó anteriormente, los centros de recombinación termoluminiscente están asociados con los centros F y F_Z producidos por efecto de la radiación (Aceves et al., 1994). Nótese que la luz UV produce una curva de TL en la que el pico asociado con los centros F es de menor intensidad comparado con el pico correspondiente en la curva de TL obtenida cuando la muestra se expone a los rayos X. El caso contrario ocurre con los picos de TL a bajas temperaturas producidos por UV, que presentan una intensidad muy grande. De aquí sobresale que la luz UV debe de crear pocos daños y en consecuencia una menor cantidad de centros F, pero puede llenar un gran número de trampas las cuales pueden localizarse fisicamente en la superficie o primeras placas cristalinas del material, eso debido al poco rango de penetración de la radiación UV.



Figura 22. Diferentes tiempos de luz F para KCl:Eu²⁺ sometido previamente a radiación X (Pedroza-Montero et al., 2001).

El efecto del blanqueo óptico (BO) sobre el KCl:Eu²⁺ es liberar portadores de carga simultáneamente con el reatrapamiento de algunos de ellos, a la vez que se tienen recombinaciones radiativa y no radiativa. En la figura 22 se muestra el efecto de los diferentes tiempos de luz F para KCl:Eu²⁺ sometido previamente a radiación X. El BO se realiza con luz de la banda F (560 nm).



Figura 23. Blanqueo para los diferentes picos de TL de KCl:Eu²⁺ (Pedroza-Montero et al., 2001).

La figura 23 presenta cómo se afectan los picos principales considerando su TL integrada de cada pico de TL. La luz F disminuye la intensidad de TL del pico de 473 K, cuya recombinación involucra los centros F, lo que indica que se está llevando a cabo un proceso de blanqueo de los centros F; estos a partir de la interacción de la luz F de 560 nm, sacan al electrón atrapado en una vacancia, y éste es atrapado nuevamente en trampas existentes, o también es susceptible de recombinarse. El proceso es conocido como un fenómeno de fototransferencia en el cual los portadores de carga atrapados (inicialmente en la trampa profunda de 473 K) son liberados y eventualmente atrapados de nuevo en trampas existentes a menor temperatura localizadas en 370-420 K (Pedroza-Montero et al.,

2001). El reatrapamiento de los electrones liberados óptimamente mediante luz F, se observa claramente a través del incremento de la TL de los picos de 373 y 413 K; la figura 23 indica dicho comportamiento, los electrones liberados son reatrapados, el aumento alcanza un máximo que coincide con el mínimo de termoluminiscencia del pico de 473 K. Al parecer, una vez blanqueados todos los centros F, los picos de TL en 373 y 413, disminuyen solo ligeramente su intensidad de TL integrada respecto de la TL original producida por la irradiación X. Esto indica la distinta naturaleza de los picos de 373 y 413 K, en relación al pico de 473 K que está directamente relacionado con los centros F, ya que la luz F no puede blanquear completamente los picos de 373 y 413 K.

La respuesta de luminiscencia ópticamente estimulada LOE depende también de la temperatura, ya que se encuentra relacionada con mecanismos de recombinación que involucran a los centros F y F_Z. Por lo que el efecto de la disminución de los centros F con la temperatura juega un papel muy importante en la generación de la señal de LOE. Para notar experimentalmente estas correlaciones, la figura 24 muestra el comportamiento de la intensidad de la señal de la LOE como función de la temperatura. La disminución de la LOE como función de la temperatura. La disminución de la LOE con la temperatura se ilustra conjuntamente con una curva de TL. Entonces, al disminuir la densidad de centros F respecto de la temperatura, se observa claramente que a cierta temperatura ocurre también un mínimo en la emisión de LOE, donde dicha temperatura es igual al temperatura de 473 K asociada a los centros F. Hay que recordar que Aceves et al (1994), examinaron el comportamiento del quenching de los centros F, éste ocurre exactamente a la misma temperatura que el quenching de LOE; en

consecuencia es evidente la participación de los centros F en el proceso de recombinación tanto de la TL como de la LOE.



Figura 24. Curva de TL y LOE para KCl:Eu²⁺ (Pedroza-Montero, et al, 2001).

III.5 Características termoluminiscentes del KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ a bajas temperaturas

Las investigaciones realizadas a temperatura ambiente en halogenuros alcalinos aportan información sobre el mecanismo responsable de la luz observada en las emisiones de TL, así como la producción y el papel de los defectos involucrados en esas emisiones (Rascón y Álvarez Rivas, 1978, Opyrchal et al., 1982, Rubio et al., 1982, Aguirre de Cárcer et al., 1988, Aceves et al., 1994, Pérez-Salas et al., 1996,). Es evidente que, independientemente del tipo de radiación ionizante y no ionizante (UV), existe un mecanismo muy similar en ambos casos que debiera explicar la formación de centros de color, ya que en ambos casos su existencia está comprobada experimentalmente de manera contundente. A pesar de que los productos del proceso de irradiación no están en discusión, si lo está el mecanismo preciso previo a la formación de los centros de color. Es claro que un mecanismo del tipo excitónico no puede ocurrir a temperatura ambiente, ni menos aún excitado con los UV de energía inferior a la del STE (7.7-8.7 eV). De ahí la necesidad de investigar el fenómeno termoluminiscente a bajas temperaturas.



Figura 25. Curvas de TL para KCl:Eu²⁺ excitado con radiación ultravioleta de longitudes de onda de 210, 230, 250, 270 y 290 nm a una temperatura de 20 K.

III.5.1 Curvas de termoluminiscencia de cristales KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺

La TL a bajas temperaturas presenta la oportunidad de estudiar y diferenciar aquellos procesos intrínsecamente luminiscentes que existen en un determinado rango de temperatura.

La figura 25 muestra al conjunto de las curvas de TL expuestas previamente a las excitaciones correspondientes a las longitudes de onda de 210, 230, 250, 270 y 290 nm para KCl:Eu²⁺; la curva está suavizada a partir de los valores extremos de longitudes de onda de excitación utilizadas para mejorar su presentación. La intensidad de la TL varía dependiendo de la longitud de onda de excitación, y se encuentra que la excitación de mayor energía provoca una formación de pares electrón-hueco y consecuentemente una mayor concentración de portadores de carga, que debido a la recombinación estimulada térmicamente produce una señal de TL más intensa. Esta TL disminuye en intensidad conforme irradiamos el material con longitudes de onda de menores energías. Para el caso de KCl:Eu²⁺ irradiado con luz de 210 nm a 20 K, la TL presenta una respuesta para ciertas temperaturas: 40, 140 y 250 K, con el máximo en 140 K. Sin embargo, es posible observar hombros en la curva que sugieren la presencia de otros picos de menor intensidad localizados alrededor de 60, 120 y 160 K. Nótese que la posición de los picos de TL mencionados anteriormente presenta una ligera variación en intensidad, además los picos de menores intensidades permanecen para cualquiera de las longitudes de onda de excitación utilizadas. Aunque para algunas longitudes de onda (270 y 290 nm) el pico de 120 K casi desaparece y el pico a 40 K se presenta solamente en el caso de la TL excitada con 210 nm.

El trabajo de Jiménez de Castro y Álvarez Rivas (1979), presenta la estructura de la TL para KCl expuesto a rayos X a temperatura ambiente y fotoestimulada a 80 K con luz F. La curva de TL presenta nueve picos distribuidos en el rango de temperaturas de 100 a 290 K y según los autores la mayoría de ellos se deben a recombinaciones del centro F con átomos halógenos intersticiales móviles térmicamente liberados de las trampas. Además, estos autores consideran la posibilidad de la participación del centro V_K para explicar el pico en 200 K ya que a esta temperatura se tiene una movilidad del hueco auto-atrapado. Lo que se puede inferir de los resultados de los autores es que la matriz de KCl puede tener trampas accesibles para los electrones liberados mediante luz F; observándose que dichas trampas son llenadas mediante fotoestimulación y en consecuencia se trata propiamente de un fenómeno de TLFT. En concreto las trampas observadas en KCl:Eu²⁺ en nuestros experimentos pueden asociarse algunas de ellas a la matriz de KCl; sin embargo, sería inapropiado asegurar tal situación sin la evidencia experimental pertinente. Lo que es evidente es la participación del centro F en el proceso de atrapamiento de los electrones liberados pudiendo actuar también como centro de recombinación de huecos. (Yang et al., 1993a, Yang et al., 1993b, Aceves et al., 1994)

La comparación de las curvas de TL en los casos anteriores nos muestra que la presencia de algunos de los picos coincide para temperaturas de 120, 140 y 160 K, asociados a estados metaestables e identificados mediante la estimulación de TLFT utilizando los electrones liberados de los centros F formados mediante radiación ionizante. Algunos de estos picos (120 y 160 K) también aparecen en la curva de TL de KCl:Eu²⁺ excitado a temperatura ambiente con radiación γ y después fotoestimulado con luz F a 15

K. En este caso la TL tiene picos en 53, 93, 128, 164, 204, 244 y 282 K, los cuales se atribuyen a la activación térmica de centros de hueco atrapados del tipo H y V_K y centros F (Opyrchal y Nierzewski, 1979). Bajo las condiciones anteriores la luminiscencia del cristal presentó dos bandas: una centrada en 420 nm y otra en 480 nm. La primera evidentemente se debe a la emisión del Eu²⁺ y la segunda se asoció con centros activadores de oxígeno. En este mismo cristal, y otros halogenuros alcalinos, excitados con rayos X, Parfianovich et al (1970) obtienen la luminiscencia, luminiscencia fotoestimulada y luminiscencia termoestimulada en un rango de temperaturas de 90 a 500 K. La estructura de la emisión de luz presenta bandas centradas en 418 y 435 nm para el caso de cristales estimulados térmicamente. La naturaleza de las bandas está asociada con defectos de Eu²⁺-V_C y centros α, respectivamente. En nuestro caso la detección de la emisión correspondiente a un estado del centro α sería difícil debido al traslape con la banda de emisión observada del KCl:Eu²⁺, la cual se extiende de 400 a 500 nm, con dos principales componentes una en 420 nm y otra en 460 nm, la primera evidentemente corresponde a la emisión del ion Eu^{2+} . El origen de la banda en 460 nm la podemos asociar a una emisión intrínseca del KCl:Eu²⁺ la cual ha sido detectada a temperatura ambiente mediante luminiscencia térmicamente estimulada por Chernov et al (2001), y mediante cátodoluminiscencia a 80 K por Aceves et al (2001; 2002). Estos últimos atribuyeron emisiones observadas por cátodoluminiscencia en 470 y 570 nm a una luminiscencia intrínseca (π) en KCl:Eu²⁺ modificada por la absorción del centro F.

A diferencia del KCl:Eu²⁺, la estructura de la TL para KBr:Eu²⁺ es más compleja ya que también varía de acuerdo a la longitud de onda utilizada para irradiar el material; se observan cambios notables en intensidad respecto de la longitud de onda de excitación. Sin embargo, la actividad de la TL se mantiene para rangos de temperatura de 35 a 170 K.



Figura 26. Curvas de TL para KBr:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta del rango de 200 a 310 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 35 K. La longitud de onda corresponde a la luz utilizada para irradiar el cristal.

La figura 26 presenta las curvas de TL para KBr:Eu²⁺ irradiado con diferentes longitudes de onda a 35 K. La curva de TL del KBr:Eu²⁺ irradiado con 230 nm a esta temperatura muestra un pico principal en 60 K que parece tener hombros en 80 y 100 K. Otros picos de menor importancia, en cuanto a intensidad, se sitúan en 125 y 160 K aproximadamente. El comportamiento de la TL sufre algunos cambios en cuanto a la intensidad relativa de algunos de sus picos conforme se varía la longitud de onda de excitación. La intensidad del pico en 80 K inicia con cierto valor de TL durante un determinado número de longitudes de onda para después disminuir de 235 a 245 nm, y luego recuperarse en 250 nm. La intensidad del pico de 125 K aumenta notoriamente a partir de la longitud de onda de 260 para después convertirse en el pico más prominente en las curvas correspondientes a 275 nm hasta 295 nm.

En trabajos realizados a bajas temperaturas sobre termoluminiscencia en cristales de KBr expuestos a radiación ionizante y no ionizante, Kristianpoller et al., 1970 reportaron picos de TL por debajo de temperaturas de 170 K cuando el cristal se excita con UV de altas energías a 80 K. Los picos se localizan en 103, 120, 143, 150 y 158 K y de ellos sobresale el pico de 103 K que presenta un máximo de excitación en 203 nm. Esta longitud de onda coincide con la excitación de la banda α , por lo que se supone que existe un mecanismo análogo responsable de la creación de defectos en la vecindad de una vacancia. Los picos en 120 y 158 K se forman a través del proceso de atrapamiento de los electrones liberados térmicamente de los centros F y poseen un espectro de excitación de TL con máximo en 187 nm que corresponde al borde de baja energía de la primera banda de excitón en KBr.



Figura 27. Espectro de excitación de KCl:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta del rango de 210 nm a 290 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 20 K.

III.5.2 El espectro de excitación de TL para KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ a bajas temperaturas

La respuesta de la señal de la TL integrada (esto es el valor del área bajo la curva de TL) como función de la longitud de onda de excitación se le conoce como el espectro de excitación TL del material. La temperatura a la cual se llevaron a cabo las irradiaciones de las muestras fueron de 20 y 35 K para KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺, respectivamente. Las longitudes de onda que se utilizan en las excitaciones corresponden a 210, 230, 250, 270 y

290 nm para el caso de KCI:Eu²⁺. Para KBr:Eu²⁺ el rango es de 200 a 310 nm, empleando longitudes de onda en intervalos de cinco en cinco longitudes de onda; es decir las longitudes de onda de excitación utilizadas fueron: 200, 205, 210, 215 nm, etc. Las irradiaciones duraron cinco minutos cada una, seguido por un calentamiento a razón de 0.1 Ks⁻¹, para generar así la curva de TL característica.

La Figura 27, ilustra el espectro de excitación de KCI:Eu²⁺, el cual se extiende de 210 – 290 nm, coincidiendo con la banda de absorción de alta energía del ion Eu²⁺. Este resultado es consistente con los obtenidos por Aguirre de Cárcer et al (1988), Castañeda et al (1996) y los obtenidos recientemente por Álvarez et al (2001). El espectro de excitación de termoluminiscencia de KBr:Eu²⁺ se presenta en la figura 28. Dicho espectro de excitación muestra también una coincidencia con la banda de absorción de alta energía del ion Eu²⁺ y la misma consistencia con los resultados de Aguirre de Cárcer, et al, (1988), Castañeda et al (1996) y Álvarez et al, (2001), citados anteriormente. Es importante hacer la observación de que la similitud de los espectros de excitación de TL ocurre también a temperaturas bajas (Álvarez et al., 2001) como a temperatura ambiente (Aguirre de Cárcer et al., 1988 y Castañeda et al., 1996), lo que indica que la interacción de la radiación electromagnética con la matriz cristalina produce en principio efectos muy similares.



Figura 28. Espectro de excitación de KBr:Eu²⁺ irradiados con luz ultravioleta del rango de 210 nm a 290 nm. La irradiación se realizó a una temperatura de 35 K.



Figura 29. Espectro de emisión para KCl:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 210 nm a 20K







Figura 31.Espectro de emisión para KCl:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 250 nm 20 K.



Figura 32. Espectro de emisión para KCl:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 270 nm 20 K.



Figura 33.Espectro de emisión para KCl:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 290 nm 20 K.

III.5.3 Emisión de TL de KCl:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ a bajas temperaturas

Las figuras 29 a 33 presentan los espectros de emisión de TL para el KCl:Eu²⁺ en los casos en los que el cristal es excitado a una temperatura de 20 K con longitudes de onda de 210, 230, 250, 270 y 290 nm. Para todos los espectros, la estructura de las bandas de emisión se concentra en el rango de 400 a 500 nm. La emisión de luz está formada por dos bandas: una de ellas centrada alrededor de 420 nm, asociada con la emisión del Eu²⁺ de $4f^{6}5d(t_{2g})-4f^{7}(^{8}S_{7/2})$, y la otra banda centrada en 460 nm. Estas bandas aparecen a lo largo de todas las diferentes excitaciones, aumentando o disminuyendo dependiendo de la longitud de onda utilizada. La emisión de 420 nm resulta ser de mayor intensidad cuando se irradia el cristal con 230 nm, en comparación con aquélla que resulta de excitar el cristal con el resto de las longitudes de onda mencionadas anteriormente, lo cual concuerda con los resultados de Álvarez et al (2001). Sin embargo, cuando el cristal se excita con 210 y 250 nm se tiene que la intensidad de la emisión de TL de la banda en 460 nm aumenta de manera importante tal que su intensidad se compara con la intensidad de la banda en 420 nm. Las bandas de emisión para esas dos longitudes de onda de excitación muestran una intensidad de TL casi del mismo orden, por lo que para estos casos la segunda banda no puede despreciarse. Este evento no sucede con el resto de los espectros en los que, por el contrario, se observa que la banda en 460 nm decae notablemente.

Una banda de emisión en 420 y otra en 480 nm fueron reportadas por Opyrchal y Nierzewski, 1979, para medidas de luminiscencia en cristales de KCl:Eu²⁺ expuestos a radiación γ a temperatura ambiente y después fotoestimulados a bajas temperaturas. En ese trabajo la primera banda se asocia con la emisión del Eu²⁺ y la segunda se explica con la presencia de centros activadores de oxígeno presentes en el cristal.

En un trabajo de Aguirre de Cárcer et al., 1998, observaron una banda de emisión cercana a 460 nm en cristales de KCl:Eu²⁺ expuestos a rayos X y radiación ultravioleta a bajas temperaturas. Esta banda la atribuyeron a precipitaciones del ion europio en estos materiales.

Por otro lado, Álvarez et al., 2002 atribuyen la banda de emisión en 460 nm posiblemente a un defecto intrínseco ya que se observa en experimentos con KBr puro (sin

dopantes) irradiados con UV a bajas temperaturas. Como se mencionó anteriormente, la banda de 460 nm ha sido detectada a temperatura ambiente mediante luminiscencia témicamente estimulada por Chernov et al. (2001), y mediante cátodoluminiscencia a 80 K por Aceves et al., (2001; 2002). Estos últimos atribuyeron dicha emisiones a una luminiscencia intrínseca (π) en KCl:Eu²⁺. Es importante mencionar que en los experimentos de cátodoluminiscencia, para los cuales se utilizan electrones, la banda en 460 nm es de menor intensidad que la banda de emisión del ion Eu^{2+} , en nuestro caso se puede observar que dicha emisión es tan intensa como la emisión del europio, dependiendo de la longitud de onda de excitación de la TL. Por otro lado los experimentos de Chernov et al (2001), demostraron que efectivamente la emisión de 460 nm depende del proceso de excitación utilizado; siendo evidente que cuando se estimula con luz UV la banda de emisión en 460 nm es más intensa que cuando se estimula la TL con rayos X. Todo indica que la estimulación de la banda de 460 nm sea o no intrínseca depende de la impureza y del proceso de excitación, situación que requiere de un estudio e investigación mucho más detallado.

Las figuras 36 a 40 muestran los espectros de emisión del KBr:Eu²⁺ cuando se irradia a 35 K. En esta gráfica los ejes corresponden a las temperaturas con las cuales se calienta el material y las longitudes de onda a las cuales emite la luminiscencia. Como en el caso del KCl:Eu²⁺, se presentan dos bandas de emisión de TL alrededor de 420 y 460 nm y la primera de éstas es de una intensidad mucho mayor que la segunda.

La estructura de dos bandas de emisión de TL se mantiene cuando la muestra es sometida a diferentes excitaciones, como se puede ver en las figuras 24 a 28, en las cuales se consideran las longitudes de onda de excitación de 210, 230, 250, 270 y 290 nm.

Para explicar la termoluminiscencia (o la luminiscencia óptimamente estimulada) observada en estos materiales se deben considerar tanto el espectro de emisión de TL, el cual proporciona información sobre la naturaleza del mecanismo de recombinación de la impureza (generalmente el activador). Sin embargo, la completa identificación sobre los centros de recombinación requiere adicionalmente de información espectroscópica relacionada con la absorción y emisión de dichos centros. Esto permite identificar y asociar los defectos involucrados en los fenómenos de recombinación responsable por la emisión observada, ya sea óptica o térmicamente estimulada.

En las medidas de emisión fotoluminiscente de iones de Eu^{2+} en KCl y KBr realizadas a bajas temperaturas y a temperatura ambiente realizadas por Rubio, 1991, se logró determinar las características del la banda de emisión del ion Eu^{2+} , su ancho de banda posición de la misma y su dependencia con respecto al tipo de halogenuro alcalino estudiado y su dependencia con la temperatura. Dichos estudios confirman nuestros resultados en el sentido de que la banda de emisión térmicamente y óptimamente estimulada detectada con máximo en 420 nm, está asociada con la emisión del Eu^{2+} debido a transiciones del tipo $4f^{6}5d(t_{2g})-4f^{7}(^{8}S_{7/2})$, tal y como se observó a partir del examen del espectro correspondiente a temperatura ambiente. Por otro lado a bajas temperaturas el comportamiento de la emisión es similar que a temperatura ambiente. Es pertinente mencionar que la asociación de las bandas de emisión TL y LOE, como resultado de la estimulación térmica y ópticamente, no quiere decir completa coincidencia, todo lo contrario como se indicó anteriormente, existe evidencia para apoyar que el proceso de excitación de ion Eu²⁺ a través de los distintos procesos de estimulación, es complejo y dista mucho de ser completamente entendido.

Existen explicaciones alternativas sobre el origen de la emisión de 420 nm cuando se excita con luz ultravioleta. Por ejemplo, de acuerdo a resultados de Aguirre de Cárcer et al., (1988), el ion Europio se ioniza por el efecto de la radiación ultravioleta. Además, encontraron que la emisión de TL en halogenuros alcalinos coincide con el espectro de luminiscencia del Eu²⁺, de tal manera que dicha emisión se podría atribuir a una recombinación de Eu³⁺ y electrones liberados de trampas previamente activadas por la fotoionización del Eu²⁺ después de irradiar el cristal con luz ultravioleta, a través del proceso: $Eu^{3+} + e \rightarrow (Eu^{2+})^* \rightarrow Eu^{2+} + h\nu(420\,nm)$. Por otro lado, es importante mencionar que dicho modelo estaba fuertemente apoyado por evidencia experimental que indicaban que tanto el espectro de excitación de fotoconductividad y el de luminiscencia persistente (afterglow), coincidan con la banda de absorción de alta energía del ion Eu²⁺, lo que justificaba la presencia de los electrones previos al proceso de recombinación luminiscente. Sin embargo, como ya hemos explicado existe el inconveniente de que no se ha detectado experimentalmente el ion Eu^{3+} (o Eu^{+}) y en consecuencia no se puede tomar dicho modelo como físicamente válido a pesar de los resultados que lo soportan, sobre todo porque el modelo necesariamente requiere de la presencia de los productos de fotoionización.

A raíz de una explicación que prescinda del Eu³⁺ se han propuesto otros modelos como el de Álvarez et al., 2001, en halogenuros alcalinos: KCl:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺ y NaCl:Eu²⁺. El modelo parte de la suposición de que, en lugar de un proceso de fotoionización del ion Eu²⁺, ocurre un proceso de excitación. El aspecto esencial del modelo consiste en suponer que después del proceso de excitación de la red cristalina en la vecindad de los defectos Eu²⁺-Vc, formándose un centro F_z (centro F cercano a la impureza Eu²⁺) simultáneamente con un centro H susceptible de movilizarse. La emisión de luz de 420 nm a bajas temperaturas se atribuye a la desexcitación del ion de europio debido a una transferencia de energía que recibe por la recombinación de centros H y Fz. En este modelo, al excitar la impureza se forman los centros F_Z y H, este último puede moverse en el cristal para después regresar a su posición original y recombinarse con el Fz, transfiriéndose el exceso de energía al ion de europio excitándolo, para después decaer radiativamente. Los mismos autores, al igual que nosotros, examinamos la naturaleza del proceso de recombinación luminiscente, logrando identificar diferencias entre la emisión de luminiscencia persistente y la emisión térmicamente estimulada. El espectro de luminiscencia persistente presenta una banda en 350 nm aproximadamente que decae rápidamente y permanecen dos bandas más en 420 y 460 nm, que también aparecen en la emisión termoluminiscente. La LP entonces está compuesta al menos por una componente rápida que decae en los primeros segundos después de la irradiación y otra componente de decaimiento lento similar a las que se observa en la emisión de TL. La luminiscencia persistente del KCl:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta se presenta en la figura 34. La LP se

grafica en términos de la longitud de onda de irradiación y la longitud de onda de emisión para un tiempo de 14 segundos.



Figura 34. Curva de contorno de la intensidad de la luminiscencia persistente para un tiempo de 14 s después de la excitación, como una función de la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de emisión.

La figura 35 presenta un diagrama de niveles de energía del proceso de creación y recombinación de pares de centros F_Z y H. En la primera alternativa denotada por (A) durante la irradiación el Eu se excita al nivel E_{2g} (transición 1 en la figura), luego la energía es transferida a la red (transición 3) para formar un excitón en un nivel excitado (transición 4). Durante la relajación del excitón se forma un par F_Z -H (transición 5). El centro H puede moverse lejos del defecto para formar un par F_Z -H estable (transición 6) o puede recombinarse con el centro F_Z (transición 7). La energía que se libera durante la transición (7) se transfiere al Eu (transición 8) para excitar al Eu²⁺ a su nivel de energía T_{2g} (transición 9). La transición radiativa al estado base (10) produce la luminiscencia característica del Eu²⁺. En la alternativa (B) la red se excita inmediatamente por la transición (4).



Figura 35. Diagrama de niveles de energía del proceso de creación y recombinación de pares de centros F_Z y H. La situación (A) corresponde a la excitación de la impureza y (B) es un modelo alternativo donde se excita directamente a la red.

Por otro lado, López et al., 1991, realizaron medidas de TL en NaCl: Eu^{2+} a 77 K, utilizando rayos X y radiación ultravioleta para excitar estos materiales, y encontraron una estructura similar en estos dos casos, por lo que el mecanismo que origina la luminiscencia podría ser el mismo. El análisis sugiere que la emisión de la TL es una consecuencia de la recombinación de los electrones atrapados (en forma de Eu⁺) con huecos (centros V_K). La formación de un STE en un nivel excitado se presenta cuando el electrón se libera de una trampa (por ejemplo Mn^+ o centro F⁻) y por medio de tunelaje se sitúa en la cercanía de un centro V_K. Entonces el (STE)* se relaja a su estado base, produciendo la luminiscencia intrínseca o transfiriendo la energía a la impureza lo cual da la emisión característica de la impureza. El proceso se esquematiza como:

$$M^{+} + V_{K} \to M^{2+} + (V_{K} + e^{-})^{*} \longrightarrow \frac{M^{2+} + h\nu(STE)}{(M^{2+})^{*} \to M^{2+} + h\nu(M^{2+})}$$

Sin embargo, tal modelo carece de un adecuado soporte experimental dado que no se han detectado experimentalmente los centros V_K producidos mediante radiación UV.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto y retomando los resultados de Álvarez, et al., además de los presentados en este trabajo, es evidente que el mecanismo de recombinación que originan las bandas de emisión de termoluminiscencia centradas en 400–500 nm observadas en cristales de KCI:Eu²⁺ y KBr:Eu²⁺ irradiados con ultravioleta a bajas temperaturas, tiene muy probablemente su origen en la desexcitación del ion Eu²⁺ a través de una transferencia de energía de en la formación de centros F_Z y H, de acuerdo a los argumentos anteriores. Estos centros se recombinan y transfieren su energía al Eu²⁺. Cuando se desexcita la impureza emite luz en la longitud de onda de 420 nm asociada a la transición 4f⁶5d(t_{2g})-4f⁷(⁸S_{7/2}).


Figura 36.Espectro de emisión para KBr:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 210 nm.



Figura 37.Espectro de emisión para KBr:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 230 nm 35 K.



Figura 38. Espectro de emisión para KBr:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 250 nm 35 K.







Figura 40. Espectro de emisión para KBr:Eu²⁺ irradiado con luz ultravioleta de 290 nm 35 K.

IV. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades ópticas, térmica y óptimamente estimuladas de cristales de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ resulta pertinente debido a la evidencia experimental, principalmente de las propiedades dosimétricas, encontrada para los valores extremos KCl:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺, a partir de las cuales una matriz mixta podría en principio tener mejor comportamiento dosimétrico, tanto para radiación ionizante como no ionizante, lo cual justifica su estudio.

Las medidas de eficiencia cuántica realizadas en KCl: Eu^{2+} , KBr: Eu^{2+} y en las composiciones mixtas de estos dos cristales: KCl_{1-x}Br_x: Eu^{2+} , muestran que ésta tiene un valor cercano al 100% para los cristales de KCl: Eu^{2+} , KBr: Eu^{2+} y que disminuye conforme variamos la concentración x en las composiciones, llegando a un mínimo para ($x \approx 0.6$) (Muñoz et al., 1998). Este hecho nos indica que las vacancias tienen una estrecha correlación con el proceso luminiscente del ion Eu^{2+} en la matriz de KCl y KBr, ya que su concentración máxima coincide con el mínimo de eficiencia luminiscente. Lo contrario pasa cuando irradiamos con luz ultravioleta y observamos que la TL presenta un máximo precisamente en composiciones intermedias con x=0.60. Es común encontrar un comportamiento especial a composiciones intermedias en matrices mixtas de KCl y KBr, tal como un máximo en la generación de centro de color a estas concentraciones intermedias, y por supuesto el significativo incremento en la concentración de vacancias, (Béniere, et al., 1994). En principio la naturaleza de todos estos fenómenos y su particular comportamiento a concentraciones intermedias está asociado al incremento en los

coeficientes de difusión atómica (auto o heterodifusión) atribuido al exceso de formación de vacancias de catión y anión contenidas en el cristal mixto; este incremento en el número de vacancias podría ser el factor responsable por el comportamiento de la eficiencia cuántica del Eu^{2+} .

La caracterización dosimétrica termoluminiscente de los fósforos de KC1:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺ y sus composiciones mixtas fueron objeto de especial estudio; los resultados obtenidos mediante un estudio comparativo utilizando radiación ionizante del tipo β (Barboza, et al, 1998) y no ionizante (UV) (Barboza, et al, 1999, Castañeda, et al, 1999), así como de sus mezclas sólidas intermedias a partir del cual se observó que para los extremos cristalinos la respuesta termoluminiscente es máxima en el caso de radiación ionizante, mientras que para la radiación no ionizante la termoluminiscencia se mantuvo mínima en estos mismos cristales. En ambos casos la emisión térmicamente estimulada correspondió a la emisión característica de 427 nm adscrita a la transición $4f^65d(t_{2g})$ - $4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu²⁺, lo cual indica claramente la participación de la impureza en el proceso de termoluminiscencia (Barboza-Flores et al., 1999), revelando un mecanismo común de atrapamiento y recombinación termoluminiscente.

Aparentemente el proceso de atrapamiento de portadores de carga, generados por el proceso de irradiación, es esencialmente el mismo para radiación ionizante y no ionizante; sin embargo, a través del proceso de fotoestimulación de muestras previamente irradiadas, se logró determinar que la luz de recombinación contiene las principales características de la emisión de la impureza, es decir del Eu²⁺. Aunque la fotoestimulación produce el blanqueo simultáneamente con el reatrapamiento de algunos de los picos de TL. En

99

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

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

Finalmente concluimos a partir de los resultados experimentales, que el mecanismo de recombinación de defectos responsables para la emisión termoluminiscente de cristales halogenuros alcalinos de KCl: Eu^{2+} y KBr: Eu^{2+} irradiados con luz ultravioleta a bajas temperaturas (20–35 K) están relacionados con centros F_Z y H, que al recombinarse transfieren su energía al ion Eu^{2+} . La ulterior desexcitación de la impureza tiene como consecuencia una recombinación radiativa emitiendo luz característica del Eu^{2+} . Debe

100

señalarse que es necesario realizar trabajo adicional que apoye efectivamente la existencia de este mecanismo o de algún otro que explique satisfactoriamente el proceso de creación de defectos con radiación UV.

Algunos experimentos realizados recientemente indican que es posible la existencia de un proceso tipo excitónico en halogenuros alcalinos contaminado con impurezas divalentes. Por ejemplo, Aceves et al (2002) ha llevado a cabo experimentos en cristales de KI:Eu²⁺ donde al parecer ocurre la emisión del excitón autoatrapado (STE) cuando el cristal se excita con luz en el rango de 205-260 nm. De comprobarse tal situación indicaría entonces que se forman STE por radiación UV con energías por debajo de la energía de la banda prohibida en KI:Eu²⁺. Por otro lado Babin et al (2002), presentaron resultados sobre los procesos de creación de defectos en cristales de KCl:Eu²⁺ expuestos a radiación UV a la temperatura de 4.2 K, donde experimentalmente demuestran la existencia de una banda de emisión en 539 nm, asociada al excitón autoatrapado, la cual es tres órdenes de magnitud menos intensa que la banda de emisión del Eu²⁺-Vc. Este resultado es la primera evidencia de la existencia de emisiones características del STE en KCl:Eu²⁺; sin embargo, los mismos autores no aseguran completamente su origen excitónico, pero argumentan que la baja intensidad de la banda excitónica puede deberse a la baja eficiencia cuántica de la emisión STE en KCl la cual es dos órdenes de magnitud menor que en KI.

Entonces, es de esperarse que técnicas experimentales consistentes en el uso de fuentes monocromáticas de alta intensidad en la región UV, así como también sistemas detectores rápidos y más sensibles (bajo S/N), permitan la detección de los posibles STE producidos por radiación UV.

LITERATURA CITADA

- Aboltin, D.E., Grabovskis, V.J., Kangro, A.R., Lushchik, Ch., O'Konnel-Bronin, A.A.,
 Vitol, I.K. y Zirap, V.E., 1978. Thermally stimulated and tunnelling luminescence and Frenkel defect recombination in KCl at 4.2 to 77 K. Phys. Stat. Sol. (a) 47, 667-675 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., y Barboza-Flores, M. 1994. The role of F centres in the thermoluminescence of low-energy uv- and x-irradiated KCl:Eu²⁺. J. Phys.: Condens. Matter 6, 10397-10405 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Meléndrez, R. y Barboza-Flores. 1998. Evidence of STE emisión in low temperatura thermoluminescence of pure KCl UV-irradiated at 15 K. Radiation Effects & Defects in Solids 146, 251-259 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Pal, U. 2001. Cathodoluminescence and optically active regions of intrinsic and induced defects in Eu²⁺-doped KCl crystals. Phys. Stat. Sol. (b), 233(2), 364-372 p.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Barboza-Flores, M., Pal, U., Zaldívar, M. H., Piqueras, J.
 2002. Cathodoluminescence in europium doped KCl crystals. Radiation effects and defects in solids, 154(3-4), 313-317 p.

Aceves, 2002. Comunicación privada.

Aguirre de Cárcer, I., Cussó, F., Jaque, F., 1988. Afterglow and photoconductivity in europium-doped alkali halides. Physical Review, 38(15); 10812-10815 p.

- Aguirre de Cárcer, I. Lifante, G. Cussó F. y Jaque, F., Calderón, T. 1991. Europium-doped alkali halides as a selective ultraviolet dosimeter material in the actinic region. Appl. Phys. Lett. 58(17) 1825-1826 p.
- Aguirre de Cárcer, I. Rowlands, A.P. Jaque, F. y Townsend, P.D. 1998. Thermoluminescence of KCl:Eu²⁺ under ultraviolet irradiation at different temperatures. Radiation Measurements 29(2) 203-208 p.
- Álvarez, S., Piters, T.M., Barboza-Flores, M. 2001. UV induced afterglow of KCl:Eu, KBr:Eu and NaCl:Eu at low temperature. Radiation Measurements, 33, 813-817 p.

Álvarez, S., Piters, T.M. Comunicación privada, 2002.

- Ausín, V. y Álvarez Rivas, J.L. 1972. Thermoluminescence and annealing of F centres in KCl γirradiated at room temperature. J. Phys. C.: Solid State Phys. 5 82-96 p.
- Babin, V., Krasnikov, A., Zazubovich, S. 2002. Charge-transfer processes in doped alkali halides. Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Julio 1-5, 2002, Wroclaw, Polonia.
- Barboza-Flores, M. Meléndrez, R. Castañeda, B. Piters, T.M. Pérez-Salas, R. Aceves, R. Muñoz, J.A. y Aguirre de Cárcer, I. 1998. β-ray irradiation thermoluminescence and dosimetric characterization of KCl_{1-x}Br_x:Eu⁺² mixed crystals. Radiation Measurements 29(5) 487-491 p.
- Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Piters, T.M., Castañeda, B., Pérez-Salas, R., Aceves,
 R. 1999. Europium-doped KCl, KBr and α-Al₂O₃:C crystals as luminescence detectors in the actinometric region. Proceedings 9th Cimtec-World Forum on New Materials, Simposium X- Innovative Light Emitting Materials. Techna.

- Béniere, F., Béniere, M., Hari Babu, V., Wiswanatha Reddy, K. 1994. Self- and heterodiffusion in crystalline solid solutions. J. Phys. Chem. Solids 55(7) 595-604p.
- Buenfil, E. y Brandan, M.E. 1992. Dosimetric properties of europium-doped potassium bromide thermoluminescent crystals. Health Physics 62(4) 341-343 p.
- Camacho Q., G. Muñoz H., J. Rubio O. 1988. *Dosimetric properties of KCl:Eu*. Journal of Materials Science Letters 7, 437-440 p.
- Castañeda, B., Aceves, R., Piters, T.M., Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Pérez-Salas,
 R. 1996. Actinometric thermoluminescence response of KCl1-xBrx:Eu2+ mixed crystals. Appl. Phys. Lett. 69, 1388 p.
- Castañeda, B., Meléndrez, R., Piters, T.M., Pérez-Salas, R., Aceves, R., Barboza-Flores,
 M. 1999. Thermostimulated light emisión of KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ mixed crystals
 subjected to ultraviolet radiation. Proceedings 9th Cimtec-World Forum on New
 Materials, Simposium X- Innovative Light Emitting Materials. Techna.
- Castañeda, B., Pedroza-Montero, M., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. 2000. Potassium halide detectors: Novel results and applications. Phys. Stat. sol. (b) 220, 663 p.
- Chernov, V., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. 2001. *Photo- Thermo- and optically* stimulated emission spectra in KCl:Eu²⁺. Phys. Stat. Sol. (a) 187(2), 535-542 p.
- Clark B. A., Barboza F. M., Rodríguez M. R., Ruíz Mejía C. 1981. The F band of a surface F center. Rev. Mex. de Fís. 28, 29 p.
- Diffey, B. L. 1991. Solar ultraviolet radiation effects on biological systems. Phys. Med. Biol., 36, 299-328.

- Itoh, F., Kitayama, K., y Tamura, Y. 1990. Optical outer-product learning in a neural network using optically stimulable phosphor. Opt. Lett., 15 (15), 860 p.
- Itoh, N. 1989. Defect processes induced by electronic excitation in insulators. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. 280 p.
- Jaque, F. Cussó, F. Aguirre de Cárcer, I. y Lifante, G. 1991. Actinic region dosimetry. Health Physics 60(4) 579-580 p.
- Jiménez de Castro, M., Alvarez Rivas, J.L. 1979. *Thermoluminescence in KCl x irradiated* at 80 K. Phys. Rev. B 19(12) 6484-6492 p.
- Jutamulia, S., Storti, G.M., Lindmayer, J., y Seiderman, W. 1991. Use of electron trapping materials in optical signal-processing .2.2-dimensional associative memory. Apl. Opt., 30(20), 2879-2884 p.
- Kristianpoller, N. y Israeli, M. 1970. Excitonic processes and thermoluminescence. Phys. Rev. B 2(6) 2175-2182 p.
- López, F.J., Colino, P., Pérez, M.M., Jaque, F. 1991. *Thermoluminescence induced by x-ray or ultraviolet irradiation at low temperaturas in NaCl:Eu*²⁺. J. Phys.: Condens. Matter 3. 8127-8133 p.

McKeever, S.W.S. 1988. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University. 392 p.

- McKeever, S.W.S., Chen, R. 1997. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific Pub. Co. 559 p.
- Meléndrez, R. Pérez-Salas, R. Pashchenko, L.P. Aceves, R. Piters, T.M. y Barboza-Flores,
 M. 1996a. Dosimetric properties of KCl:Eu²⁺ under α, β, γ, x ray and ultraviolet irradiation. Appl. Phys. Lett. 68 (24) 3398-3400 p.

- Meléndrez R; Perez-Salas R; Aceves R; Piters T.M; Barboza-Flores M. 1996b. Dosimetric characteristics of ultraviolet and x-ray-irradiated KBr:Eu²⁺ thermoluminescence crystals. Applied Physics Letters, 69(8), 1068-1070 pp.
- Muñoz, J. A., di Paolo, R. Tocho, J. O., Cussó, F., Castañeda, B., Pérez-Salas, R., Aceves,
 R., Barboza-Flores, M. 1998. Luminescent quantum efficiency of Eu²⁺ ions in mixed KCl_{1-x}Br_x crystals. J. Phys.: Condens. Matter 10, 4113-4118 p.
- Nanto, H. Murayama, K. Usuda, T. Endo, F. Iría, Y. Taniguchi, S. y Takeuchi, J. 1993. J. Appl. Phys. 74 1443 p.
- Opyrchal H., Nierzewski, K.D. 1979. Photostimulated Low-Temperature recombination luminescence in γ-irradiated KCl:Eu²⁺ crystals. Phys. Stat. sol. (b) 95, 251-257 p.
- Opyrchal, H., Nierzewski, K.D. y Macalik, B. 1982. Effect of γ-irradiation on Eu²⁺ ions in KCl crystals. Phys. Stat. Sol. (b) 112, 429-434 p.
- Parfianovich, I.A., Shuraleva, E.I., Ivakhnenko, P.S. 1970. On Mechanism of recombination luminescence of alkali-halides doped by Eu2+. Journal of Luminescence 1,2 657-668 p.
- Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Piters, T.M., Barboza-Flores, M.
 2000. Thermoluminescence, optical stimulated luminescence and defect creation in europium doped KCl and KBr crystals. Physica Status Solidi (b) 220, 671-676 p.
- Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M.
 2001. Comparative investigations of TL and OSL in KCl:Eu²⁺ crystals irradiated with UV and X-rays. Radiation Effects & Defects in Solids, 154, 319-324 p.

- Pedroza-Montero, M., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M., Castañeda, B.
 2002. Study of the phototransferred thermoluminescence in KCl:Eu²⁺ phosphors.
 Radiat. Prot. Dosim. 100(1-4), 183-185 p.
- Pérez-Salas R; Meléndrez R; Aceves R; Rodríguez R; Barboza-Flores M. 1996. Roomtemperature effects of UV radiation in KBr:Eu²⁺ crystals. J. Phys.: Condens. Matter, 8(27), 4983-4992 p.
- Rodríguez E., Tocho J. O., Cussó F. 1993. Simultaneous multiple-wavelength photoacustic and luminescence experiments: A method for a fluorescent-quantum-efficiency determination. Phys. Rev. B. 47, 14049 p.
- Rodríguez-Mijangos R., Barboza-Flores M., Clark-Bayón, A., Ruíz Mejía C. 1984. *Highly* excited states of F center. Rev. Mex. Fís. 30, 629 p.
- Purdy, A.E., Murray, R. B. 1975 Studies of intrinsic luminescence in KCl. Solid State Communications, 16, 1293-1296 p.
- Rascón, A., Alvarez Rivas, J.L. 1978. Thermoluminescence and colour centre termal stability in KCl:Ca and KCl:Sr irradiated at room temperature. J. Phys. C.: Solid State Phys., 11, 1239-1251 p.
- Rubio, J. 1991. Doubly-valent rare earth ions in halide crystals. J. Phys. Chem. Solids, 52(1), 101-174 p.
- Rubio, J., Aguilar, M.G., López, F.J., Galan, M., García-Solé, J., Murrieta, H.S. 1982. Effects of x-irradiation in europium-doped NaCl. J. Phys. C: Solid State Phys., 15 6113-6128 p.

Smoluchowski, R. Lazareth, O.W., Harcher, R.D., Dienes, G.J. 1971. Mechanism of Point-Defect Formation in Ionic Crystals. Phys. Rev. Letters 27(19), 1288-1290 p.

Song, K.S., Williams, R.T. 1993. Self-Trapped excitons, ed. M. Caredona, Springer Berlin.

- Sonoda, M., Takano, M., Miyahara, J., y Kato, H. 1993. Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence. Radiology, 148, 833-838 p.
- Yang, B. Luff, B.J. Townsend P.D. 1993a. Comparison between thermoluminescence and cathodoluminescence spectra of KBr and KCl. Physical Review B, 48(22); 16256-16260 p.
- Yang, B., Townsend, P.D. 1993b. Intrinsic emissions in the catholuminescence spectra of KBr and KCl crystals. Phys. Stat. Sol. (b) 178; 533-541 p.