

FISICA  
856  
ID # 10963

Centro de Investigación en Física  
de la Universidad de Sonora

BIBLIOTECA  
C. I. F. - U. S.  
UNIVERSIDAD DE SONORA

APLICACIONES DOSIMÉTRICAS DE FÓSFOROS  
TERMOLUMINISCENTES DE CRISTALES  $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$   
EXPUESTOS A RADIACION IONIZANTE  
Y NO IONIZANTE

Tesis que para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias (Física)  
presenta

Fís. Beatriz Castañeda Medina

Hermosillo, Sonora. Marzo de 1999.

DONADO

Nombre: \_\_\_\_\_  
Procedencia: Depto. DIFUS  
Matrícula: ID# 10963  
Fecha: \_\_\_\_\_

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



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

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de las características luminiscentes y termoluminiscentes de las composiciones de cristales mixtos de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ , específicamente  $x=0.0, 0.01, 0.15, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 0.99, 0.1$ , en su porcentaje en peso. Las características termoluminiscentes de estos cristales se analizan cuando son expuestos a radiación ionizante y no ionizante. El comportamiento de la señal de TL muestra una respuesta lineal a la dosis de radiación  $\beta$ , y presenta un mínimo de ésta para composiciones intermedias. En el caso en el que los cristales se exponen a radiación ultravioleta, la señal de TL es lineal con la dosis de irradiación y en composiciones intermedias, especialmente para  $x=0.40$ , la eficiencia de la TL es mayor. Estos dos tipos diferentes de respuestas sugieren, tal vez, la posibilidad de que los defectos involucrados en el mecanismo de TL sean de naturaleza distinta. En cuanto a las propiedades luminiscentes, se analiza la eficiencia cuántica del ión de  $\text{Eu}^{2+}$  en estos cristales mixtos de KCl-KBr. De nuevo, la composición correspondiente a  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  resalta del resto debido a que su eficiencia cuántica tiene un valor mínimo. Las propiedades termoluminiscentes que presentan estos cristales los convierten en nuevos y mejores materiales para su aplicación en la detección y dosimetría de radiación ionizante y no ionizante.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. ANTECEDENTES</b>	4
1.1 Resumen histórico de la termoluminiscencia	4
1.2 El proceso de luminiscencia	5
1.3 Defectos en sólidos	7
1.3.1 Efecto de la irradiación sobre cristales: producción de defectos	9
1.4 Modelos de luminiscencia térmicamente estimulada (TL)	10
1.4.1 Modelo de Randall y Wilkins	11
1.5 Aplicaciones de la TL: dosimetría termoluminiscente	13
1.5.1 Respuesta de la dosis y la energía	13
1.5.2 Fading y estabilidad	14
1.5.3 Procedimiento de templado	15
1.5.4 Otros factores	16
1.6 Unidades involucradas en la medición de dosis	16
<b>2. CARACTERÍSTICAS TERMOLUMINISCENTES DE MATERIALES HALOGENUROS ALCALINOS</b>	19
2.1 Dosímetros de radiación ultravioleta	19
2.2 Propiedades dosimétricas del NaCl:Eu <sup>2+</sup> bajo radiación UV, $\alpha$ , $\beta$ , y Rayos X	26
2.3 KBr puro y contaminado con europio divalente	26
2.4 KCl:Eu <sup>2+</sup> irradiado con UV y rayos X.	30
2.5 Densidad de defectos en cristales mixtos KCl-KBr	31
<b>3. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS</b>	34
3.1 Caracterización dosimétrica termoluminiscente de KCl <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> :Eu <sup>2+</sup> bajo radiación ultravioleta	34
3.1.1 Curvas de termoluminiscencia	35
3.1.2 Dosimetría termoluminiscente	37
3.2 Caracterización dosimétrica termoluminiscente de KCl <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> :Eu <sup>2+</sup> bajo radiación $\beta$	50
3.2.1 Espectros de emisión de TL	50
3.2.2 Dosimetría termoluminiscente	52
3.3 Eficiencia cuántica luminiscente de Eu <sup>2+</sup> en KCl <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub>	54
<b>CONCLUSIONES</b>	60
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	62
<b>APÉNDICE A</b>	64
<b>APÉNDICE B</b>	65



## INTRODUCCIÓN

Recientemente se han realizado investigaciones entorno a la obtención y caracterización de nuevos materiales que puedan ser útiles en la detección y medición de la dosis de radiación ionizante y no ionizante. Estos trabajos surgen como una respuesta a la necesidad de conocer los niveles de radiación a la que están expuestos algunos elementos, en especial el de la comunidad médica, hacia los efectos de la exposición a las altas dosis de radiación ultravioleta (UV) de la población, debido a las modificaciones que sufre la capa de ozono atmosférica, y finalmente, el empleo de este tipo de radiación para la esterilización de material quirúrgico, entre otros usos.

Estas investigaciones se han desarrollado en diversos materiales, especialmente los halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes, principalmente motivadas por el hecho de que los detectores y dosímetros existentes no podían cubrir todo el rango en la región actínica (200-300 nm). Región donde la acción eritémica, es decir, las quemaduras de sol (y la absorción del ozono) son más eficientes.

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) nos proporciona una herramienta útil para detectar y conocer la dosis de radiación a la que fue expuesto algún material, ya que la señal de TL es proporcional a esta dosis. Comparando los espectros de TL y de absorción para ciertos materiales, se puede asociar los defectos que se producen en él. Los resultados de las investigaciones de TL presentan a los cristales de  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  (Aguirre de Cárcer, *et al*, 1993, Pérez-Salas, *et al*, 1996, Aceves, *et al*, 1994, Barboza-Flores, *et al*, 1998), así como materiales vítreos,  $\text{LiF}$ , y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  (Justus, *et al*, 1995, Ching-Shen, *et al*, 1996, Pérez-Salas, *et al*, 1993, Muñoz, *et al*, 1997) como buenos candidatos para emplearse en la elaboración de dispositivos de detección y dosimétricos de radiación ultravioleta,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y X.

Con el fin de aumentar las posibilidades de selección de materiales dosimétricos de radiación ionizante y no ionizante, en este trabajo se ha realizado una caracterización de cristales mixtos  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$  contaminados con europio divalente. Considerando las propiedades dosimétricas de los cristales simples de  $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ , puede suponerse que los cristales mixtos resultarán, de forma semejante, una alternativa en la producción de dispositivos dosimétricos de estos tipos de radiación.

En el presente trabajo se desarrolla la caracterización dosimétrica termoluminiscente de los cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  irradiados con luz ultravioleta de 230 nm (no ionizante), así como también a radiación ionizante ( $\beta$ ). Además, se hace un estudio detallado de su respuesta luminiscente para la evaluación de la eficiencia cuántica de los iones contaminantes de  $\text{Eu}^{2+}$  insertos en estos materiales. El trabajo se divide en tres partes, la primera se dedica a exponer los conceptos relacionados con la técnica de TL, desde el proceso luminiscente hasta los elementos necesarios para que sea más eficiente este fenómeno. Así como uno de los modelos matemáticos que expliquen la curva propia para cada material.

En la segunda parte, se contempla un análisis de los materiales dosimétricos, especialmente halogenuros alcalinos, bajo radiación ionizante y no ionizante. Entre éstos, destacan los cristales simples mencionados anteriormente. En forma similar, se presentan algunas características de los cristales mixtos de nuestro interés bajo estos tipos de radiación, así como de sus defectos y propiedades luminiscentes.

En la última parte se dedica a la discusión de los resultados del análisis termoluminiscente de los cristales mixtos, en la que destaca la composición  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  por su alta y lineal respuesta de TL al tiempo de irradiación no ionizante y ionizante, resaltando además que su curva de excitación tridimensional resulta ser de mayor eficiencia de TL

(Castañeda, *et al*, 1996). Adicionalmente a las características anteriores se tiene que en composiciones intermedias se presenta un mínimo en la señal de TL integrada cuando el cristal se expone a radiación ionizante (Barboza-Flores, *et al*, 1998), y que la eficiencia cuántica tiene un mínimo en la composición  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  (Muñoz, *et al*, 1998). Esto último relacionado directamente con el incremento del coeficiente de difusión atómica en esta composición, de tal forma que se aumenta el número de vacancias en el material (Bénière, F. *et al*, 1994). Estos resultados hacen prometedor y atractivo el análisis termoluminiscente de las composiciones intermedias de KCl-KBr y la futura manipulación de estas propiedades para la fabricación de materiales útiles para la aplicación dosimétrica y óptica.

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 Resumen histórico de la termoluminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno óptico que se origina cuando al incidir radiación sobre un material éste absorbe parte de su energía para después emitirse en forma de luz con una longitud de onda mayor que la longitud de onda incidente (McKeever, 1985). La luminiscencia se clasifica en fluorescencia y fosforescencia dependiendo del tiempo característico ( $\tau_c$ ) que dure la emisión de luz. Para la fluorescencia este tiempo normalmente es de  $\tau_c < 10^{-8}$  segundos y es independiente de la temperatura a la cual se irradia el material; en la fosforescencia  $\tau_c > 10^{-8}$  s. La luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL) se encuentra dentro de los fenómenos fosforescentes con  $\tau_c$  que va desde minutos hasta años y consiste en la emisión de luz de un material semiconductor o aislante cuando se le aplica calor.

El conocimiento del fenómeno de TL se tiene desde 1663, cuando Robert Boyle observó el resplandor de un diamante que había estado en contacto con su cuerpo. Después de esta experiencia estimuló la emisión de la luz utilizando el calor de una vela y otros dispositivos. En 1676 Elsholtz notó un efecto similar en materiales como las fluoritas. Las primeras explicaciones del fenómeno de TL consideraban al calor mismo como causante de la luminiscencia, sin embargo, en experimentos con cuarzo se demostró que la TL podría ser reactivada por la exposición del material a la luz, por lo que el calor sólo estimulaba la emisión de luz pero no era su causa. Posteriormente siguieron trabajos de Calloud, Becquerel y Alexander Herschel que reportaron luminiscencia en materiales como sulfatos de quinina, espato fluor y minerales extraterrestres cuando éstos se calentaban. En 1895 empieza formalmente la investigación de la TL con las publicaciones de Wiedemann y Schmidt. El uso de las fuentes de radiación y reactores



nucleares, sobre todo en proyectos militares, estableció las bases para una intensa investigación en la búsqueda de alternativas eficientes para la medición de la dosis de radiación a partir de 1940. La dosimetría basada en la termoluminiscencia (TLD) representó (y aún representa) una buena técnica para medir la cantidad de radiación a la cual se expone un material. A principios de los 50's se descubren la mayoría de los fósforos termoluminiscentes y se proponen como dosímetros a LiF, CaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>; para finales de esta década se muestra un especial interés en materiales como fluorita natural, LiBO<sub>3</sub>:Mn, CaF<sub>2</sub>:Dy, CaSO<sub>4</sub> y MgSiO<sub>4</sub>:Tb. En 1960 se disponen de nuevos materiales y una amplia variedad de sistemas comercializados. En la actualidad, los estudios sobre nuevos materiales, que sirvan como opción para fabricar un dosímetro termoluminiscente, continúan. Este trabajo presenta a los halogenuros alcalinos, específicamente a los cristales mixtos de KCl-KBr dopados con Europio, en diferentes composiciones, como un material termoluminiscente propuesto como dosímetro de radiación ultravioleta y  $\beta$ .

## 1.2 El proceso de luminiscencia

El fenómeno de TL se hace más claro cuando se comprende el proceso de luminiscencia que se presenta en los materiales.

La luminiscencia se explica en base al modelo de bandas de energía de un material cristalino. La solución a la ecuación de Schrödinger para electrones sujetos a un potencial periódico considera las energías del electrón situadas en zonas accesibles o permitidas, llamadas bandas de conducción y de valencia, aunque es posible que el electrón tome otros niveles de energía que se consideran no accesibles o no permitidos, es decir, se encuentran en la zona prohibida o gap de energía. La existencia de niveles no permitidos en esta zona se debe a la presencia de imperfecciones o defectos de la red cristalina. Tales defectos en un cristal iónico se

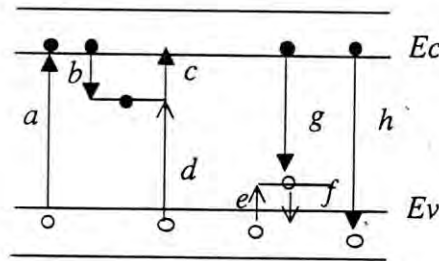
presentan a nivel atómico o macroscópico, los primeros, que son los de más trascendencia en este trabajo, son conocidos como defectos puntuales y entre ellos se encuentran los defectos intrínsecos: defecto de Schottky, de Frenkel, pares de vacancias e impurezas y centros de color (centros F). Las bandas de valencia y de conducción son estados extendidos o no localizados del cristal mientras que los estados de defectos están asociados con estados o niveles de energía bien localizados.

En los cristales halogenuros alcalinos durante el proceso en el que un electrón liberado de la banda de valencia viaja a través del cristal, éste puede ser atraído por el campo coulombiano de una vacancia de anión y “atraparse”, es decir, ya no participa en la conducción. La energía requerida para liberar al electrón de la trampa, es menor que aquella para liberar al electrón de la banda de valencia, resultando que la vacancia de anión tiene un nivel de energía localizado entre la banda de valencia y la de conducción. Un proceso similar ocurre con las vacancias de catión que atrapan huecos.

Para que se realice el proceso de luminiscencia debe darse un cambio en la ocupación de los estados de energía localizados, esto se efectúa a través de transiciones electrónicas de un estado de energía a otro (McKeever, 1985). Las transiciones posibles son las siguientes (ver figura 1): La transición *a*) se conoce como el proceso de ionización y resulta de la absorción de energía de una fuente externa, por ejemplo, radiativa. La energía excita al electrón de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia, de manera que se crea un par electrón-hueco que puede moverse libremente por sus respectivas bandas hasta que sean localizados en los defectos del cristal. Cuando sucede esto se dice que los electrones (transición *b*) o huecos (transición *e*) están atrapados. Los electrones y/o huecos permanecen atrapados hasta que se les da la suficiente energía para liberarlos de este estado, por medio de



excitaciones térmicas u ópticas (transiciones *c* y *f*) con lo cual pueden seguir moviéndose libremente a través del cristal. También puede suceder que los electrones o huecos libres se recombinen con portadores de carga de signo opuesto de manera directa (transición *h*) o indirectamente con portadores atrapados previamente (transiciones *d* y *g*). Si estos mecanismos de recombinación se acompañan con la emisión de luz (es decir, es radiativo) se da la luminiscencia.



**Figura 1.1** Transiciones electrónicas en semiconductores y aislantes: (a) ionización, (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación del electrón y el hueco, respectivamente; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. Los electrones y sus transiciones se representan con círculos y flechas con punta llenos. Los huecos y sus transiciones por círculos y flecha con punta vacíos. (McKeever, S. 1985).

### 1.3 Defectos en sólidos

La presencia de defectos o imperfecciones en el material es importante ya que hace más eficiente el proceso de termoluminiscencia como se verá más adelante. Según se mencionó anteriormente, entre los defectos microscópicos en un cristal iónico, tenemos al defecto de Schottky que consiste en un par de vacancias de iones positivo y negativo y el defecto de Frenkel consiste de un ion positivo intersticial y un ion positivo vacante. La concentración de defectos en semiconductores y aislantes, permiten las transiciones electrónicas en el gap de energía del

material provocando que los cristales transparentes tomen color. En la tabla 1.1 se listan algunos de los centros de color que pueden presentarse en halogenuros alcalinos. En especial, si un ion negativo ha dejado su sitio en la red cristalina, su ausencia actúa como una carga positiva que atrae un electrón. Un electrón atrapado en una vacancia de anión constituye un centro F. (Agulló-López, *et al*, 1988).

Centro	Descripción
F <sup>+</sup>	Una vacancia de ion halógeno. La excitación de la red cercana al centro F <sup>+</sup> produce la banda $\alpha$ .
F	Una vacancia de ion halógeno con un electrón atrapado. Una excitación de la red cercana a un centro F produce la banda $\beta$ . La absorción producida por transiciones del centro F a estados más altos originan las bandas de absorción K, L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> y L <sub>3</sub> .
F <sub>A</sub> , F <sub>B</sub>	Centros F asociados con uno o dos impurezas vecinas alcalino-metálicas.
F <sub>Z</sub>	Una variante del centro F con un ion divalente de metal vecino.
F' (F')	Una vacancia de ion halógeno con dos electrones atrapados.
F <sub>2</sub> (M)	Un par de centros F adyacentes.
F <sub>3</sub> (R)	Un arreglo triangular de tres centros F.
F <sub>4</sub> (N)	Cuatro centros F asociados.
F <sub>2</sub> ' (M'), F <sub>3</sub> ' (R'), F <sub>4</sub> ' (N')	Por analogía con el centro F los centros F <sub>2</sub> , F <sub>3</sub> o F <sub>4</sub> pueden atrapar un electrón adicional.
V <sub>K</sub>	Un hueco auto-atrapado en un par de iones halógenos.
H	Un hueco atrapado a lo largo de cuatro iones halógenos en tres sitios adyacentes de la red alineados a lo largo de <110>.
V <sub>4</sub>	Un halógeno di-intersticial alineado probablemente a lo largo de <111>.
H <sub>A</sub> , H <sub>B</sub>	Variantes del centro H adyacentes a iones de impureza alcalina.
I	Ion halógeno intersticial, X <sup>-</sup> .

**Tabla 1.1** Principales defectos en cristales halogenuros alcalinos. (Agulló-López, F. *et al*. 1988).



### 1.3.1 Efecto de la irradiación sobre cristales: producción de defectos

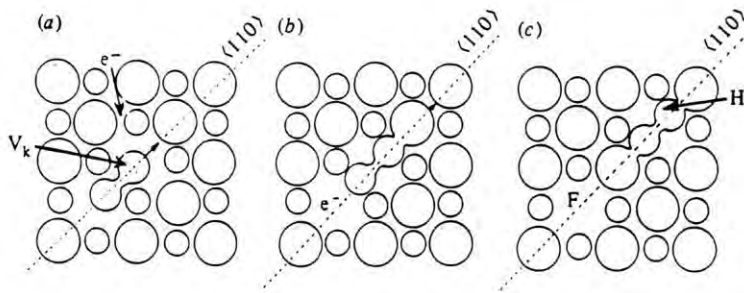
Cuando un material se expone a radiación ionizante o no ionizante, se efectúa un proceso en el cual se involucra un reacomodo de los portadores de carga. La irradiación con fotones de baja energía excita un par electrón-hueco (o excitón auto-atrapado). El hueco está localizado en dos iones halogenuros vecinos formando una molécula a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ . Los dos iones en esta molécula son desplazados de sus posiciones normales como un resultado de la absorción del excitón. A bajas temperaturas regresan a sus posiciones normales en la red vía la recombinación radiativa del electrón y el hueco, resultando en la emisión de luminiscencia. A temperaturas más altas la separación de los iones halogenuros es tal que, es posible la recombinación no radiativa. Bajo estas circunstancias la energía cinética es transferida a la red y da inicio una secuencia de desplazamiento a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ . (McKeever, 1985).

El desplazamiento del hueco a través de la red da como resultado la formación de un centro F en estado base al principio de la cadena de desplazamiento y la formación de un centro H al final de ésta. Antes de la relajación del excitón se puede apreciar una difusión del mismo. La relajación toma lugar probablemente cerca de los sitios de defectos.

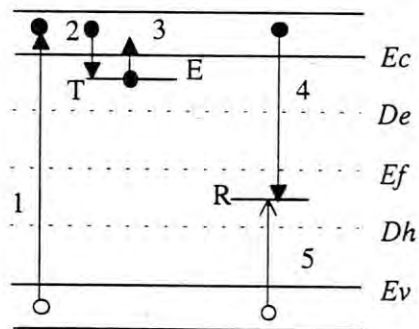
La secuencia de desplazamiento involucra el movimiento de una molécula  $X_2$  (centro  $V_K$ ) en un estado excitado, lo cual requiere una energía de activación pequeña (0.02 a 0.03 eV) tal que es posible la separación del centro F y H, la figura 1.2 muestra esta secuencia. Una vez separados, el centro H puede sufrir una difusión (con una energía de 1 eV) y formar un par F-H estable o puede sufrir una difusión hacia el centro F y recombinarse con la emisión de luminiscencia.

#### 1.4 Modelo de luminiscencia térmicamente estimulada (TL)

Como se mencionó en la sección 1.1 el fenómeno de TL es la emisión de luz cuando se estimula con energía térmica un material aislante o semiconductor. En el modelo más simple de TL se consideran solamente dos niveles de energía localizados en el material, uno situado entre el nivel inferior de la banda de conducción  $E_c$  (o de valencia  $E_v$ ) y un nivel límite  $D_e$  (o  $D_h$ ) del cristal y el otro situado entre  $D_e$  y  $D_h$  el primero actúa como una trampa (T) y el otro como un centro de recombinación (R) como se ve en la figura 1.3. En un estado de equilibrio, es decir, cuando el cristal no ha absorbido energía, el nivel localizado por encima del nivel de Fermi ( $E_f$ ) se encuentra vacío, esto lo convierte en una trampa potencial de electrones. Por otro lado, el centro de recombinación, al ubicarse por debajo del nivel de Fermi, se encuentra lleno de electrones, representando una trampa potencial de huecos. Como se mencionó anteriormente, cuando se absorbe una energía mayor que la del gap los electrones de la banda de valencia pasan hacia la banda de conducción formando pares de electrón-hueco (transición 1). Los portadores libres pueden recombinarse, ser atrapados o permanecer libres en sus respectivas bandas de energía. Si los portadores se recombinan la probabilidad de que lo hagan indirectamente es mayor que la recombinación directa, y para que esto suceda, los huecos deben ser previamente capturados por los centros (transición 5). La recombinación se produce mediante la aniquilación de los electrones libres y los huecos atrapados (transición 4), si esta transición es radiativa se observa la emisión de luz. Los electrones son estimulados térmicamente (dentro) de sus trampas de tal manera que deben adquirir una energía del orden de la profundidad de la trampa para liberarse. La emisión de luz debido a la estimulación térmica se representa con una curva característica para cada material y más específicamente para cada conjunto de defectos.



**Figura 1.2** (a) Un hueco auto-atrapado (centro  $V_k$ ) y un electrón libre después de la irradiación. (b) Disociación del excitón auto-atrapado. La molécula  $X_2$  viaja en la dirección  $\langle 110 \rangle$  siguiendo una recombinación no radiativa del  $e^-$  y  $V_k$ . (c) El centro H se forma a una distancia del centro F. (McKeever, S. 1985).



**Figura 1.3** Modelo de dos niveles para la termoluminiscencia. Transiciones permitidas: (1) ionización; (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica; (4) recombinación radiativa y la emisión de luz. Los electrones y sus transiciones se representan con círculos y flechas con punta llenos. Los huecos y sus transiciones por círculos y flecha con punta vacíos. (McKeever, S. 1985).

### 1.4.1 Modelo de Randall y Wilkins

La explicación del comportamiento de la curva de termoluminiscencia involucra modelos en los que se considera el reatrapamiento de electrones y en los que éste no tiene relevancia. Uno



de los primeros modelos fenomenológicos para explicar la TL fue el propuesto por Randall y Wilkins (1945), el cual se basaba en las suposiciones siguientes: (Horowitz, *et al*, 1995)

a) Los electrones situados en las trampas tienen una distribución de Maxwell de energías térmicas, por lo que la probabilidad de que el electrón se escape de la trampa de profundidad  $E$  a una temperatura  $T$ , está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.1)$$

$s$  representa el factor de frecuencia.

b) Una vez que el electrón se ha liberado de su trampa pasa a la banda de conducción. En este punto se considera que la probabilidad de reatrapamiento es despreciable. Por lo que la razón de suministro de electrones a los centros luminiscentes puede expresarse como:

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.2)$$

donde  $n$  es el número de electrones en las trampas en el tiempo  $t$ .

c) Todas o una fracción constante de las cargas liberadas encuentran su camino hacia los centros luminiscentes de recombinación.

d) El tiempo de vida de los electrones en la banda de conducción es corta, es decir, no hay acumulación de carga en la banda de conducción.

e) La eficiencia de la luminiscencia de los centros de recombinación es independiente de la temperatura, por lo que la intensidad de TL,  $I(t)$ , es proporcional a la razón de suministro de electrones a los centros luminiscentes:

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt}\right) = -cns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.3)$$

En el caso de proporcionar un calentamiento lineal  $T = T_0 + \beta t$  donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  es la razón de calentamiento ( $K s^{-1}$ ) se obtiene



$$I(T) = c s n_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \exp\left[\left(\frac{-s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k T'}\right) dT'\right] \quad (1.4)$$

Debe notarse que este modelo describe un pico simple de TL, y que además es el que se utilizará para la descripción de los aspectos cualitativos de las curvas de TL en el presente trabajo.

## 1.5 Aplicaciones de la TL: dosimetría termoluminiscente

La dosimetría termoluminiscente es uno de los usos más comunes de la TL ya que permite medir cuantitativamente la cantidad de radiación a la cual fue expuesto un material. La base para este tipo de mediciones radica en el hecho de que el número de portadores de cargas atrapados en los niveles localizados es proporcional a la energía absorbida de la radiación y a la concentración de los niveles localizados o trampas. Si esta concentración se mantiene constante, el número de cargas atrapadas, y por lo tanto la dosis absorbida por el material, se mide por la luz emitida durante la termoluminiscencia.

El material a utilizar para la producción de un dosímetro debe presentar ciertas propiedades como: una respuesta lineal de la intensidad de TL a la dosis de radiación, rango de la dosis adecuado, una respuesta de TL proporcional a la energía, reproducibilidad, estabilidad de la información almacenada, isotropía, efectos mínimos del ambiente sobre el dosímetro, entre otras. A continuación se detallan algunas de estas propiedades.

### 1.5.1 Respuesta de la dosis y la energía

La característica más importante y deseable en un detector TLD es que exhiba una relación lineal entre la intensidad de termoluminiscencia y la dosis absorbida, ya que de esta

manera se facilita la lectura y la calibración en una forma simple y directa de esta última. La mayoría de los materiales termoluminiscentes muestran un crecimiento no lineal de la intensidad de TL en ciertos rangos de exposición o dosis. Estos comportamientos pueden ser supralineales y sublineales que aproximándose a la saturación, pueden conducir a problemas de lecturas de baja y sobre estimación de la dosis respectivamente. La presencia de regiones no lineales en la curva de respuesta de la dosis de un detector no impide absolutamente su uso en TLD, ya que es posible utilizarlos siempre y cuando se realice una calibración cuidadosa para corregir lecturas erróneas de la señal de TL. La corrección de algunos factores y errores podría ser muy grande cuando el dosímetro se usa en una región sublineal a medida que se aproxima a la saturación. La supralinealidad y la saturación pueden afectarse por exposición previa a la radiación y/o por tratamientos térmicos, tal que el reuso del dosímetro pudiera exhibir diferentes respuestas a iguales dosis de radiación. Adicionalmente debe considerarse en forma muy cuidadosa que el detector de radiación tenga una respuesta independiente de la razón de la dosis.

### **1.5.2 Fading y estabilidad**

Estas propiedades permiten discriminar entre varios dosímetros TLD, ya que se debe estimar la estabilidad de la señal en el ambiente en el cual está operando el dosímetro, esto debido a que las cargas atrapadas en el material (responsables de los fenómenos luminiscentes) pueden perderse antes de la lectura por calor (fading térmico), por luz (fading óptico) o por cualquier otro medio (fading anómalo).

En el fading térmico el punto principal es que si la profundidad de la trampa E es demasiado pequeña (la energía que transmite un ambiente a 25 °C es de 0.002 eV) entonces ocurrirá un desvanecimiento severo en la señal durante la irradiación y entre la irradiación y la

lectura. Para propósitos dosimétricos se desea que la curva del detector presente un pico alrededor de 200-250 °C, rango en el cual se asegura que la profundidad de la trampa es lo suficientemente grande ( $E > kT$ ) de tal forma que no se vacían las trampas apreciablemente, pero también es lo suficientemente baja para que la interferencia de la señal del cuerpo negro sea despreciable, ya que como anteriormente se mencionó, la pérdida de la señal puede deberse al vaciamiento de las trampas o a reacciones entre los defectos.

El fading óptico surge cuando el dosímetro se expone a la luz del sol, lámparas fluorescentes, o a otras fuentes de luz artificial, ya que puede perder parte de su señal por la estimulación de las cargas atrapadas por fotones. En aplicaciones dosimétricas un material es puesto a prueba normalmente por la exposición de una muestra irradiada a una fuente de luz de longitud de onda conocida (o espectro) y después de un tiempo se compara su señal de TL con aquella de una muestra similar mantenida en la oscuridad.

Se puede obtener una baja estimación de la dosis si la señal decae anómalamente. El fading anómalo es mucho más difícil de detectar que el fading térmico u óptico ya que ocurre más lentamente y por causas no identificadas plenamente.

### **1.5.3 Procedimiento de templado**

Las propiedades que debe presentar un buen dosímetro pueden alterarse debido a pre-tratamientos térmicos a los que son sometidos. El templado puede cambiar la distribución de defectos de alguna muestra y alterar su sensibilidad. El tratamiento de calor puede provocar, en los espectros de TL, la aparición de grandes picos y/o disminuirlos.

El procedimiento de templado tiene el efecto de re-establecer el equilibrio de defectos para cada irradiación, permitiendo así una forma de reuso del material. Siguiendo el mismo

procedimiento de templado se pueden obtener las mismas propiedades dosimétricas para un material.

#### 1.5.4 Otros factores

Existen otros factores que deben considerarse en el material para poder aplicarlo como dosímetro termoluminiscente, entre ellos están los factores ambientales, el material no debe sufrir cambios físicos, químicos o debidos a la humedad o a agentes corrosivos, estos factores provocan en la termoluminiscencia una señal espuria originada por una transferencia de las trampas profundas a las trampas de dosimetría, la tribotermoluminiscencia, quimioluminiscencia, o la termoluminiscencia originada por las cargas electrostáticas; también los factores como la autodosis o autoirradiación puede limitar el uso del material dosimétrico para aplicaciones ambientales, ya que se requieren detección de niveles bajos y largos tiempos de exposición. Por otro lado se consideran también las inhomogeneidades físico-químicas presentes en el lote del cristal donde son obtenidas las muestras.

#### 1.6 Unidades involucradas en la medición de dosis

La intensidad de termoluminiscencia emitida de un material es proporcional a la cantidad de energía inicialmente absorbida por el material.

La dosis absorbida es el cociente de  $d\varepsilon$  entre  $dm$ ; donde  $d\varepsilon$  es la energía promedio depositada por la radiación ionizante en un elemento de materia de masa  $dm$ .

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm} \quad 1.5$$



Las unidades para la descripción cuantitativa de la radiación están basadas en los siguientes aspectos (Melissinos, 1966): (a) El número de cuantos de la radiación particular o (b) Los efectos producidos por la radiación tal como la ionización o daño biológico. En el primer grupo se incluye a:

1. El Curie, que se define como  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones/seg. (aplicable en el caso de fuente radiactiva); esto es la actividad de 1 g de radio en equilibrio con sus productos de decaimiento.
2. Flux, que se define como el número de cuantos incidentes en  $1 \text{ cm}^2/\text{seg}$ ; se aplica principalmente a haces de partículas (neutrones), aunque también se utiliza para especificar la intensidad de la fuente radiactiva.

En el segundo grupo se incluye:

3. El roentgen, definido como la cantidad de radiación gama que pierde en el aire 78 ergs/g.
4. El rad definido como la cantidad de radiación que deposita (pierde) 100 ergs en cada gramo de tejido cuando lo atraviesa.
5. El rem (roentgen equivalent man), definido como la cantidad de radiación que, cuando se absorbe por el hombre, producirá los mismos efectos biológicos como la absorción de 1 roentgen de rayos X o radiación gama. El rem se define como:

$$(\text{número de rem}) = (\text{número de rad}) \times \text{RBE}$$

donde RBE (por sus siglas en inglés) es la efectividad biológica relativa y puede ser diferente para cada tipo de radiación. En el sistema internacional (SI) la dosis absorbida se mide en J/Kg, pero es más común expresarla en gray (Gy) y se tiene que:

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$$

$$\text{rad} = 100 \text{ erg/g}$$

Es importante remarcar que en el desarrollo del presente trabajo de investigación las dosis utilizadas serán expresadas en Gy o en rads cuando resulte apropiado.

Otra de las cantidades utilizadas en la medición de la dosis de radiación es la dosis equivalente H que se define como el producto de Q y D en un punto en el tejido donde D es la dosis absorbida definida anteriormente y Q es el factor de calidad en ese punto (Oberhofer, *et al*, 1995), entonces:

$$H = Q D \quad 1.6$$

En el SI la unidad es el  $J \text{ kg}^{-1}$  definido como sievert (Sv). La razón de la dosis equivalente es el incremento de la dosis equivalente en un intervalo de tiempo. El factor de calidad en un punto del tejido está dado por:

$$Q = \frac{1}{D} \int_L Q(L) D_L dL \quad 1.7$$

El factor de calidad depende de la localización en el cuerpo y de su orientación en el campo de radiación. En un punto de un cuerpo irradiado, Q puede determinarse a partir de la cantidad  $D_L$  que es la distribución espectral en términos de L de la dosis absorbida en el punto, así como de la relación funcional Q(L).

La transferencia lineal de energía (L) de un material por una partícula cargada, es la razón del promedio de energía perdida por la partícula debido a colisiones con electrones, durante una distancia dl:

$$L = \frac{dE}{dl} \quad 1.8$$

La dosis equivalente, H, en un punto está dada por:

$$H = \int_L Q(L) D_L dL \quad 1.9$$

donde Q(L) es el factor de calidad para partículas con transferencia lineal de energía L.

## 2. CARACTERÍSTICAS TERMOLUMINISCENTES DE MATERIALES HALOGENUROS ALCALINOS

### 2.1 Dosímetros de radiación ultravioleta

El interés de la comunidad médica hacia los efectos de la exposición de la población a bajas y altas dosis de radiación ultravioleta (UV), así como el empleo de sustancias que dañan y amenazan la destrucción de la capa de ozono atmosférica, entre otros, han originado una amplia investigación en la búsqueda de materiales susceptibles para la construcción de dosímetros capaces de medir los niveles de este tipo de radiación.

Algunos materiales como las películas de polisulfonas y otros a base de tungstato de magnesio, se han propuesto y utilizado como dosímetros de radiación ultravioleta (Aguirre de Cárcer, *et al*, 1993). El funcionamiento del primer dosímetro se basa en el cambio de la densidad óptica del material después de exponerse a esta radiación y el segundo en la excitación de la luminiscencia del tungstato de magnesio en el rango de 290-330 nm. Aunque directos, estos dos métodos fallan cuando se trata de medir radiación UV de 280 nm y de menores longitudes de onda, es decir, la región actínica. Esta peculiar deficiencia dosimétrica ha motivado el análisis de otros materiales que complementen esta región importante en el contexto ecológico y de la salud.

Actualmente existen investigaciones dirigidas hacia la aplicabilidad de materiales tales como  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  y vidrios, entre otros, en detectores y dosímetros de radiación ultravioleta.

En especial se considera un material, que se produce a base de una combinación de un vidrio poroso (vycor) con incrustaciones de nanocristales de ZnS y iones de cobre, llamado SDV por sus siglas en inglés (Semiconductor-doped Vycor) como dosímetro de radiación ultravioleta,

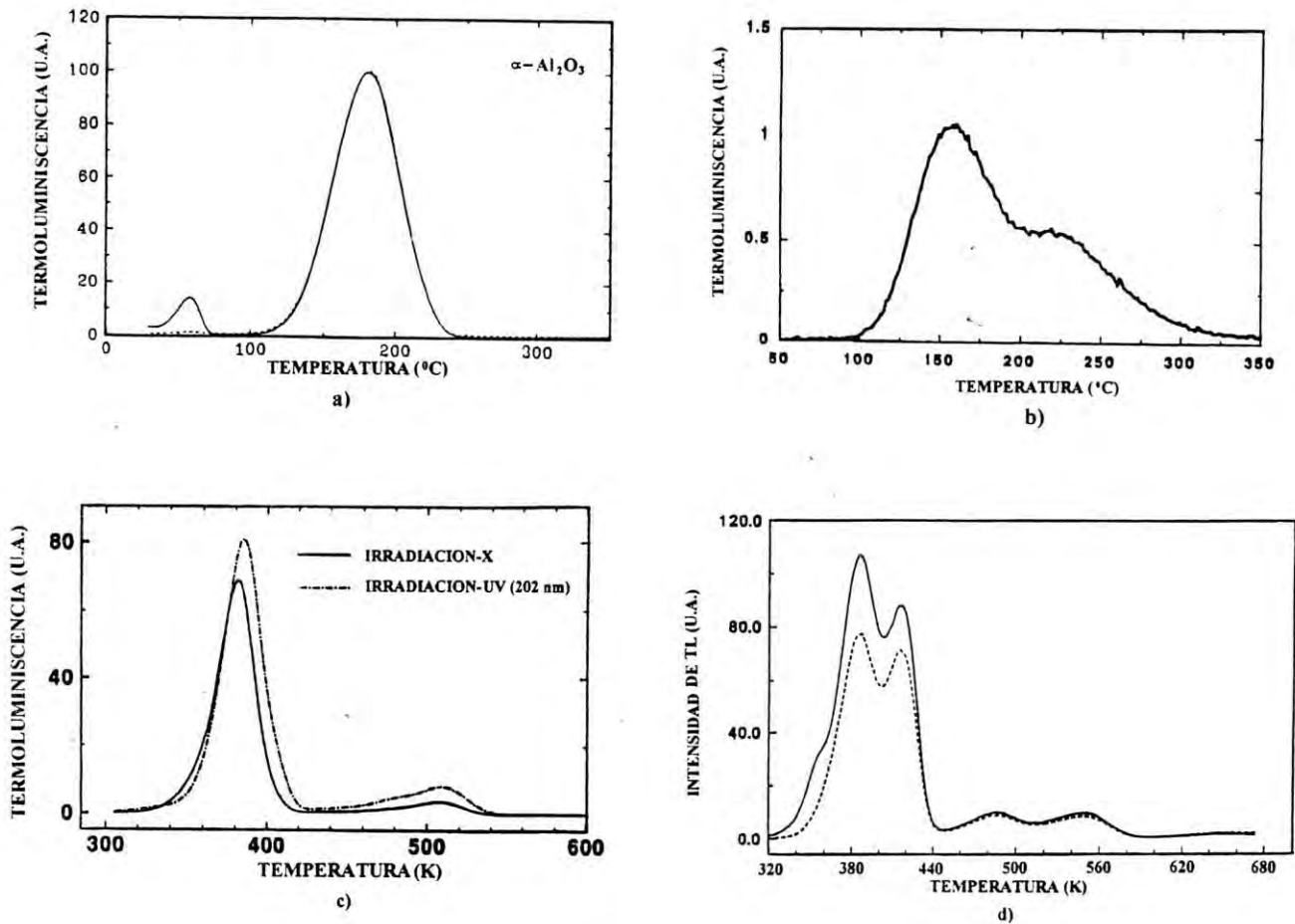


específicamente la correspondiente a UV-C (Justus, *et al*, 1995). El análisis de SDV revela que la curva característica de TL consta de dos picos situados en 160 y 220 °C (ver figura 2.1b), ya sea irradiándolo con UV o con radiación  $\gamma$ , presentando en esta última una intensidad de TL mucho mayor. Por otro lado, la dependencia de la respuesta de TL a la dosis de irradiación, dió un comportamiento lineal para dosis bajas y sublineal para dosis altas de radiación UV. El comportamiento del fading en este material se observó similar a otros fósforos sugiriendo la utilización del SDV para aplicaciones dosimétricas que requieran tiempos de almacenamiento de días o semanas. La sensibilidad de TL del SVD a la radiación ultravioleta está relacionada a las dimensiones nanométricas del fósforo vítreo, ya que los dopantes nanocristalinos y los espacios de tamaños nanométricos del vidrio poroso proveen de una gran superficie disponible para la interacción con la luz UV.

El  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C (TLD 500 K) es otro material que se ha estudiado como dosímetro de radiación ultravioleta ya sea proveniente de una lámpara (Pérez-Salas, *et al*, 1993) o de la luz solar (Muñoz, *et al*, 1997). Las características termoluminiscentes de este material permiten sugerirlo como un eficiente dosímetro y detector personal y ambiental de radiación. La curva de TL presenta picos en 58 y 184 °C según se observa en la figura 2.1a, el segundo con mayor estabilidad y bajo fading. El espectro de excitación de TL presenta un máximo correspondiente a la longitud de onda de 220 nm. El espectro de absorción óptica para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C presenta dos bandas centradas en 205 y 260 nm, coincidiendo con aquellas que se presentan cuando este material es irradiado con electrones. Estas bandas se explican en términos de las transiciones electrónicas del centro F (205 nm) y centro F<sup>+</sup> (230, 260 nm), A<sub>1g</sub> → T<sub>1u</sub> y <sup>1</sup>S → <sup>1</sup>P ( <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1u</sub>) respectivamente. De igual forma se analizó la respuesta de la señal de TL con la dosis de irradiación. Las medidas se tomaron utilizando una luz de excitación correspondiente a 240 nm,



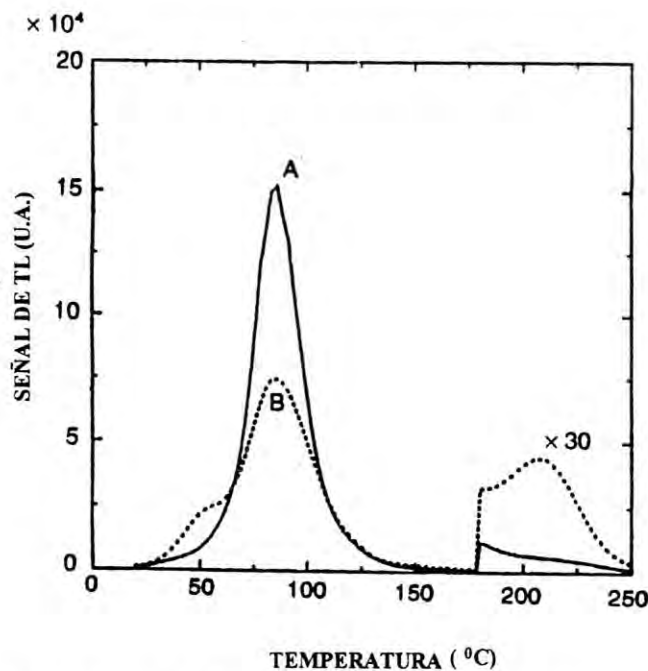
notando un comportamiento lineal conforme se incrementaba la dosis, así mismo se pudo observar una reproducibilidad del 2% para estas medidas.



**Figura 2.1.** Curvas de termoluminiscencia para cristales de: a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Pérez-Salas, *et al.*, 1993) b) material vítreo (vycor) (Justus, *et al.*, 1995) c)  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  (Pérez-Salas, *et al.*, 1996) d)  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  (Aceves, *et al.*, 1994).

Las características termoluminiscentes para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  no varían mucho cuando se expone a la luz solar (Muñoz, *et al.*, 1997). En este caso, la curva de TL presenta un pico situado en  $180^\circ\text{C}$ , desapareciendo el pico localizado en  $58^\circ\text{C}$  que está presente cuando se irradia el cristal

con luz proveniente de una lámpara. Este pico de TL no presenta fading. El espectro de excitación de TL presenta diferencias en cuanto a la posición del máximo, que en este caso es para la longitud de onda de 313 nm. En el espectro de absorción óptica se aprecia una banda principal en el rango de 230 a 260 nm, que corresponde al centro  $F^+$ . Esta diferencia en la posición de los picos de excitación de TL, se explica considerando la composición espectral para cada una de las fuentes de luz ultravioleta (lámpara de Xe y luz solar). Los análisis de sensibilidad y reproducibilidad consideran que la activación del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  bajo exposición solar es tal que bastan sólo unos segundos para obtener la señal de TL, y las lecturas de TL, de un conjunto de diferentes muestras bajo las mismas condiciones, coinciden en un 3% de desviación estándar del valor promedio. De lo anterior se puede ver que, debido a las condiciones de reproducibilidad, alta sensibilidad, bajo fading, se tiene un dosímetro de radiación ultravioleta a base de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , adecuado para monitorear la región UV-B en el ambiente.



**Figura 2.2.** Curvas de TL de fósforos de  $\text{ZrO}_2\text{:Zn}$ . Curva A, muestras no mezcladas. Curva B, muestras mezcladas. La razón de calentamiento  $15\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ .

En la dosimetría termoluminiscente existen métodos para aumentar la sensibilidad de un dosímetro de radiación ultravioleta ya sea preirradiando el material con dosis altas de radiación ionizante o aplicando un tratamiento térmico parcial al material. Existen fósforos tales como  $Gd_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZrO_2:Zn$  y  $ZrO_2:Er$  a los que agregándoles una pequeña cantidad de LiF aumentan su respuesta de TL cuando se les expone a radiación ultravioleta (Ching-Shen, *et al*, 1996). Estos materiales, ya sea mezclados o no con LiF, sintetizados a diferentes temperaturas del rango de 1000 a 1500 °C presentan esa característica cuando se irradian con luz de 302 nm. En la mezcla de  $Gd_2O_3:Eu$  y LiF, se observa un aumento considerable de la intensidad de TL del pico situado en el rango de altas temperaturas, específicamente a 345 °C. Esto se debe a que la presencia de LiF propicia que  $Eu_2O_3$  se incorpore de forma más completa al  $Gd_2O_3$ , incrementando el número de iones de Eu, que representan los centros de recombinación. Esto sucede para las diferentes temperaturas (1000 a 1500 °C) utilizadas al momento de sintetizar la mezcla de LiF y  $Gd_2O_3:Eu$ . En la mezcla de  $Y_2O_3:Eu$  y LiF no se provocan cambios significativos en la intensidad de TL del pico de alta temperatura cuando se utilizan temperaturas de sintetización de 1000 a 1500 °C. En este caso, la respuesta de TL es mayor comparada con las muestras de este mismo material pero sin mezclar LiF. Por otro lado, la intensidad de TL aumenta cuando se incrementa la temperatura de sintetización del material, sin mezclar LiF, lo que significa que las temperaturas mayores de sintetización proveen más energía para propiciar la incorporación de  $Eu_2O_3$  en  $Y_2O_3$ . De igual forma, los iones de Eu representan los centros de recombinación que en el caso de  $Gd_2O_3:Eu$ . Para muestras de  $ZrO_2:Zn$  mezcladas con LiF (mostrado en la figura 2.2), se observa una reducción del pico de TL situado en 85 °C y un incremento en aquel situado en 205 °C, en  $ZrO_2:Er$  se presenta una disminución de la intensidad de los picos de TL. En este caso, la presencia de LiF, disminuye la razón de la fase monoclinica a



la fase mixta, reduciendo el número de centros de recombinación que reduce el pico en 85 °C. La mezcla de LiF, también propicia la formación asimétrica del arreglo de oxígeno y aumenta el número de trampas para el pico de 205 °C. En base a lo anterior se puede decir que el efecto de LiF en todos los fósforos consiste en cambiar la intensidad de la TL pero no la posición de estos picos.

En la búsqueda de materiales dosimétricos para medir la radiación se hizo un estudio de los halogenuros alcalinos dopados con europio, especialmente NaCl:Eu<sup>2+</sup>, revelando que este material podría resultar un buen dosímetro selectivo de radiación ultravioleta en la región actínica (Aguirre de Cárcer, *et al*, 1991). Las propiedades termoluminiscentes de este material garantizan la medida de la radiación en el rango de 200 a 300 nm. En más detalle, las características que avalan lo anterior son, entre otras (España, *et al*, 1992):

a) El espectro de TL con dos picos centrados en el rango de 100 a 400 °C independientes de las longitudes de onda de irradiación (200-300 nm), además, el espectro de TL presenta tres picos centrados en el rango de 100 a 500 °C cuando es expuesto a la luz solar.

b) El espectro de emisión presenta una banda en 470 nm, característica de la emisión del Eu<sup>2+</sup>.

c) El espectro de excitación de TL con un pico máximo en 240 nm cuando es irradiado con longitudes de onda en este rango, que coincide con la banda de absorción de alta energía asociada al Eu<sup>2+</sup>.

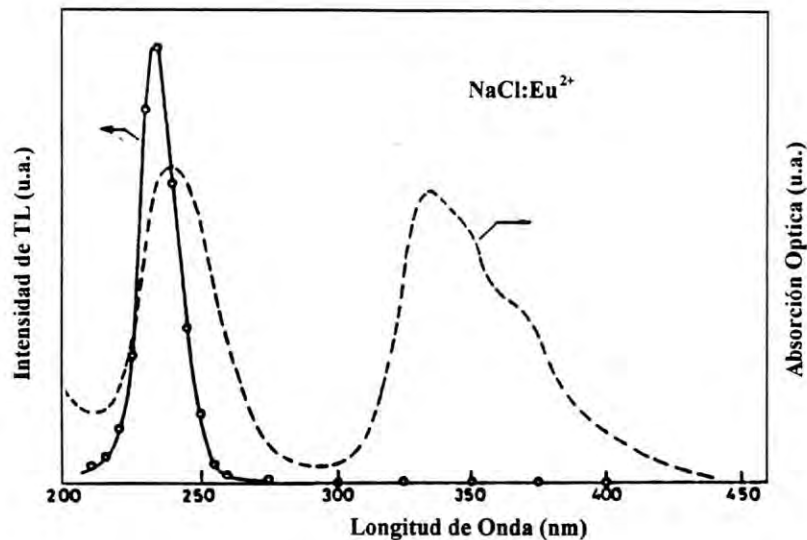
d) La sensibilidad de muestras de NaCl:Eu<sup>2+</sup> irradiadas con UV presenta un valor de 0.2  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  para una longitud de onda de 240 nm correspondiente al pico de excitación de TL. Cuando el material es expuesto a la luz solar se observa una señal en el espectro de TL muy clara, lo que da una idea de la alta sensibilidad.

e) En  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$  la respuesta del tiempo de exposición a la radiación y la intensidad de TL total integrada es lineal para el pico situado en  $130^\circ\text{C}$  de la curva de TL irradiado a  $250\text{ nm}$  y con luz solar.

f) La reproducibilidad de las medidas es muy grande cuando se hace un templado de  $500^\circ\text{C}$  por 10 minutos previos a la irradiación para este material.

d) El desvanecimiento (fading) puede ser muy alto debido al pico en  $130^\circ\text{C}$  de muestras irradiadas con  $250\text{ nm}$  por 5 segundos. Aunque representa una desventaja, ésta se puede disminuir si las medidas se toman con pocas horas después de la irradiación.

En la figura 2.3 se muestra el espectro de excitación de termoluminiscencia y el espectro de absorción para el  $\text{NaCl}$  contaminado con europio.



**Figura 2.3** Espectro de excitación de termoluminiscencia (línea continua) y espectro de absorción (línea punteada) correspondiente a  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$ . (Aguirre de Cárcer, *et al*, 1991).

## 2.2 Propiedades dosimétricas del NaCl:Eu<sup>2+</sup> bajo radiación UV, $\alpha$ , $\beta$ y rayos X

Como en el caso de NaCl:Eu<sup>2+</sup> irradiado con luz ultravioleta en el rango de 200 a 300 nm, las características termoluminiscentes para este material expuesto a radiación ionizante lo hacen un buen candidato para dosímetro de este tipo de radiación. Las curvas de TL bajo radiación ionizante y no ionizante son muy similares, presentan dos picos definidos en 100 y 225 °C. Cuando el material se irradia con UV se muestra el primer pico más intenso, para radiaciones ionizantes el pico que más destaca es el situado a 225 °C. El cambio de las alturas de los picos se relaciona con la cantidad de daños producidos dependiendo de la fuente de radiación utilizada, observándose que para la radiación ultravioleta ésta no es lo suficientemente energética para producir daños en el cristal, mientras que, en la radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  y X, se producen daños con la aparición de centros de color F, V<sub>K</sub>, etc. (Aguirre de Cárcer, *et al*, 1993).

En cuanto a la intensidad de TL total integrada, ésta sigue una buena relación lineal con la dosis de radiación para cristales que se exponen a radiación ionizante y no ionizante.

La sensibilidad límite en este material es de 0.2  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  para  $\lambda=250$  nm, 1 mGy para radiación  $\beta$  y 0.5 mGy para radiación  $\alpha$ .

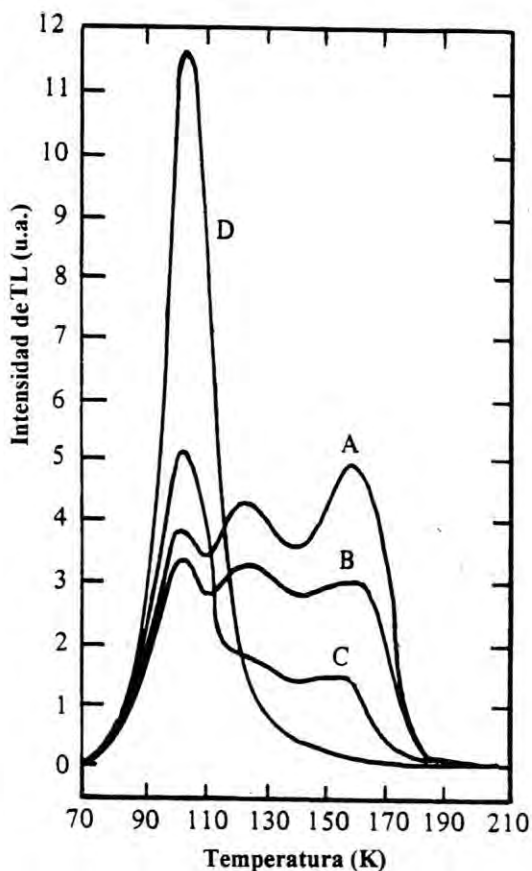
Estas características sugieren al NaCl:Eu<sup>2+</sup> como un material dosimétrico para radiación en la región actínica, así como radiación ionizante  $\alpha$ ,  $\beta$  y X.

## 2.3 KBr puro y contaminado con europio divalente

Dentro de los halogenuros alcalinos, existen otros materiales que presentan similares características termoluminiscentes cuando se exponen a radiación ionizante y no ionizante tanto a bajas temperaturas, como ambiente, entre ellos se encuentra el KBr puro y KBr contaminado con europio. Las características termoluminiscentes, junto con las propiedades ópticas, pueden



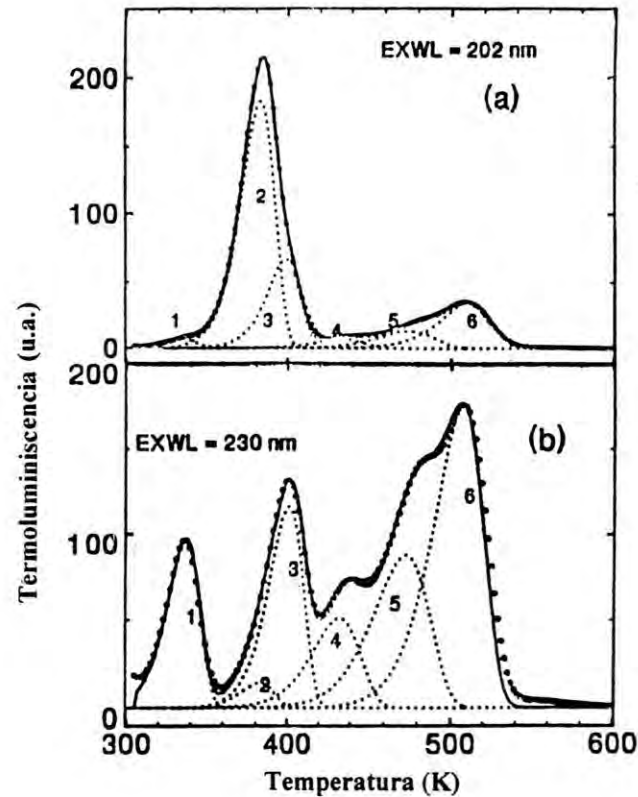
brindar información sobre la producción de defectos cuando se irradia el material con los tipos de radiación mencionados anteriormente, así como las propiedades dosimétricas del cristal.



**Figura 2.4** Termoluminiscencia de KBr irradiado con UV a 80 K con luz de A) 187 nm, B)188.5 nm, C)192 nm, D)203 nm. (Kristianpoller, *et al*, 1970).

En la figura 2.4 se presenta las curvas características de TL para diferentes excitaciones de longitudes de onda 187 nm, 188.5 nm, 192 nm y 203 nm. En el espectro de excitación termoluminiscente de KBr cuando se excita con radiación ultravioleta a 80 K, se observa que aparecen dos máximos alrededor de 187 y 203 nm. La comparación de este espectro con el espectro de absorción de cristales de KBr muestra que el máximo de excitación localizado en 203 nm coincide con la banda  $\alpha$ . Este hecho apoya la idea de que un mecanismo excitónico es

responsable para la creación de defectos en la vecindad de una vacancia preexistente (Kristianpoller, *et al*, 1970). Además, el pico en 103 K muestra una dependencia de la dosis lineal cuando se excita con radiación en la banda  $\alpha$ , concluyendo que no hay creación de vacancias de anión adicionales por este proceso de excitación.



**Figura 2.5** Curvas de TL después de 120 s de irradiación con luz de (a) 202 nm y (b) 230 nm. Las curvas punteadas con ajustes. Los datos experimentales se representan con círculos. (Pérez-Salas, *et al*, 1996).

Las propiedades termoluminiscentes de este material, sólo que contaminado con europio en concentración al 0.1%, muestran que puede ser un buen dosímetro para radiación  $\gamma$  (Buenfil, *et al*, 1992). Las características termoluminiscentes se obtienen al irradiar muestras de KBr:Eu (0.1%), con rayos  $\gamma$  procedentes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  y tratados térmicamente a 450 °C por 1 hr.

previo a la irradiación. Este cristal muestra en su curva de TL picos situados en 100 °C y entre 160 y 200 °C, resultando ser más intenso el primero. El comportamiento de la intensidad de TL integrada con la dosis de irradiación  $\gamma$  en el rango de 0.03 cGy a 30 cGy, es lineal hasta dosis de 10 cGy, considerando al pico en 100 °C como el responsable de esta respuesta. En cuanto a la sensibilidad, ésta se incrementa aproximadamente 100 veces más comparada con los dosímetros comerciales (TLD-100).

A temperatura ambiente, las medidas de TL realizadas en cristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  irradiados con luz ultravioleta con longitudes de onda mayores de 200 nm indican que la radiación UV de baja energía induce la formación de pares electrón-hueco en estos cristales (Pérez-Salas, *et al*, 1996). Aparentemente, los huecos libres son capturados por diferentes tipos de trampas. En particular, la intensidad del pico a 383 K (ver figura 2.5) disminuye drásticamente cuando las longitudes de irradiación se incrementan de 200 a 212 nm, mostrando que la eficiencia en el llenado de las trampas de este tipo dependen fuertemente de la energía de irradiación. La formación de pares electrón-hueco parece evidente, ya que el espectro de absorción óptica obtenido muestra claramente la formación de la banda de absorción F después de irradiar el material con luz de 202 nm, así como también, de rayos X, indicando que las trampas electrónicas son vacancias de anión que origina la formación de centros F lejos de los dipolos impureza  $\text{Eu}^{2+}$ -vacancia de catión. Si un centro F fuera creado cerca de un dipolo I-V, podría ser un centro F perturbado por la presencia de los dipolos produciendo en consecuencia la banda de absorción característica del  $F_2$ . En mediciones con  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  a 10 K no se han detectado centros  $F_2$ , lo cual no ha sido el caso para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

En la dosimetría termoluminiscente, como se mencionó en la sección 2.1, se puede aumentar la sensibilidad de un material a la radiación no ionizante. En el caso de LiF al agregar



impurezas de Mg, aumenta la respuesta de TL a la dosis de irradiación. Con el fin de saber si sucedía lo mismo en el caso de KBr:Eu, se agregaron diferentes concentraciones de Mg (0%, 0.01% y 0.001%) y se sometieron a diferentes tratamientos térmicos (550 °C por 1 hr. y 450 °C a 550 °C por 1 hr.) exponiendo estos cristales bajo radiación ultravioleta de 254 nm. (Buenfil, *et al*, 1997). En el análisis consistió en obtener la sensibilidad y reproducibilidad de las muestras de KBr:Eu de diferentes concentraciones de Mg a la radiación no ionizante, considerando la sensibilidad como la razón entre la señal de TL antes y después del tratamiento térmico. En este sentido, entre las muestras de diferentes concentraciones de Mg, el cristal que mostró una mejor sensibilidad es la correspondiente a la concentración de 0.001% de Mg, con una buena reproducibilidad. En cuanto a la respuesta de la TL a la dosis de radiación, medida en términos de la energía del flujo de radiación ultravioleta, se encontró que presenta un comportamiento lineal para energías menores a 150 J/m<sup>2</sup>, en los picos situados en 188 y 257 °C.

#### **2.4 KCl:Eu<sup>2+</sup> irradiado con UV y rayos X.**

Según la investigación de Aceves, *et al* (1994) los defectos inducidos en KCl contaminado con europio, cuando se irradia el material con luz de 250 nm y rayos X a temperatura ambiente, corresponden a centros F y F<sub>2</sub>. Aunque es posible que la radiación no ionizante no sea lo suficientemente energética para producir daños en el material, las curvas de TL para estos tipos de irradiación muestran características similares. La curva de TL se muestra en la figura 2.1d.

La información del material que se obtiene por medio de su espectro de absorción y la curva de TL cuando es irradiado con rayos X, permiten asociar la clase de defectos que se inducen con este tipo de radiación. El espectro de absorción óptica para KCl:Eu<sup>2+</sup> irradiado por

20 minutos con rayos X, muestra tres bandas localizadas en 243 y 343 nm debidas a la absorción del europio divalente, la tercera banda está localizada en 560 nm que envuelve a dos más atribuida a centros F y F<sub>2</sub>. La curva de TL excitada con rayos X, muestra algunos picos localizados en 395 y 487 K y otros de menor intensidad en 563 y 644 K. Cuando se realiza un blanqueo térmico, es decir se calienta el cristal para lograr la recombinación de algunos defectos y la desaparición consecuente de bandas de baja temperatura, de los picos de TL de baja temperatura, y se fotoestimula con luz F, se observa una disminución en el pico de alta temperatura y una reaparición de los de baja temperatura.

En el mismo material pero irradiado con luz UV de 250 nm, la curva de TL presenta picos localizados en tres regiones: en la primera región se tienen picos en 353, 381 y 413 K, en otra de las regiones sobresale un pico en 487 K y en la última región se observan picos en el intervalo de temperaturas de 530 a 673 K. Cuando se blanquean los picos de baja temperatura y se fotoestimula con luz F, se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente, por lo que puede decirse que la presencia de centros F se induce con este tipo de radiación pero que son un poco más difíciles de observar, además es probable la participación de centros F<sub>2</sub>.

## **2.5 Densidad de defectos en cristales mixtos KCl-KBr**

Según investigaciones realizadas por Smakula, *et al* (1962), los cristales mixtos de KBr y KCl presentan una fuerte densidad de defectos indicando que éstos pueden contener vacancias o intersticiales. Estos dos tipos de defectos pueden diferenciarse determinando la densidad de centros de color que depende, en gran parte, de la concentración de vacancias. En esa investigación se midió la absorción de la banda F con la dosis de radiación, y se observó que ésta

era inferior en KCl, superior en KBr e intermedia en composiciones mixtas, por lo que el número de vacancias en cristales mixtos no se incrementaba sustancialmente.

Por otro lado, se han realizado estudios de las bandas de emisión de cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Eu}^{2+}$  por medio de las técnicas de termoluminiscencia (TL) y catodoluminiscencia (CL) (Yang, B., *et al*, 1994). Las medidas de TL se hicieron irradiando las muestras con rayos X de 200 Gy a 18 K, en el rango de temperaturas de 18-290 K y las medidas de CL durante el enfriamiento de 300 a 40 K. El análisis se hizo en las composiciones KCl:KBr (3:7), KCl:KBr (4:6) y KCl:KBr (7:3) y la explicación de la presencia de las bandas de emisión, se aplican en términos generales a todas ellas. Las bandas de emisión se observan centradas principalmente en las regiones de 400 a 650 nm y violeta-azul (ver figura 2.6). En el primer caso, la presencia de dos bandas en esa región se puede asociar a la emisión  $\pi$  del excitón auto-atrapado no perturbado ( $\text{Br}_2 + e$ ) y a la emisión del centro  $a$ , ya que estas bandas existen en cristales KBr sólo que un poco recorridas en longitud de onda debido a las dimensiones de la red. El Br<sup>-</sup> actúa como una trampa de huecos más fuerte que el ion de Cl<sup>-</sup> en la mezcla de KBr-KCl debido a que la electronegatividad de Br es menor que la de Cl. En esta misma región, existe una depresión muy notable situada en 600 nm, debida a una autoabsorción de la banda F. Las bandas de emisión en el violeta y en el azul se consideran emisiones intrínsecas y están centradas en 285 nm y 425 nm correspondientes a la emisión  $\sigma$ . Aún no se ha dado una explicación definitiva de la causa de estas bandas de emisión, pero se tienen varios argumentos:

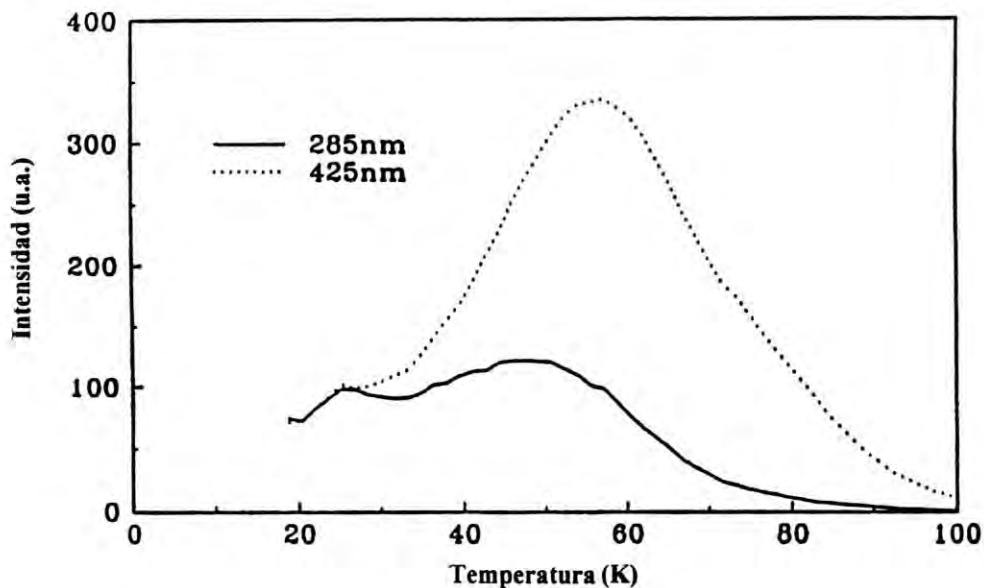
1. Recombinaciones del centro ( $\text{BrCl} + e$ ). Aunque estudios de ESR, en KCl:Br<sup>-</sup> demostraron que se tienen pocos centros de este tipo a temperaturas de 170 K, alcanzando un máximo de concentración en 220 K y las bandas de emisión violeta y azul no se observan a temperaturas por arriba de 120 K en este cristal. El análisis anterior corresponde a KCl:Br<sup>-</sup>, pudiendo



extenderse a cristales mixtos KCl:KBr con este comportamiento en alguna composición extrema.

2. La intensidad de la banda de emisión violeta en KCl:Br es proporcional al cuadrado de la concentración de Br, tal que, es posible que dos iones Br estén involucrados en el centro luminiscente.
3. Recombinación de centros de la forma  $(\text{BrClBr})^{2-}$  o  $(\text{BrClBr})^{2-}$ . Estos centros son llamados el centro  $V_K$  perturbado con el ion intersticial Cl.

Por otro lado, según datos reportados por Bénére (Bénére, et al, 1994), los coeficientes de auto y hetero-difusión atómica en halogenuros alcalinos alcanzan un máximo en un factor de 2 cerca de las composiciones mixtas, por ejemplo en  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ , con esto aumenta la difusión atómica a causa del aumento en la concentración de vacancias en la red del cristal mixto.



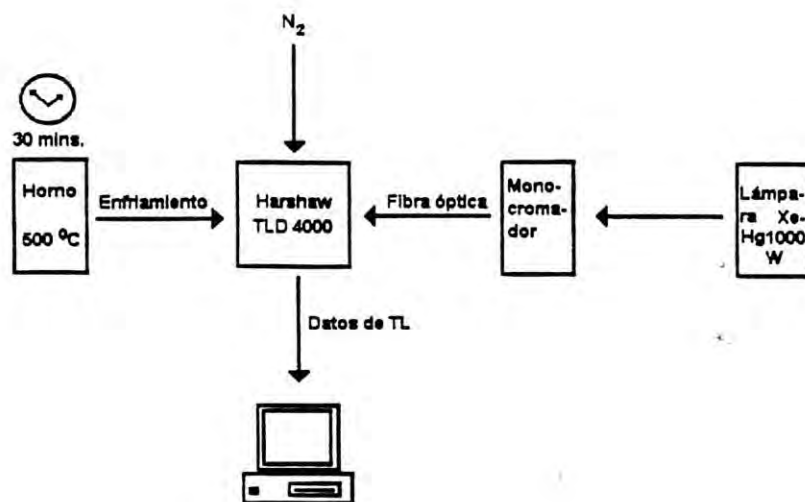
**Figura 2.6** Intensidad de TL correspondiente a las emisiones de 285 nm y 425 nm en KBr:KCl (4:6) contra temperatura. (Yang, et al, 1994).

### 3. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización dosimétrica termoluminiscente de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ bajo radiación ultravioleta

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en experimentos de termoluminiscencia de cristales mixtos  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.01, 0.15, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 0.99$ , porcentaje en peso) específicamente las curvas de excitación tridimensionales, así como también, la dosimetría termoluminiscente para cada una de las diferentes composiciones de este cristal y los espectros de TL correspondientes. Los cristales utilizados se crecieron por el método de Czochralsky bajo una atmósfera de argón controlada. El dopante fue  $\text{EuCl}_2$  reducido de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la concentración de impurezas se encuentra en el rango de 150 a 250 partes por millón. Previo a los experimentos, los cristales recibieron un tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante treinta minutos, inmediatamente después se pusieron en contacto con una placa masiva para su enfriamiento, excepto algunas composiciones que permanecieron un breve tiempo en el crisol y posteriormente se colocaron en la placa masiva.

En la detección de la TL se utilizó el equipo de medición Harshaw TLD 4000. En los experimentos en los cuales se obtienen las curvas de excitación tridimensionales, se utilizó una lámpara de alta presión Xe-Hg de 1000 W operando a 200 W, para los experimentos de dosimetría (y sus espectros de TL) se utilizó una lámpara de deuterio manejada a 0.5 A, en ambos casos alimentada por una fuente de poder regulada, auxiliado por un monocromador transmitiéndose por una fibra óptica (en el apéndice A se muestran los comportamientos de la transmisión de la luz de excitación por la fibra óptica). Todas las medidas de termoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente. En la figura 3.1 se muestra el esquema experimental.



**Figura 3.1** Diagrama experimental utilizado para medir la dosimetría termoluminiscente de cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ .

### 3.1.1 Curvas de termoluminiscencia

Las figuras 3.2 y 3.3 muestran los espectros de excitación de TL tridimensionales correspondientes a las composiciones mixtas de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  con  $x = 0.01, 0.15, 0.60, 0.99$ . Los cristales utilizados fueron de forma irregular con dimensiones de entre 4 y 5 mm con espesor de 0.5 mm, aproximadamente.

Las curvas de TL se obtuvieron siguiendo las etapas correspondientes al caso, es decir, irradiación y calentamiento. La irradiación se mantuvo durante un minuto para cada una de las longitudes de onda, esto es el rango de 200 a 300 nm, procurando evitar la exposición del cristal a cualquier otra fuente de luz. El calentamiento se realizó inmediatamente después a la



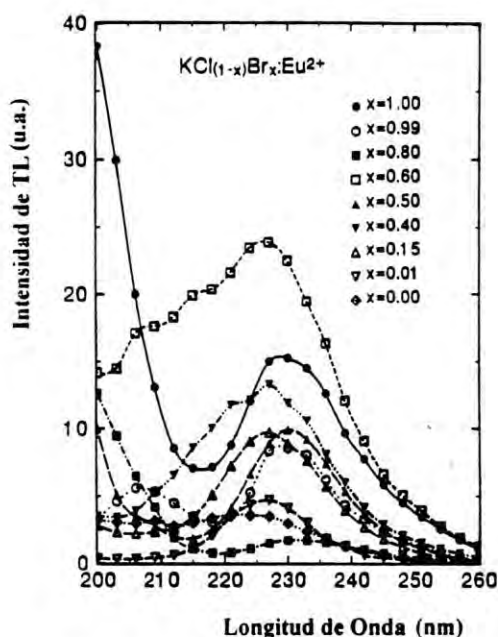
irradiación desde temperatura ambiente hasta 400 °C aproximadamente, a una razón de 5 °C s<sup>-1</sup>. Entonces, se obtiene la curva característica de TL para una longitud de onda en particular, generándose la gráfica de las figuras 3.2 y 3.3 cuando se realiza este proceso para todo el rango de longitudes de onda.

En cuanto a lo que puede observarse en las figuras mencionadas anteriormente, cada una de las composiciones muestra picos centrados en diferentes regiones, teniendo así aquellos en 325, 390 y 490 K, para KCl<sub>01</sub>Br<sub>99</sub>:Eu<sup>2+</sup>, resaltando en intensidad el pico de mayor temperatura (490 K). El pico situado a 390 K coincide con el pico en 383 K, que se muestra en cristales de KBr:Eu<sup>2+</sup> irradiado con luz de 230 nm. La TL que se genera en este pico se explica en términos de la formación de centros F en la red cristalina (Pérez-Salas, *et al*, 1996), de esta manera, podría asociarse el pico observado en 390 K en KCl<sub>01</sub>Br<sub>99</sub>:Eu<sup>2+</sup> con este defecto. La composición KCl<sub>40</sub>Br<sub>60</sub>:Eu<sup>2+</sup> muestra picos principales en un intervalo de temperatura de 320 a 450 K. Para KCl<sub>85</sub>Br<sub>15</sub>:Eu<sup>2+</sup>, se observan picos en el rango de 320 a 600 K, resaltando el pico de baja temperatura por su alta intensidad (360 K). En el cristal KCl<sub>99</sub>Br<sub>01</sub>:Eu<sup>2+</sup> los picos se presentan en el rango de bajas temperaturas 350 a 450 K, específicamente en 380 y 410 K, los cuales coinciden con los picos localizados en 381 y 413 K, entre otros, observados en muestras de KCl:Eu<sup>2+</sup> irradiados con luz de longitud de onda de 250 nm (Aceves, *et al*, 1994). Los picos de TL de bajas temperaturas en KCl:Eu<sup>2+</sup> se deben a la participación de centros F y F<sub>2</sub> en el proceso, asociando entonces la formación de estos defectos en la composición de KCl<sub>99</sub>Br<sub>01</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

En estas medidas no se corrigió la variación de la señal de TL con la del espectro de la dependencia en la longitud de onda de la intensidad de la lámpara de excitación.

El espectro de excitación de TL de las muestras de cristales mixtos se puede observar en la figura 3.4, resaltando la composición KCl<sub>40</sub>Br<sub>60</sub>:Eu<sup>2+</sup> que presenta una respuesta de TL mayor

que el resto, con excepción del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  en la región de 200 nm. Según se puede apreciar en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, se puede decir que, en términos generales, la composición  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}\text{:Eu}^{2+}$  sobresale del resto de las composiciones indicando una mayor eficiencia de TL.



**Figura 3.4.** Espectro de excitación de TL de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Eu}^{2+}$ . La TL representa la intensidad de TL total integrada producida después de irradiar por 60 s con radiación UV. (Castañeda, *et al*, 1996).

### 3.1.2 Dosimetría termoluminiscente

A partir de la figura 3.5 hasta la figura 3.14 se presenta el comportamiento de la señal de TL con el tiempo de exposición del cristal a la radiación ultravioleta para cada composición de cristal mixto KCl-KBr incluyendo los cristales simples de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . La información sobre las características de los cristales y de los datos de TL obtenidos se pueden consultar en el apéndice B. Estas mismas mediciones se presentan a través de un ajuste lineal en las figuras 3.15 y 3.16, correspondientes a tiempos de irradiación cortos y largos respectivamente. Con el propósito de medir la estabilidad de la dosimetría y establecer sus propiedades de linealidad, así

como su cinética, se procedió a establecer series de tiempo para la excitación de las muestras de diez segundos como valor mínimo, y de 80 minutos como valor máximo. El procedimiento común empleado en este trabajo fue el siguiente, se irradia el cristal con luz ultravioleta de 230 nm durante un minuto (etapa de formación de defectos), se calienta la muestra de temperatura ambiente hasta 700 K (activación del proceso de TL) a una razón de  $5\text{ }^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ , obteniendo el espectro de intensidad de TL (medición del espectro de TL emitida), de la cual se toma el valor que tiene el área bajo esta curva. Se enfría el cristal y se procede de la forma anterior, sólo que esta vez el tiempo de irradiación será mayor, incrementándolo en intervalos de 10 segundos más o menos regulares hasta llegar a irradiaciones de 80 minutos. Existe un intervalo de dos minutos al término de la irradiación al momento de iniciar el calentamiento de la muestra para generar la TL.



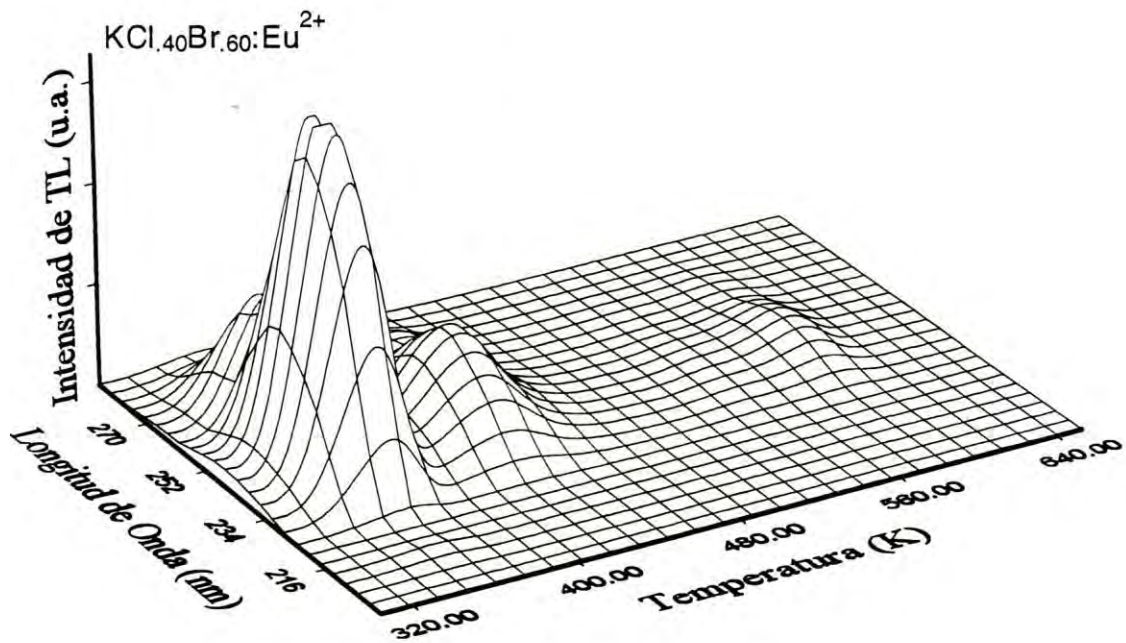
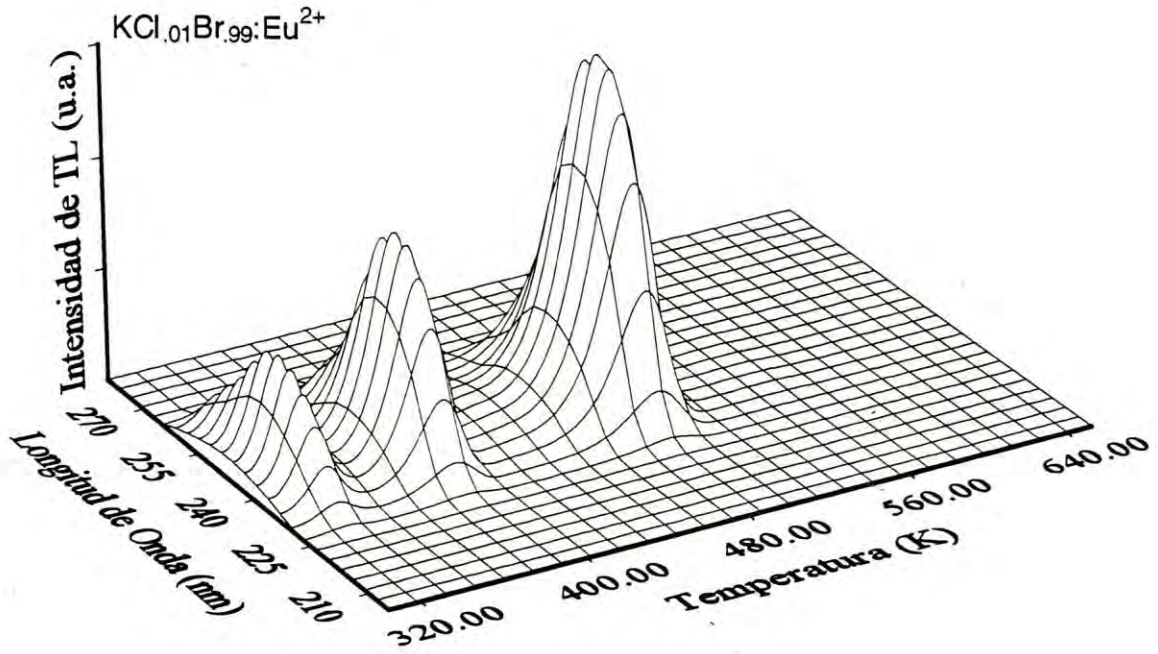
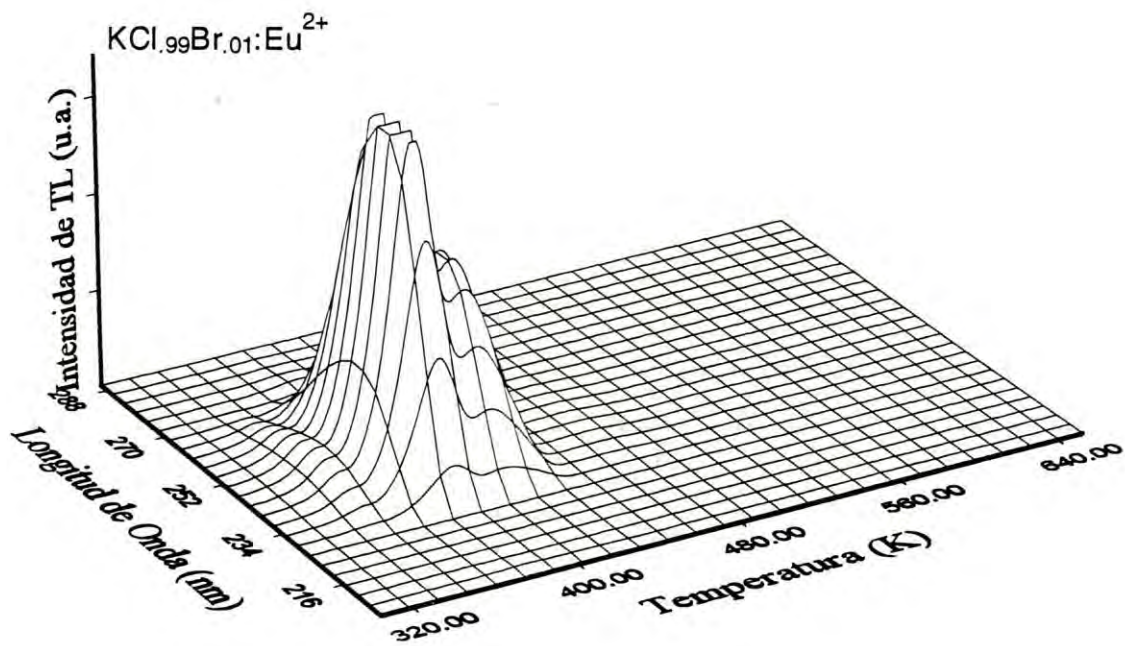
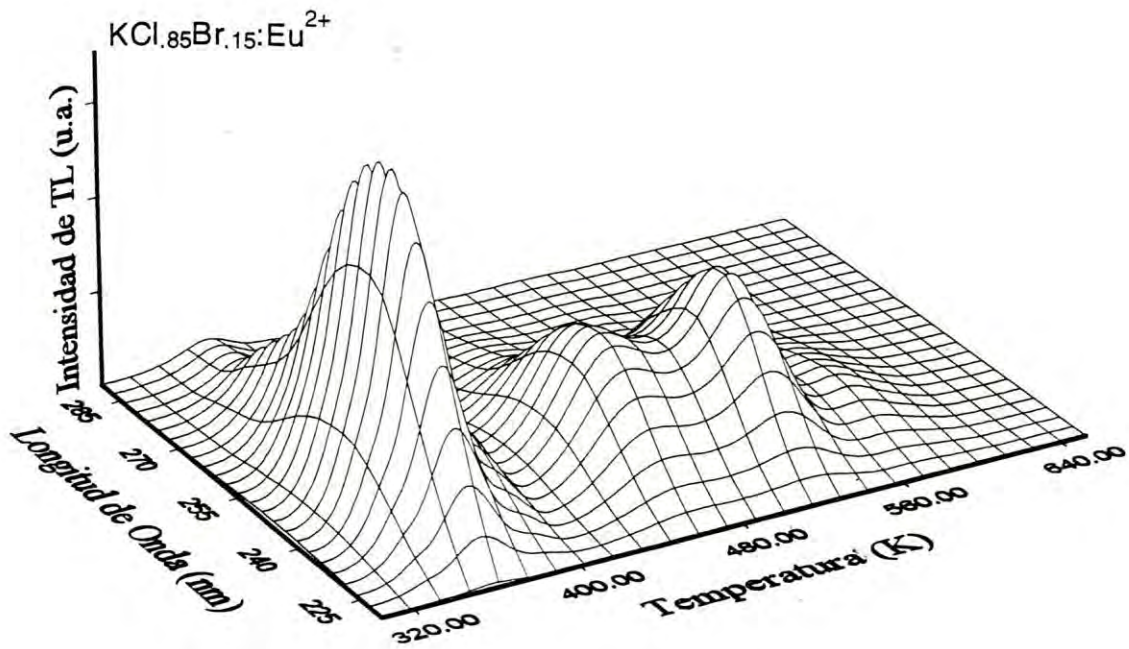


Figura 3.2. Espectros de TL para composiciones de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ . Los ejes corresponden a la longitud de onda con la que se irradia a el cristal durante un minuto, la temperatura de calentamiento, y la intensidad de TL generada.



**Figura 3.3.** Espectros de TL para composiciones de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ . Los ejes corresponden a la longitud de onda con la que se irradia a el cristal durante un minuto, la temperatura de calentamiento, y la intensidad de TL generada.



En todas las composiciones se aprecia una respuesta de TL lineal con la dosis de irradiación, (ver el apéndice B), lo que en principio se requiere en la producción de materiales dosimétricos, como se mencionó en la sección 1.5. En la composición  $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$  se puede ver que para dosis de irradiación grande la señal de TL se satura ligeramente. La composición que muestra una señal de TL mayor es la correspondiente a  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  lo que sugiere que como dosímetro sería muy eficiente. En esta lista le siguen las composiciones  $x=0.15, 0.40, 0.99$  para terminar con  $x=0.50, 0.80, 0.01$  en ese orden.

De acuerdo a las características estudiadas de los cristales mixtos dopados con europio divalente, la densidad de defectos en estos cristales considera que la presencia de vacancias no se incrementa de manera significativa en composiciones intermedias en comparación de las existentes en cristales simples de KCl y KBr. Por otro lado tenemos que, la eficiencia cuántica luminiscente de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  disminuye para las composiciones intermedias, en especial se tiene un mínimo para  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$ , comparada con la eficiencia cuántica de las composiciones extremas, así mismo se tiene que para las composiciones intermedias se presenta un incremento en los coeficientes de difusión atómica lo que da la idea de un aumento en el número de vacancias de catión y anión, teniendo un valor máximo para  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$ . Al considerar la eficiencia cuántica de las composiciones extremas se observa que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentran en mejor disposición para lograr la emisión de luz. En composiciones intermedias debemos considerar el hecho de que existe un gran número de vacancias, en comparación con las composiciones extremas, que propician la formación de pares impureza-vacancia que disminuye la probabilidad de una emisión de luz más eficiente, por lo tanto su eficiencia cuántica luminiscente se reduce a un mínimo en el caso de  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$ , conforme va aumentando la concentración molar ya sea de KCl y KBr las vacancias van disminuyendo, y en consecuencia la



formación de impureza-vacancia. Nótese que, la asociación del incremento del número de vacancias en relación al aumento en los coeficientes de difusión atómica, es contraria a la idea de que las vacancias encontradas en cristales tanto simples como mixtos, no aumenta significativamente conforme se van dando las composiciones mixtas.

Dentro de las características termoluminiscentes resalta el hecho de que para muestras de cristales mixtos irradiados con radiación  $\beta$  con dosis de 0.4 y 0.8 mGy, las composiciones intermedias presentan un mínimo de señal de TL integrada, asociada con la baja eficiencia cuántica luminiscente mencionada anteriormente. Esto puede asociarse con la producción de los defectos que generan la TL, en estos cristales y bajo esta radiación. Probablemente la concentración de vacancias está vinculada con estos defectos, y al no tenerlas en un nivel elevado, la emisión de luz se reduce para composiciones intermedias, es decir, si se tiene una eficiencia cuántica luminiscente mínima para  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$ , la señal de TL total integrada es mínima en esta misma composición.

En nuestros resultados encontramos al cristal de  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  como la muestra que presenta la máxima señal de TL integrada, ya sea en los espectros de excitación como en la dosimetría cuando se irradia con luz de longitud de onda de 230 nm, en comparación con el resto de las composiciones mixtas intermedias y extremas, contrario a lo que se observa en estos mismos cristales solo que irradiados con radiación  $\beta$ . Esto puede explicarse bajo la hipótesis de que los defectos involucrados en la producción de TL en cristales mixtos excitados con radiación ultravioleta, son de naturaleza diferente a aquellos producidos bajo radiación  $\beta$ . En este sentido, la concentración de vacancias es significativamente mayor en los cristales mixtos que en los puros, lo que en consecuencia, genera que el número de trampas aumente en el cristal y así

mismo, se incrementa la probabilidad de las recombinaciones de los portadores de carga haciendo más eficiente el proceso termoluminiscente.

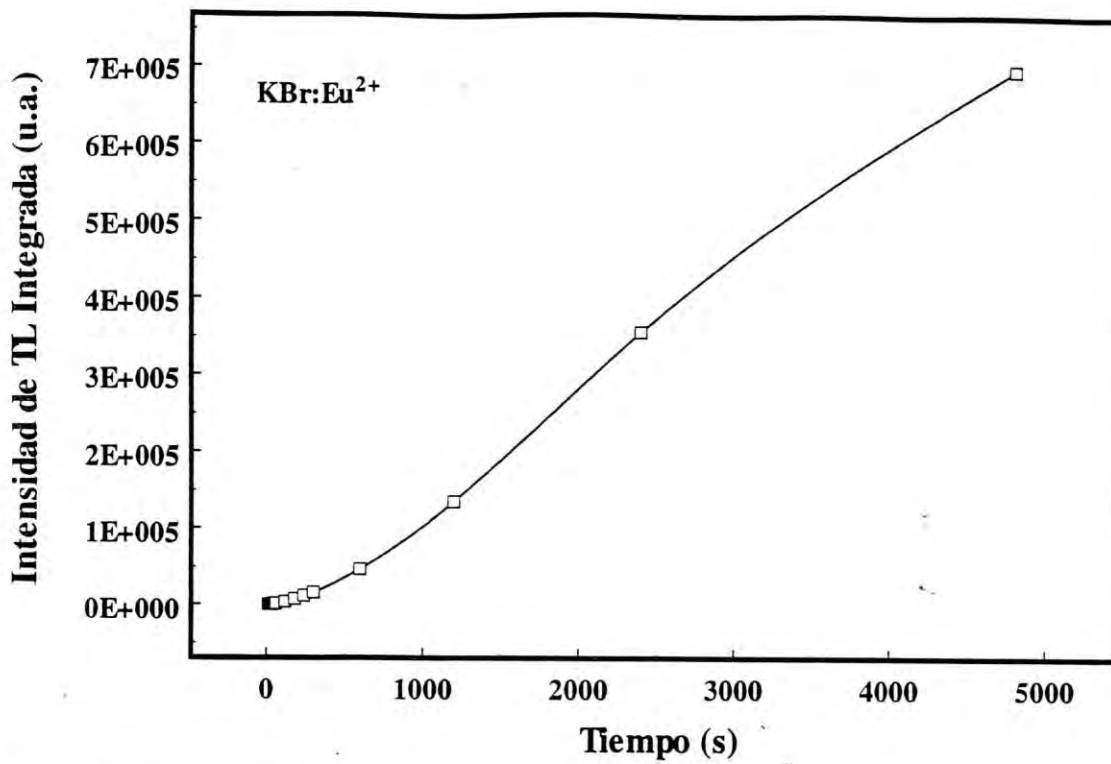


Figura 3.5. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm correspondiente a KBr:Eu<sup>2+</sup>

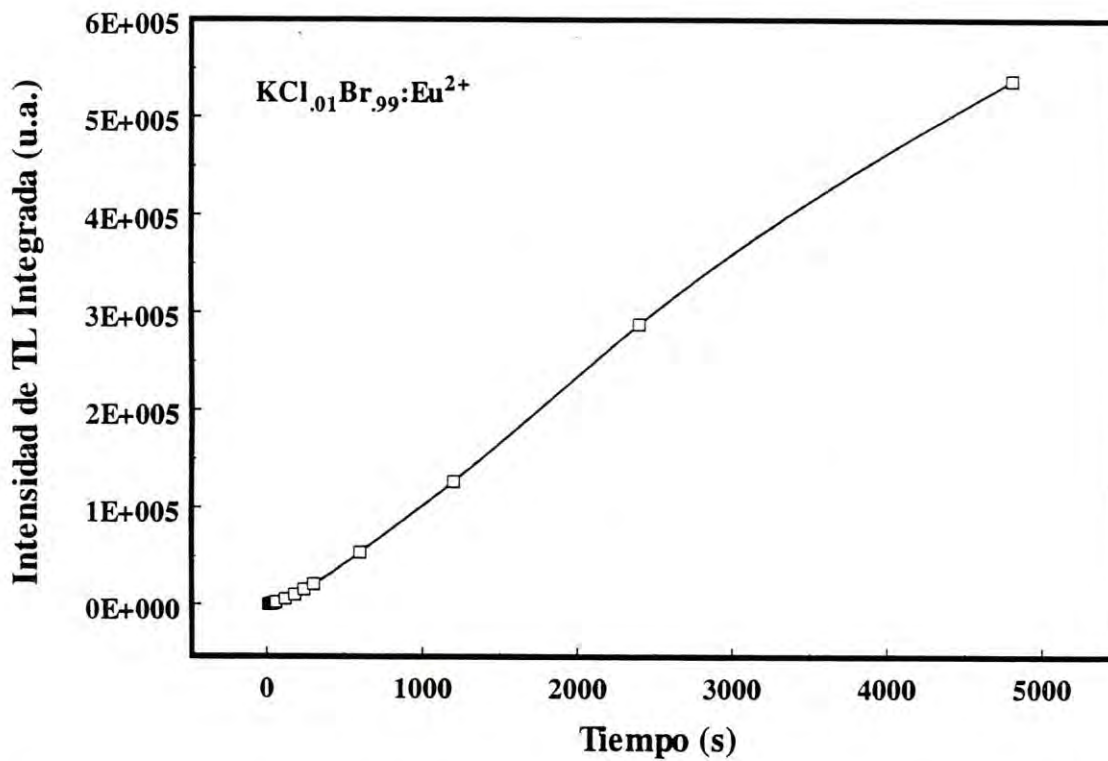


Figura 3.6. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm correspondiente a KCl<sub>0.01</sub>Br<sub>0.99</sub>:Eu<sup>2+</sup>



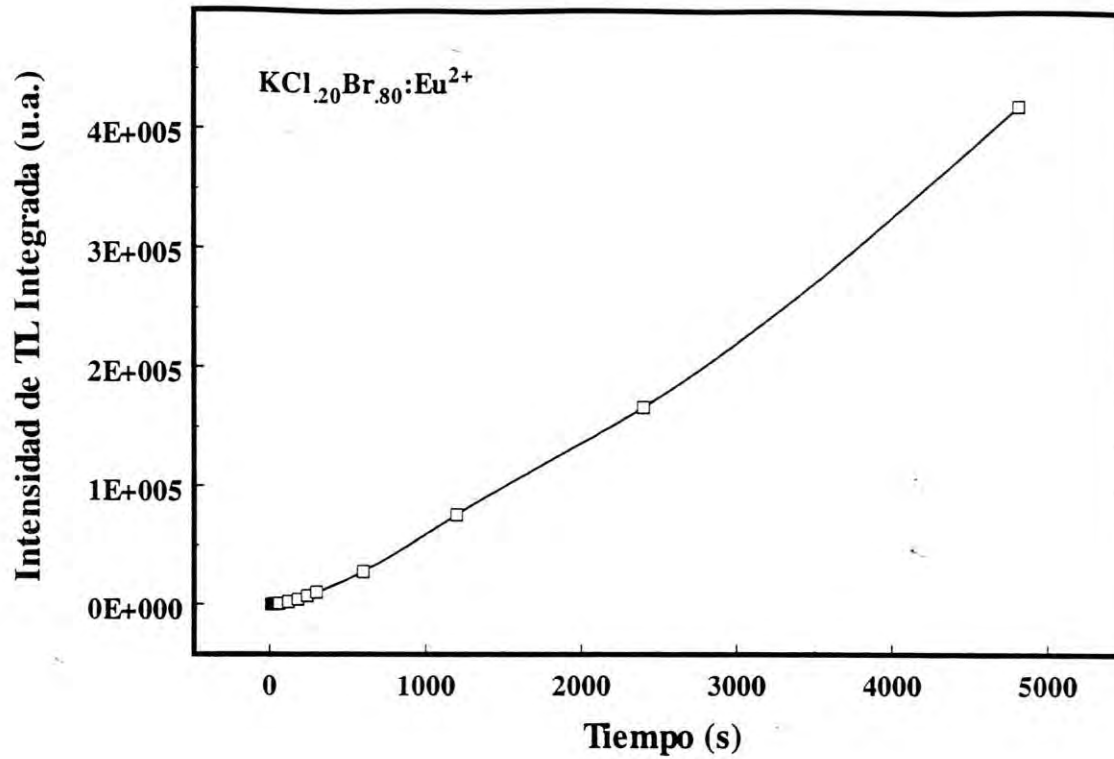


Figura 3.7. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para KCl<sub>0.20</sub>KBr<sub>0.80</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

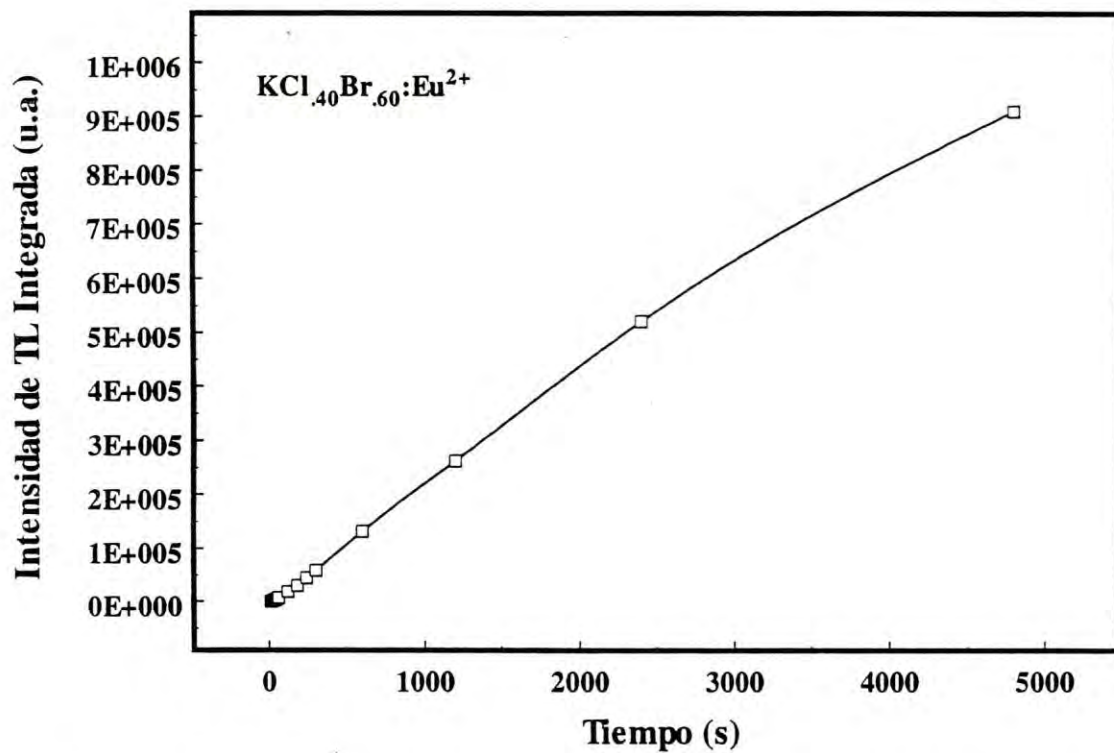


Figura 3.8. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para KCl<sub>0.40</sub>KBr<sub>0.60</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

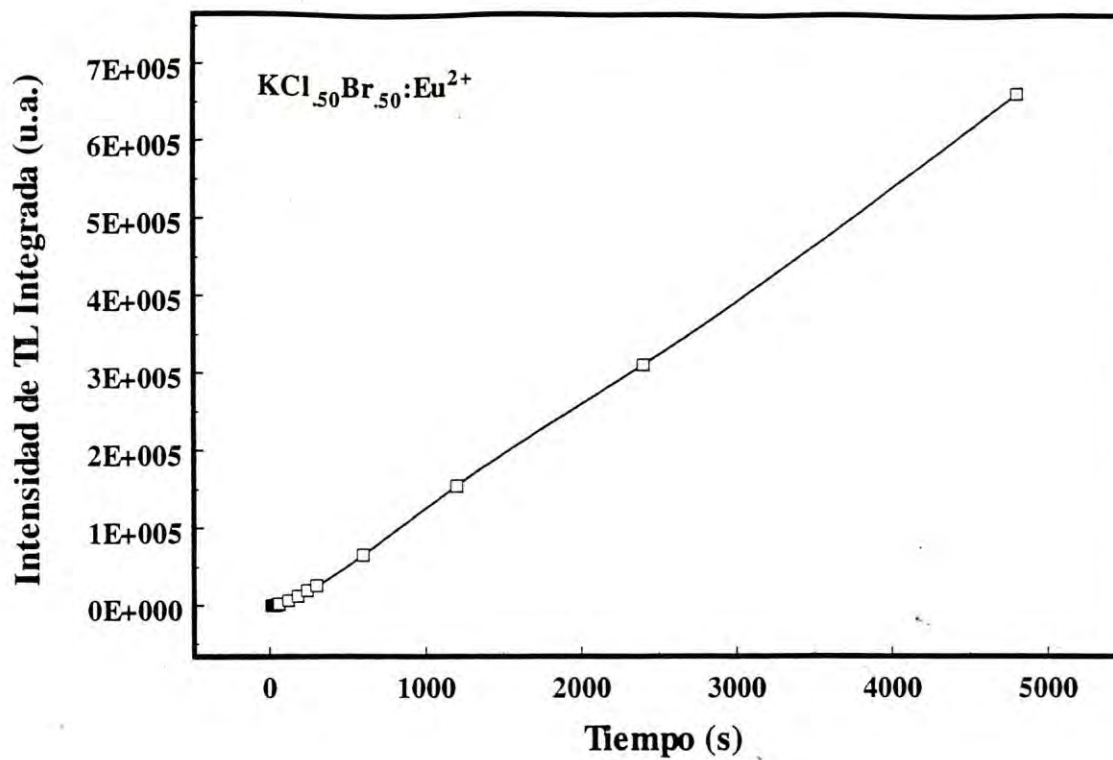


Figura 3.9. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para  $\text{KCl}_{.50}\text{KBr}_{.50}:\text{Eu}^{2+}$ .

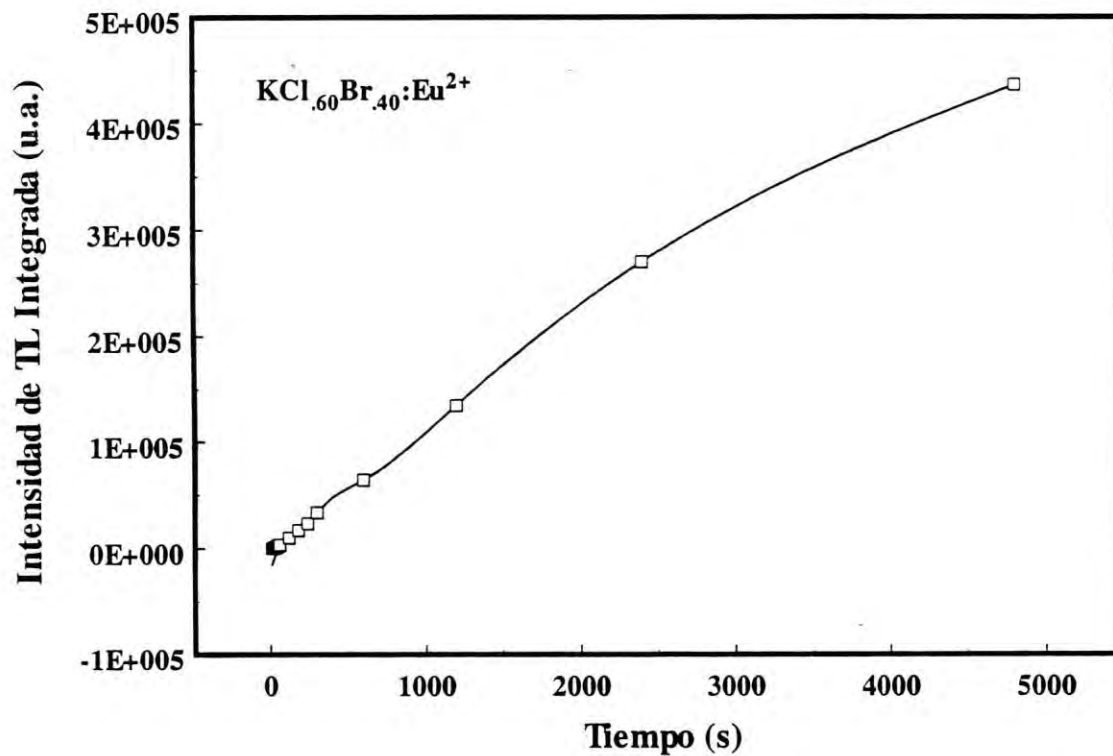


Figura 3.10. Respuesta de la señal de TL, a la dosis de irradiación de 230 nm para  $\text{KCl}_{.60}\text{KBr}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$ .

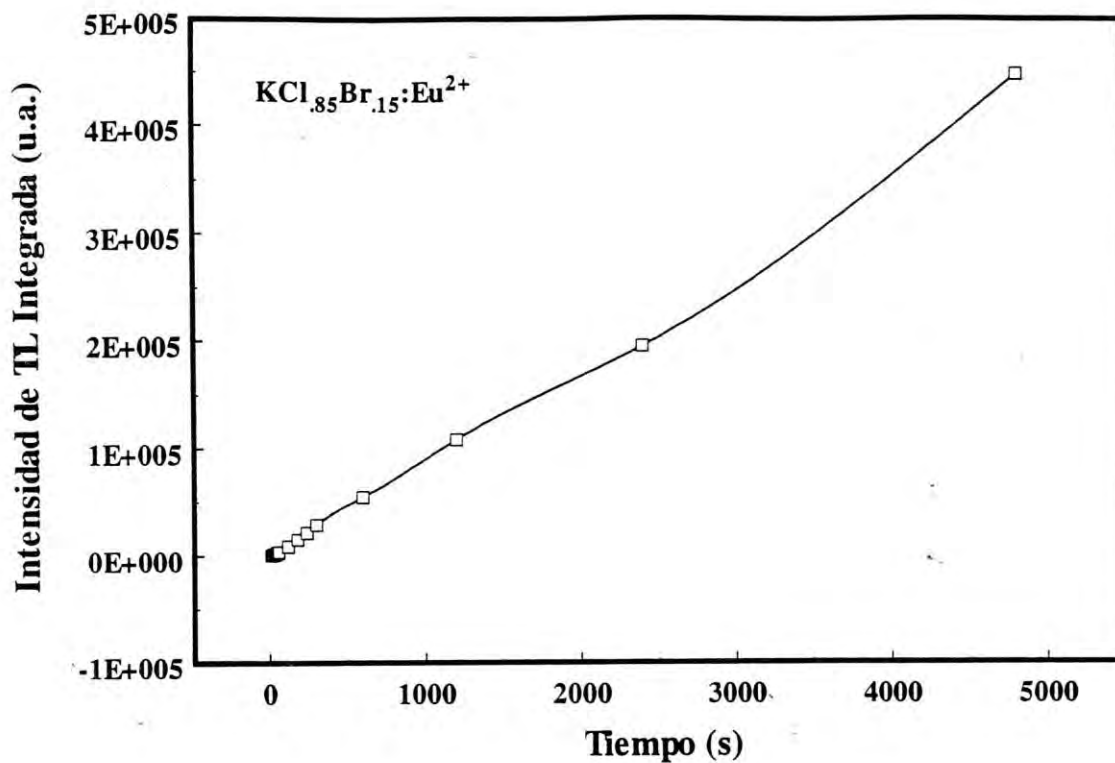


Figura 3.11. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para KCl<sub>0.85</sub>KBr<sub>0.15</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

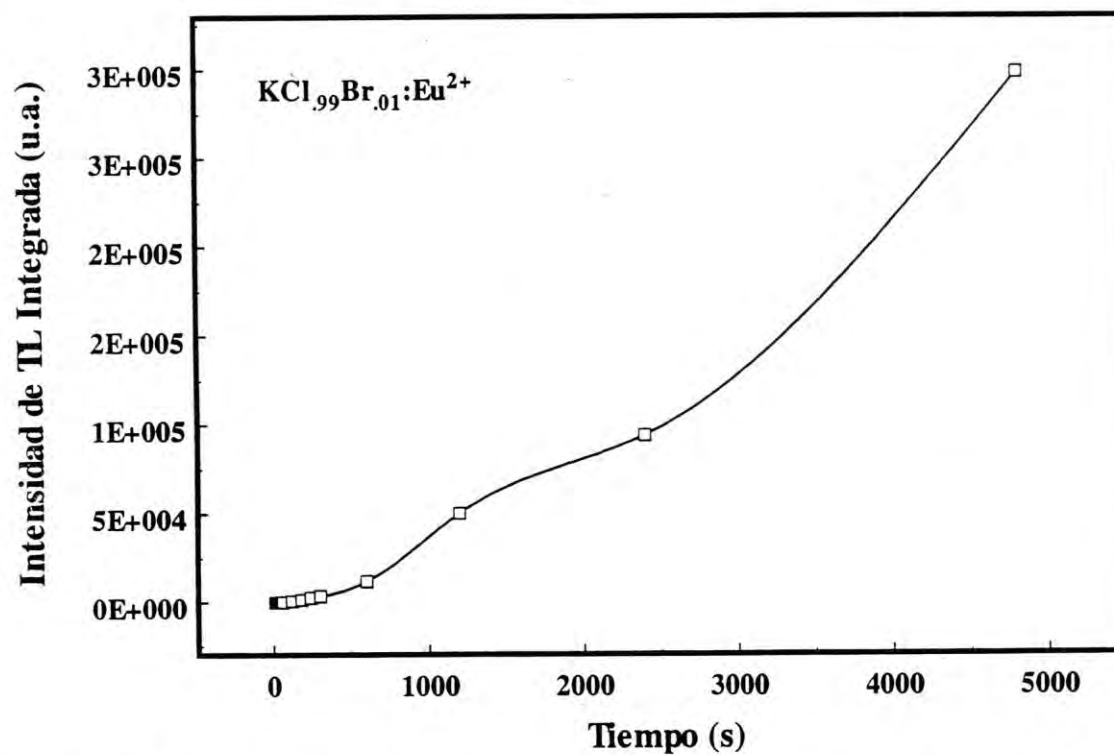


Figura 3.12. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para KCl<sub>0.99</sub>KBr<sub>0.01</sub>:Eu<sup>2+</sup>.



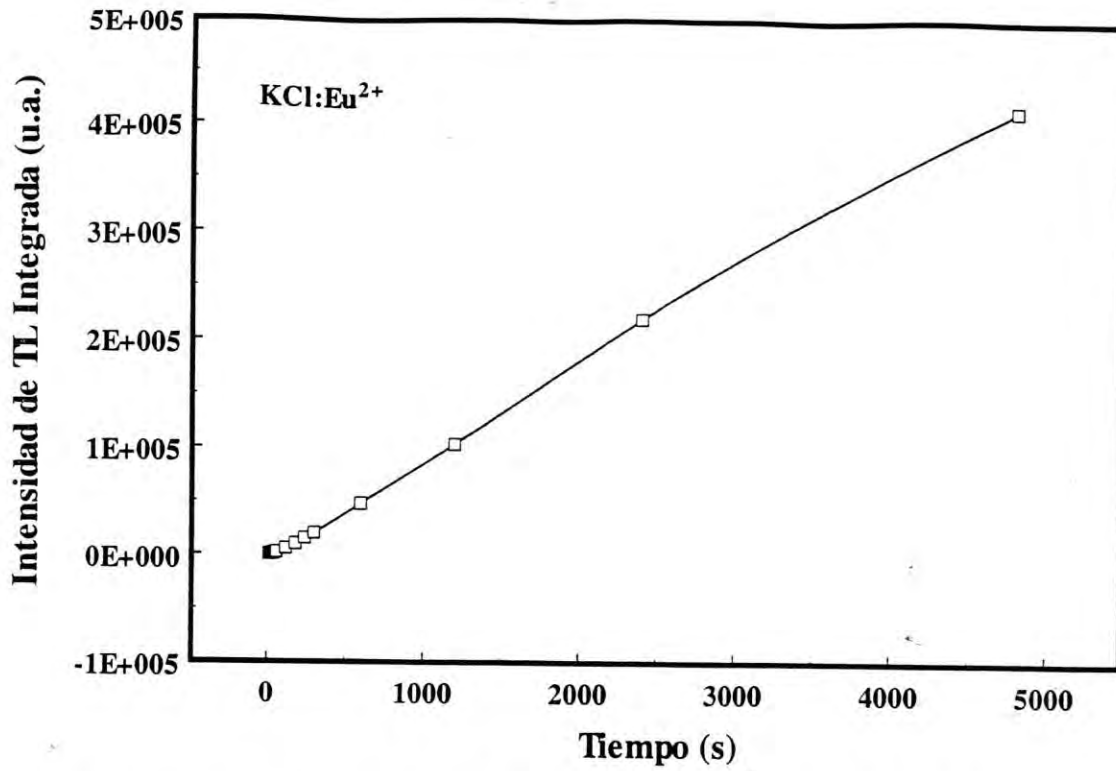


Figura 3.13. Respuesta de la señal de TL a la dosis de irradiación de 230 nm para KCl:Eu<sup>2+</sup>.

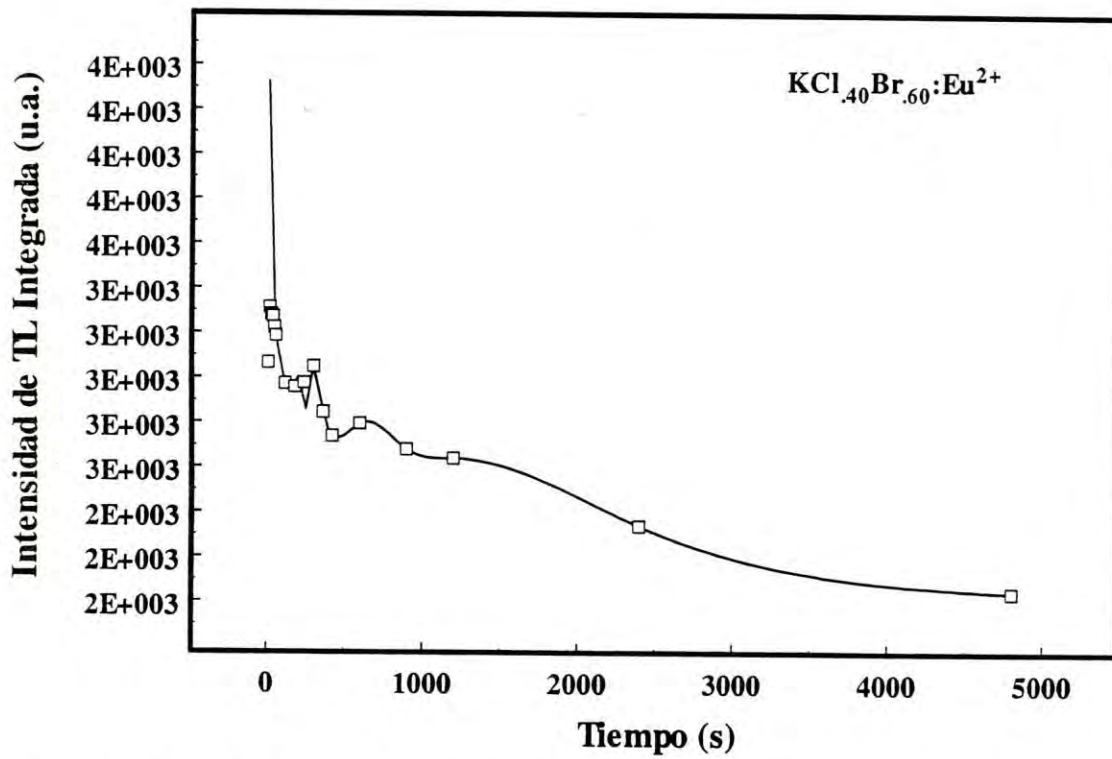


Figura 3.14. Fading longitud de onda de excitación de 230 nm para KCl<sub>0.40</sub>KBr<sub>0.60</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

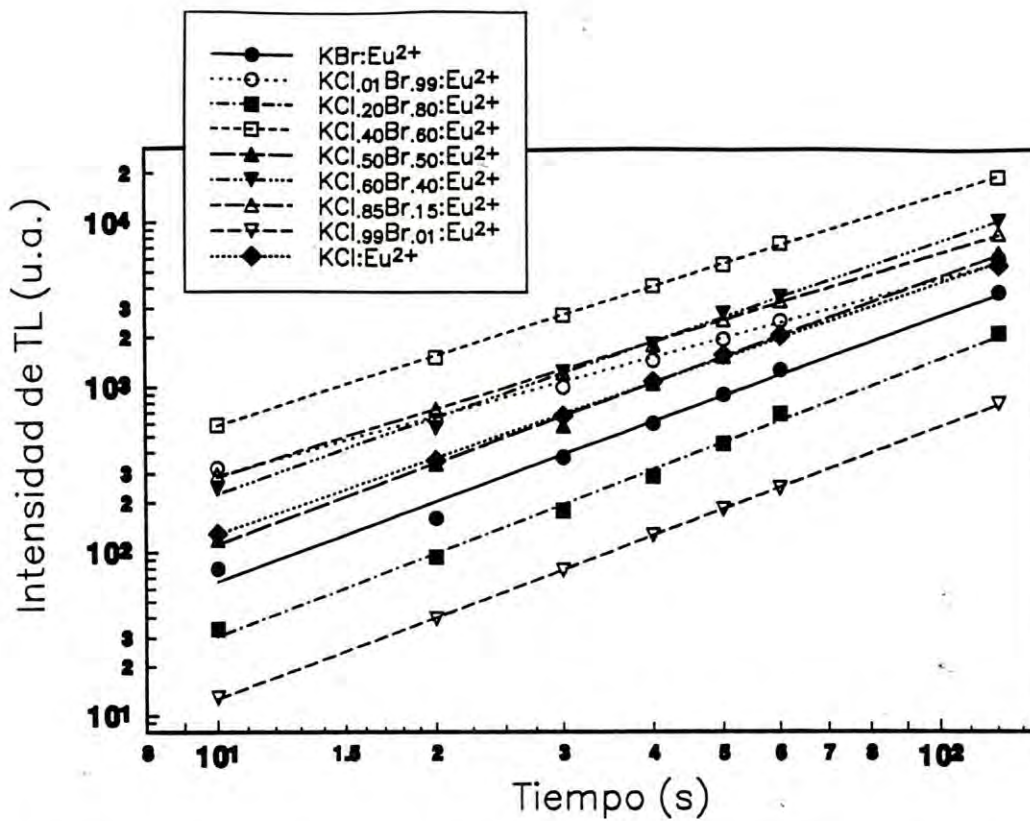


Figura 3.15. Dosimetría para tiempos de radiación UV de 10 hasta 120 segundos para  $KCl_{1-x}KBr_x:Eu^{2+}$ .

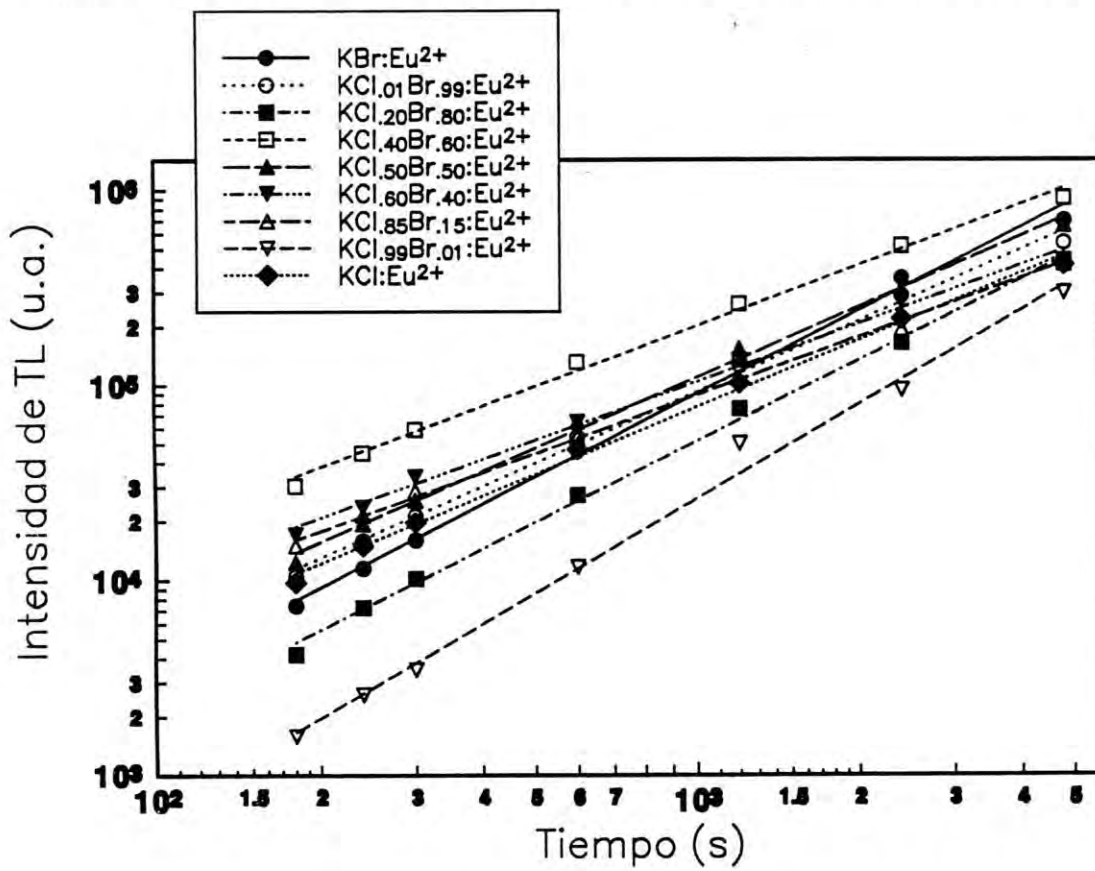


Figura 3.16. Dosimetría para tiempos de radiación UV de 120 hasta 4800 segundos para  $KCl_{1-x}KBr_x:Eu^{2+}$ .

### 3.2 Caracterización dosimétrica de TL en $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ bajo radiación $\beta$

Similarmente al estudio dosimétrico realizado en la sección 3.1, los cristales mixtos de KCl-KBr se someten al análisis termoluminiscente sólo que son expuestos a radiación ionizante. Además de las características de TL correspondientes a las composiciones de este cristal ( $x=0.01, 0.15, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 0.99$ , porcentaje en peso) se presenta el comportamiento dosimétrico y el fading. Las especificaciones de los cristales utilizados son afines a las descritas en la sección 3.1.1, el tratamiento térmico empleado consiste en mantener las muestras a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, enfriándolos inmediatamente.

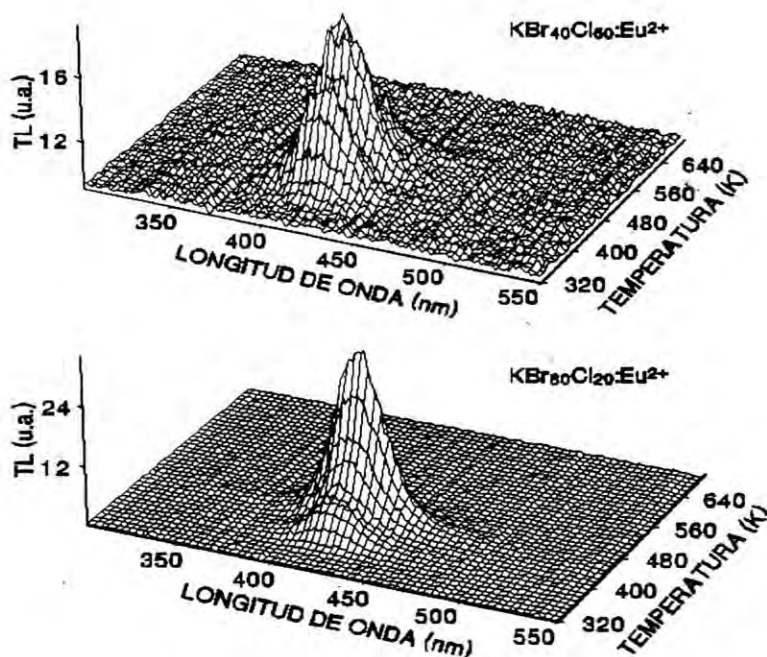
La irradiación  $\beta$  proviene de un irradiador Harshaw modelo 2000 D con una fuente de  $^{90}\text{Sr}$ . Las medidas de TL se realizaron con el sistema Harshaw 2000 C TLD utilizando una razón de calentamiento de  $5\text{ Ks}^{-1}$ . La luz de TL emitida se transmite a través de una fibra óptica a la entrada de un espectrógrafo modelo CP-140 Jobin Yvon. La luz del espectro en la salida del espectrógrafo se detecta con un sistema de arreglo de diodos Princeton Instrument modelo RY7000 S/RB, proporcionando un registro tridimensional de la intensidad de TL como una función de la temperatura y de la longitud de onda de emisión.

#### 3.2.1 Espectros de emisión de TL

La figura 3.17 muestra los espectros de emisión de TL a temperatura ambiente de las composiciones  $\text{KCl}_{.20}\text{Br}_{.80}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl}_{.60}\text{Br}_{.40}:\text{Eu}^{2+}$  bajo radiación  $\beta$ . La dosis proporcionada a las muestras es de  $1.0\text{ mGy}$ . En estos espectros se observan bandas de emisión centradas en  $420\text{ nm}$ . La presencia de esta banda se explica en base a la emisión del europio divalente presente en el



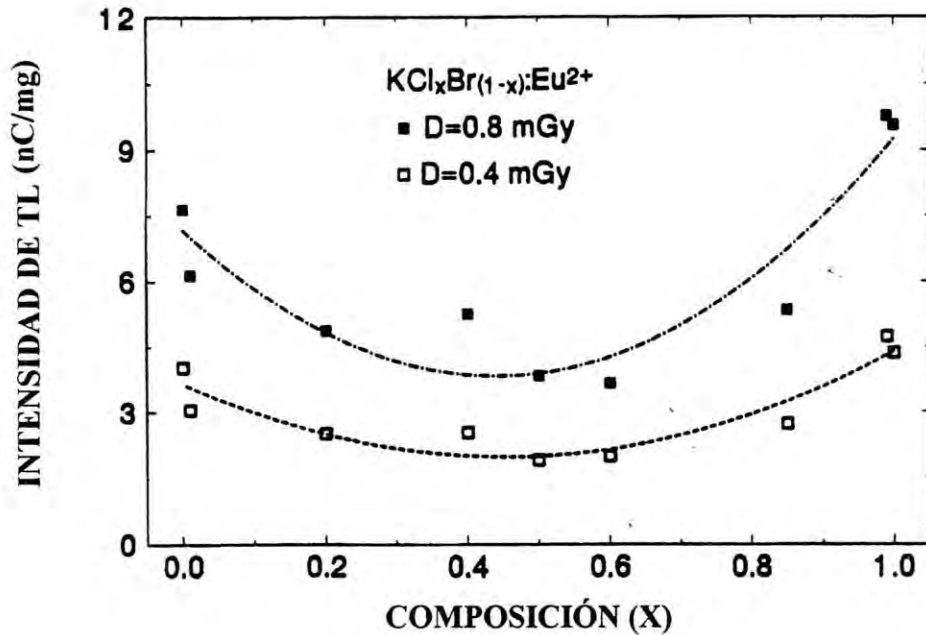
crystal, ya que éste posee la banda de emisión localizada precisamente en 427 nm. La emisión del europio divalente se debe a la transición de los estados  $4f^6 5d(t_{2g}) - 4f^7(^8S_{7/2})$ .



**Figura 3.17.** Curva de TL de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  expuesto a radiación  $\beta$  a temperatura ambiente. La dosis de exposición corresponde a 1.0 mGy. (Barboza-Flores, *et al*, 1998).

Por otro lado, si comparamos la señal de TL de las composiciones  $\text{KCl}_{60}\text{Br}_{40}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl}_{20}\text{Br}_{80}:\text{Eu}^{2+}$ , se observa que esta última es mayor, de hecho, al graficar este comportamiento de la señal de TL total integrada con las diferentes composiciones, se tiene que existe un mínimo para las mezclas intermedias, en irradiaciones de 0.4 y 0.8 mGy, que puede asociarse con la baja eficiencia cuántica que muestran estas composiciones (como se verá en la sección 3.3) en

comparación con las composiciones puras, como se observa en la figura 3.18. Este mínimo de TL integrada no se observa en las composiciones irradiadas con luz ultravioleta.

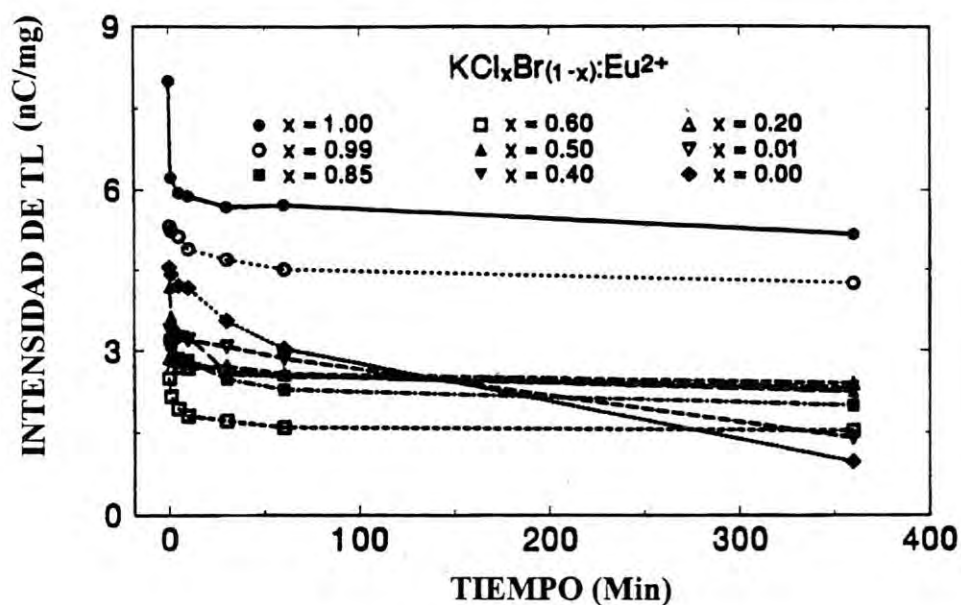


**Figura 3.18.** Termoluminiscencia de cristales mixtos de KCl-KBr dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  en función de la composición del cristal expuestos a radiación  $\beta$  a temperatura ambiente. El eje de las ordenadas considera la relación entre la medida de TL y el peso de la muestra. (Barboza-Flores, *et al*, 1998).

### 3.2.2 Dosimetría termoluminiscente

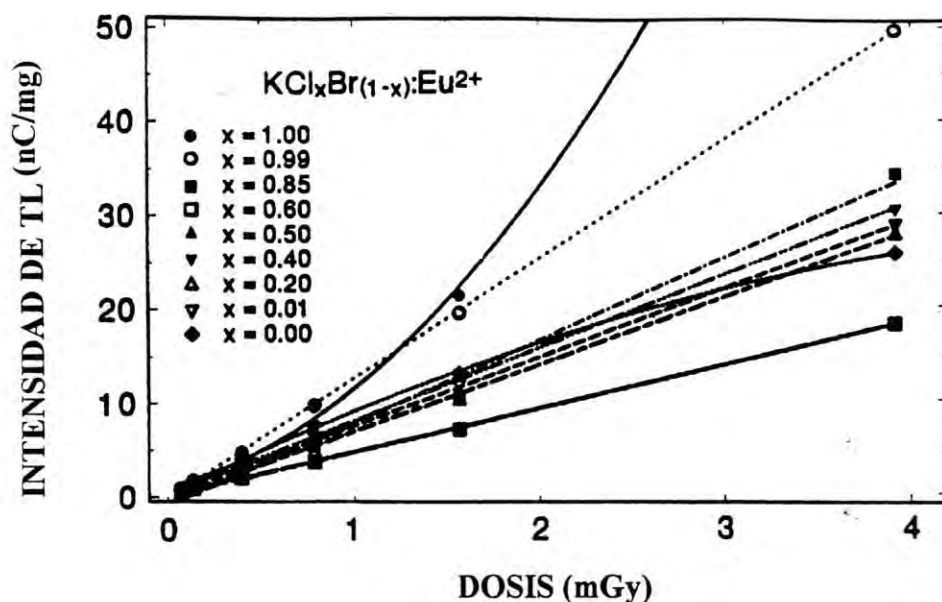
Respecto a dosimetría termoluminiscente de radiación  $\beta$ , en lo relativo al fading, se observa que la señal decae en los primeros 20 segundos para la mayoría de las composiciones (ver figura 3.19). Resalta el hecho de que, las composiciones puras correspondientes a  $x=0$  y  $x=1$ , sobresalen en cuanto a señal de TL se refiere, junto con la composición  $\text{KCl}_{.99}\text{Br}_{.01}:\text{Eu}^{2+}$ , que su señal de TL es aún mayor que la de  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ , esto se explica considerando que los iones de Br<sup>-</sup> actúan en esta composición como trampas de portadores de carga más fuertes que los iones de Cl<sup>-</sup>.

en la solución mixta cristalina de KCl-KBr. En cuanto al comportamiento de la señal de TL total integrada con la dosis de radiación, se tiene que en la mayoría de sus componentes es lineal para dosis de 1.5 mGy, para dosis mayores el comportamiento no es lineal únicamente para componentes extremas o puras, como se puede ver en la figura 3.20.



**Figura 3.19.** Comportamiento del fading de cristales mixtos de KCl-KBr dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  expuestos a radiación  $\beta$  a temperatura ambiente. La dosis es de 1.0 mGy. El eje de las ordenadas considera la relación entre la medida de TL y el peso de la muestra. (Barboza-Flores, *et al*, 1998).



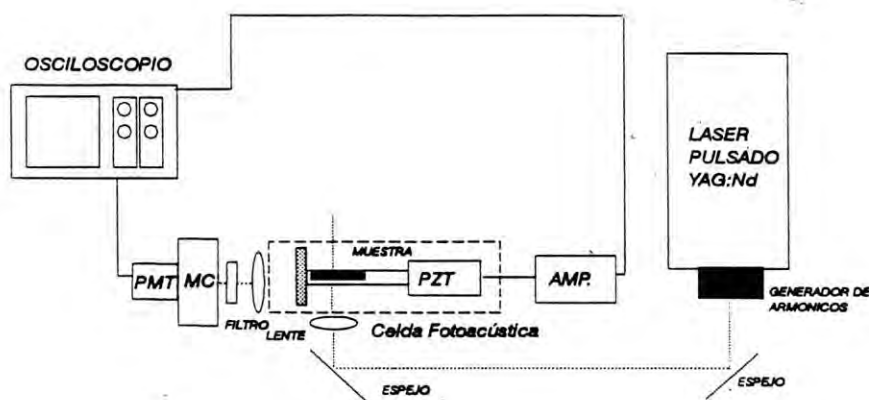


**Figura 3.20.** Dosimetría de cristales mixtos de KCl-KBr dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  como una función de la dosis de irradiación  $\beta$ . El eje de las ordenadas considera la relación entre la medida de TL y el peso de la muestra. (Barboza-Flores, *et al*, 1998).

### 3.3 Eficiencia cuántica luminiscente

Otra característica luminiscente que se ha estudiado en los cristales puros y mixtos de KCl y KBr dopados con europio es la eficiencia cuántica. La eficiencia cuántica es la relación que existe entre la energía de excitación y la emisión de luz de un material. En este caso, se presenta un análisis de la eficiencia cuántica de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales mixtos de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ . La eficiencia cuántica se mide en términos de señales fotoacústicas y fotoluminiscentes.

El láser de YAG:Nd se utiliza para excitar con el tercer ( $3\omega$ ) y cuarto armónico ( $4\omega$ ) al ión  $\text{Eu}^{2+}$  de su estado base  $^8\text{S}_{7/2}$  ( $4f^7$ ) a los estados excitados  $t_{2g}$  y  $e_g$  de la configuración  $4f^6 5d$  respectivamente. Según el diagrama de energías del ión  $\text{Eu}^{2+}$  se tienen contribuciones de emisiones radiativa y radiativa. Por un lado, las primeras se manifiestan térmicamente y se detectan en señales fotoacústicas, las últimas se captan como señales fotoluminiscentes.



**Figura 3.21.** Diagrama experimental utilizado para medir las señales fotoacústicas y fotoluminiscentes de cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ . (Muñoz, J.A., *et al*, 1998).

En el diagrama experimental de la figura 3.21 se observa el dispositivo utilizado para medir las señales mencionadas anteriormente. La luz de excitación se transmite a través de un arreglo óptico, cuya longitud de onda es de 266 nm (ó 355 nm según el nivel de energía al que se desee excitar), que incide en la muestra colocada en la celda fotoacústica. Como respuesta a la excitación se tienen dos tipos de emisiones, la radiativa y no radiativa, la primera se detecta en el fotomultiplicador y finalmente en el osciloscopio. La emisión no radiativa se detecta de manera acústica por medio de un piezoeléctrico y un amplificador que dirige la señal al osciloscopio.

Para obtener la eficiencia cuántica del material deben considerarse los dos tipos de señales, las cuales se originan de acuerdo al diagrama de energías que muestra la figura 3.22. La señal fotoacústica está en términos de las emisiones  $q_i$  de la siguiente manera:

$$PAS(\omega_L) = K_P [q_1 + (1 - \Phi)q_2 + q_3\Phi]N_a(\omega_L) \quad 3.1$$

y la señal fotoluminiscente:

$$LUM(\omega_L) = K_L \Phi N_a(\omega_L) \quad 3.2$$

$N_a$  es el número de fotones absorbidos,  $K_L$ ,  $K_P$ , son constantes y  $\Phi$  es la eficiencia cuántica luminiscente. Para el caso de la excitación correspondiente a  $\omega_H$  las señales  $PAS$  y  $LUM$  son similares a las anteriores. Relacionando las expresiones anteriores tenemos:

$$PAS(\omega_L, \omega_H) = \left(\frac{K_P}{K_L}\right) \frac{E_{L(H)} - E_{emi}\Phi}{\Phi} LUM(\omega_L, \omega_H) \quad 3.3$$

donde  $\left(\frac{K_P}{K_L}\right)$  es una constante relacionada con la respuesta instrumental de la detección fotoacústica y fotoluminiscente, que finalmente desaparece al momento de calcular la eficiencia cuántica. Comparando las pendientes de  $PAS$  contra  $LUM$  se tiene que:

$$\Lambda = \left( \frac{\partial PAS(\omega_H) / \partial LUM(\omega_H)}{\partial PAS(\omega_L) / \partial LUM(\omega_L)} \right) \quad 3.4$$

y la medida de la eficiencia cuántica de los iones de  $Eu^{2+}$  es explícitamente:

$$\Phi = \frac{\omega_L}{\omega_{emi}} \frac{\Lambda - \left(\frac{\omega_H}{\omega_L}\right)}{\Lambda - 1} \quad 3.5$$

En la figura 3.23 se muestra la relación lineal existente entre las señales fotoacústica y fotoluminiscente. En la gráfica se presenta el comportamiento de las muestras de  $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$  para las composiciones  $x = 1, 0.6$  y  $0$ . Se puede observar que las pendientes de las rectas son



mayores en el caso de excitar al material con luz de longitud de onda correspondiente a 266 nm en comparación con aquella excitación de longitud de onda de 355 nm. En el primer caso, es notable que la pendiente de la composición correspondiente a  $x = 0.6$  es menor al del resto, por lo que se tiene que la eficiencia cuántica de esta composición es menor al de las otras presentadas.

En el caso de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales mixtos de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ , se ha observado una eficiencia cuántica alrededor del 100 % para composiciones extremas y considerablemente menor en composiciones intermedias como se puede ver en la figura 3.24. La línea en esta figura corresponde a un ajuste de mínimos cuadrados, suponiendo una dependencia gaussiana en la composición.

Es posible considerar el efecto de la mezcla de composiciones en la estructura del cristal, para explicar la disminución de la eficiencia cuántica de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . En composiciones intermedias los coeficientes de difusión atómica (auto y hetero-difusión) se observa un incremento, lo cual se atribuye a un aumento en las vacancias de catión y anión contenidas en el cristal, presentando un máximo en composiciones con  $x=0.60$ .

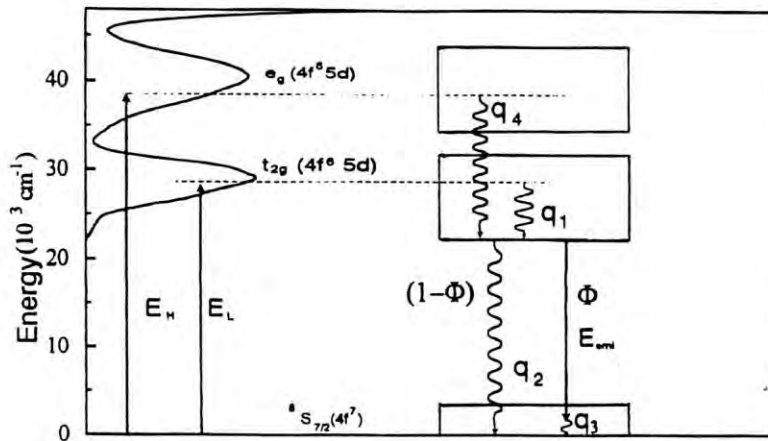


Figura 3.22. Bandas de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos y diagrama de energía indicando las diferentes contribuciones ( $q_i$ ) a la señal fotoacústica. (Muñoz, J.A., *et al*, 1998).

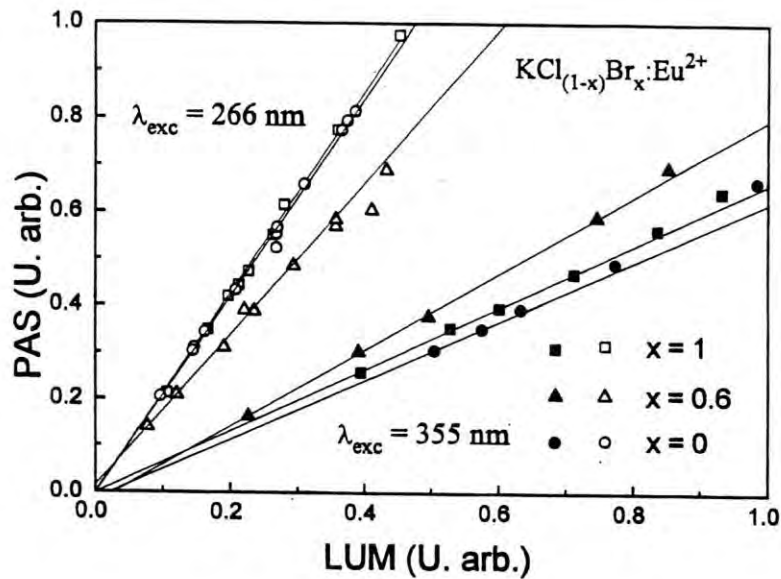
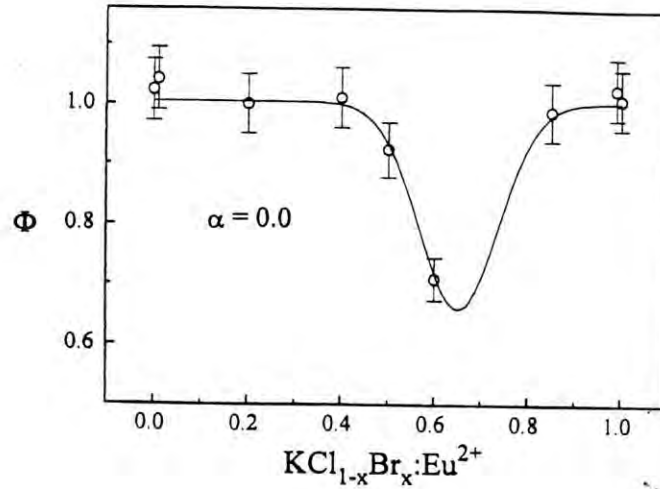


Figura 3.23. Comparación de la señales fotoacústica (PAS) y luminiscente (LUM) de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$  para diferentes composiciones excitando con 355 nm (símbolos llenos) y 266 nm (símbolos vacíos). (Muñoz, *et al*, 1998).



**Figura 3.24.** Eficiencia cuántica luminiscente de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$  para diferentes composiciones. (Muñoz, *et al*, 1998).

Para explicar el hecho de que la eficiencia cuántica del  $\text{Eu}^{2+}$  en el cristal mixto de KCl-KBr disminuye en composiciones intermedias comparada con el resto de ellas, se debe considerar que para éstas aumenta el coeficiente de difusión atómica por lo que se incrementa así el número de vacancias en la red (Bénière, F. *et al*, 1994). En el caso de composiciones extremas del cristal mixto  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.0$  y  $x = 1$ ), la eficiencia cuántica  $\Phi = 1$  aproximadamente, y las vacancias existen en menor proporción. Cuando aumenta el número de las vacancias en la red conforme se va acercando a las composiciones intermedias entonces  $\Phi$  disminuye teniendo un mínimo en la composición  $x = 0.60$ . Esto significa que, el incremento en las vacancias en el sistema propicia que se formen pares de vacancia-impureza que evitan que la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  tome lugar.



## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos después de caracterizar selectivamente la termoluminiscencia de los cristales mixtos  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  irradiados con luz ultravioleta, en la región actínica (200-300 nm), arrojan que las muestras utilizadas:  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.01}\text{Br}_{99}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.20}\text{Br}_{80}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.40}\text{Br}_{60}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.50}\text{Br}_{50}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.60}\text{Br}_{40}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.85}\text{Br}_{15}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}_{0.99}\text{Br}_{0.01}:\text{Eu}^{2+}$ , y  $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ , presentan, en términos generales, un comportamiento lineal de las mediciones de la señal de termoluminiscencia (TL) total integrada respecto a la dosis de irradiación. De tal manera que estas características hacen a las composiciones de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  un material que puede ser utilizado como dosímetro termoluminiscente de radiación ultravioleta. Especialmente, la composición correspondiente a  $x=0.60$  que muestra un incremento mayor en la eficiencia de TL. Similarmente, estos mismos cristales bajo radiación  $\beta$  poseen propiedades termoluminiscentes que podrían sugerirlo como un nuevo material dosimétrico. En este sentido, de nuevo resalta la composición de  $\text{KCl}_{0.40}\text{Br}_{60}:\text{Eu}^{2+}$  que presenta un mínimo en la eficiencia de TL integrada. Por otro lado, la eficiencia cuántica del  $\text{Eu}^{2+}$  en los cristales de  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$  se reduce en las composiciones intermedias teniendo un mínimo en la composición correspondiente a  $x=0.60$ .

La composición correspondiente a  $\text{KCl}_{0.40}\text{Br}_{60}:\text{Eu}^{2+}$  presenta una señal de TL muy intensa con relación a el resto de las composiciones (Castañeda, *et al*, 1996), comportamiento inverso al que se observa cuando estos mismos cristales son expuestos controladamente a radiación  $\beta$  (Barboza-Flores, *et al*, 1998), ya que en este caso se observa un mínimo local para composiciones intermedias. Esto se deduce en relación a la eficiencia cuántica luminiscente de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  existentes en el cristal mixto de KCl y KBr. En estos cristales la eficiencia cuántica presenta un mínimo para las composiciones intermedias, ya que la concentración de vacancias se incrementa conforme aumenta el coeficiente de difusión atómica (Muñoz, *et al*, 1998). Al

aumentar el número de vacancias en la red cristalina, la formación de pares impureza-vacancia es más probable, evitando de esta manera, la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$ .

Respecto al máximo en la composición  $\text{KCl}_{.40}\text{Br}_{.60}:\text{Eu}^{2+}$  se ha determinado que de acuerdo a que la concentración de vacancias es mayor, la alta señal de TL puede explicarse en función de la gran población de trampas que proporcionan los sitios de recombinación de los portadores de carga.

En conclusión y de acuerdo con lo anterior, es posible suponer que la los defectos existentes en los cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  bajo radiación ultravioleta son cualitativamente diferentes a aquellos presentes en estos mismos cristales cuando se exponen a radiación  $\beta$ .

El análisis completo para la diferenciación de la naturaleza de los defectos que están involucrados en la generación de TL en cristales  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$  expuestos a radiación ionizante y no ionizante, puede sustentarse en base de las evidencias experimentales producto de este trabajo de investigación y así mismo, puede extenderse como parte de una investigación posterior a través de procedimientos de defectoscopia técnica. En este contexto, se pueden desarrollar estudios en base a la formación de los defectos presentes en cristales mixtos por medio de la técnica de TL tomando las medidas correspondientes a bajas temperaturas.

Nótese que no hay respuesta definitiva aún que explique la diferencia entre los comportamientos observados bajo radiación ultravioleta y  $\beta$ , en términos de los mecanismos de atrapamiento y los portadores de carga característico, así como los centros de recombinación involucrados.



## BIBLIOGRAFÍA

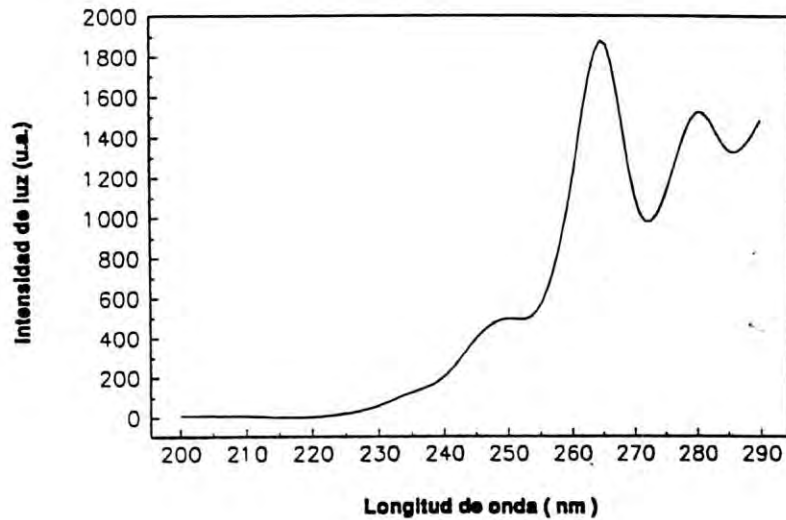
- Aceves, R., Pérez-Salas, R. and Barboza-Flores, M. *The role of F centres in the thermoluminescence of low-energy uv- and x-irradiated KCl:Eu<sup>2+</sup>*. J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994).
- Aguirre de Cárcer, I., Lifante, G., Cussó, F., Jaque, F. and Calderón, T. *Europium-doped alkali halides as a selective ultraviolet dosimeter material in the actinic region*. Appl. Phys. Lett. **58** (17). 1991.
- Agulló-López, F., Catlow, C.R.A., Townsend, P.D. *Point Defects in Materials*. Edit. Academic Press. 1988.
- Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Castañeda, B. Piters, T.M., Pérez-Salas, R., Aceves, R. Muñoz, J.A., Aguirre de Cárcer, I.  *$\beta$ -ray irradiation thermoluminescence and dosimetric characterization of KCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>:Eu<sup>2+</sup> mixed crystals*. Rad. Meas. Vol. **29**, No. 5, pp. 487-491. 1998.
- Bénière, F., Bénière, M., Hari Babu, V. and Viswanatha Reddy, K. *Self- and heterodiffusion in crystalline solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids, Vol. **55**, No. 7, pp. 595-604, 1994.
- Buenfil, A.E., and Brandan, M.E. *Dosimetric properties of europium-doped potassium bromide thermoluminescent crystals*. Health Physics, **62** (4), 341-343, 1992.
- Buenfil, A.E. Flores, A. and Brandan, M.E. *Thermoluminescent characteristics of KBr:Eu and KBr:Eu,Mg irradiated with UV light*. J. Phys. D:Appl. Phys. **30** 1399-1402 (1997).
- Castañeda, B., Aceves, R., Piters, T.M., Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Pérez-Salas, R. *Actinometric thermoluminescence response of KCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>:Eu<sup>2+</sup> mixed crystals*. Appl. Phys. Lett. **69**, 1388. (1996).
- Ching-Shen Su and Shyi-Ming Yeh. *The effect of LiF in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, ZrO<sub>2</sub>:Zn and ZrO<sub>2</sub>:Er on UV induced thermoluminescence*. Radiation Protection Dosimetry. Vol. **65**, Nos. 1-4, pp. 89-92, (1996).
- España, E., Calderón, T., Cussó, F., Jaque, F., Lifante, G., and Townsend, P. D. *Detection of ultraviolet radiation in the actinic range at the earth's surface using Eu-doped NaCl crystals*. Nucl. Tracks Radiat. Meas., Vol. **20**, No. 4, pp. 605-607, 1992.
- Horowitz, Y.S. and Yossian, D. *Computerised Glow Curve Deconvolution: Application to Thermoluminescence Dosimetry*. Vol. **60**. No.1, 1995. Radiation Protection Dosimetry, Nuclear Technology Publishing.
- Justus, B.L. and Huston A.L. *Ultraviolet dosimetry using thermoluminescence of semiconductor-doped Vycor glass*. Appl.Phys. Lett. **67** (9), 1995. 1179.



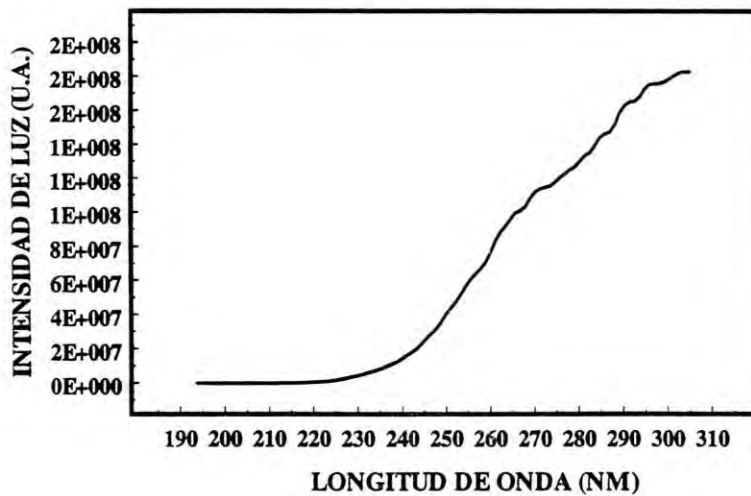
- Kristianpoller, N. and Israeli, M. *Excitonic Processes and Thermoluminescence*. Physical Review B, Vol. 2, No. 6, 1970.
- McKeever, S.W.S. *Thermoluminescence of Solids*. Primera edición. Cambridge University Press, 1985.
- Muñoz, J.A., Cussó, F., Aguirre de Cárcer, I., Jaque, F., Muñiz, J.L., Delgado, A., Castañeda, B., Barboza-Flores, M., Pérez-Salas, R., Aceves, R., Pashchenko, L.P. *Outdoor evaluation of the thermoluminescent properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals*. Appl. Phys. Lett. **70** (13) 1997. 1674.
- Muñoz, J.A., di Paolo, R., Tocho, J. O., Cussó, F., Castañeda, B., Pérez-Salas, R., Aceves, R., Barboza-Flores, M. *Luminescent quantum efficiency of Eu<sup>2+</sup> ions in mixed KCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> crystals*. J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 4113-4118.
- Oberhofer, M. and Scharmann, A. eds. *Personnel Thermoluminescence Dosimetry. Selected topics of a course on the "Techniques and Management of Personnel Thermoluminescence Dosimetry Services"*. Joint Research Centre. European Commission Radioprotection Unit. 1995.
- Pérez-Salas, R., Aceves, R., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M., Pashchenko, L.P. *Ultraviolet dosimetric properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals*. Appl. Phys. Lett. **63** (7). 1993.
- Pérez-Salas, R., Meléndrez, R., Aceves, R., Rodríguez, R., and Barboza-Flores, M. *Room-temperature effects of UV radiation in KBr:Eu<sup>2+</sup> crystals*. J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996).
- Subramaniam, B., and K.G. Bansigir. *Thermoluminescence studies in KCl-KBr mixed crystals* (1983).
- Yang, B. and Townsend, P.D. *Cathodoluminescence and thermoluminescence studies on the three STE  $\pi$  emission bands in KCl:KBr mixed crystals*. J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 301-310.

## APÉNDICE A

En esta parte se presentan los espectros de luz transmitidos a través de la fibra óptica utilizados para la irradiación de los cristales mixtos de KCl-KBr dopados con europio divalente.



**Figura 1.** Curva de transmisión de luz a través de una fibra óptica utilizada en los experimentos para la obtención de las curvas de excitación de TL tridimensionales.



**Figura 2.** Curva de transmisión de luz a través de una fibra óptica utilizada en los experimentos de dosimetría termoluminiscente de cristales mixtos dopados con europio divalente.

## APÉNDICE B

En esta parte se presentan las características de las muestras utilizadas en relación a sus medidas, peso, y el valor de las pendientes de las rectas de ajuste para cada composición, etc.

Cristal	Dimensiones (mm)	Peso (gr.)	Pendiente recta de ajuste	Razón de Calentamiento
KCl:Eu <sup>2+</sup>	4 x 4 x 1	0.02	1.33	5 C/s
KCl <sub>01</sub> Br <sub>99</sub> :Eu <sup>2+</sup>	5 x 4 x 0.5	0.02	1.26	5 C/s
KCl <sub>20</sub> Br <sub>80</sub> :Eu <sup>2+</sup>	2 x 2 x 1	0.01	1.57	5 C/s
KCl <sub>40</sub> Br <sub>60</sub> :Eu <sup>2+</sup>	3 x 3 x 1	0.02	1.21	5 C/s
KCl <sub>50</sub> Br <sub>50</sub> :Eu <sup>2+</sup>	4 x 2.5 x 1	0.02	1.45	5 C/s
KCl <sub>60</sub> Br <sub>40</sub> :Eu <sup>2+</sup>	3 x 2.5 x 1	0.01	1.24	5 C/s
KCl <sub>85</sub> Br <sub>15</sub> :Eu <sup>2+</sup>	5 x 3 x 1	0.02	1.19	5 C/s
KCl <sub>99</sub> Br <sub>01</sub> :Eu <sup>2+</sup>	3 x 2 x 1	0.02	1.65	5 C/s
KBr:Eu <sup>2+</sup>	4 x 4 x 1	0.04	1.54	5 C/s